

Chimie des solutions

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-05-15

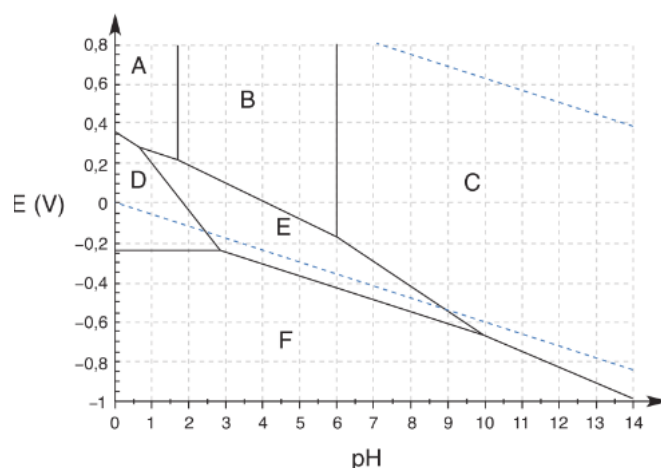
Question de cours :

L'électrode à hydrogène. Électrodes de 1er type ; 2e type et 3e type ; notion d'électrode de référence (exemple de l'électrode au calomel saturée)

Exercice 1.A : Diagramme E-pH du molybdène

Le diagramme $E - pH$ simplifié du système molybdène-eau est présenté ci-dessous. Il est limité aux espèces les plus stables : Mo(s) , $\text{Mo}^{3+}(\text{aq})$, $\text{MoO}_2(\text{s})$, $\text{MoO}_3(\text{s})$, $\text{HMoO}_4^-(\text{aq})$ et $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$. Les concentrations adoptées pour le tracé de ces diagrammes sont les suivantes :

- la concentration totale en élément molybdène dissous est égale à C_{tot} ;
- à la frontière qui sépare les domaines des deux espèces dissoutes, les concentrations en élément Mo dans chacune des espèces sont les mêmes.



- 1 Indiquer pour chacun des domaines (A, B, ..) du diagramme l'espèce chimique auquel il correspond, en précisant s'il s'agit d'un domaine de prédominance, d'existence, en justifiant brièvement les réponses.
- 2 Dédire du diagramme la valeur de la concentration de tracé C_{tot} .
- 3 Déterminer à l'aide du diagramme la constante d'acidité du couple A/B impliquant l'ion MoO_4^{2-} .
- 4 Sur le diagramme ont été portées en traits pointillés les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Rappeler les équations de ces droites en utilisant les conventions habituelles.
- 5 Quelles sont les espèces qui sont stables dans l'eau ? Quelles sont les espèces qui sont stables en présence de dioxygène ?
- 6 Que ce passe-t-il si on place du molybdène dans l'eau ? On écrira plusieurs équations bilan traduisant les phénomènes observés en fonction du pH de la solution.
- 7 Que se passe-t-il si on ajoute une base forte à une solution aqueuse désaérée d'une suspension de dioxyde de molybdène ? Écrire l'équation-bilan correspondante. *Données :*

$$E^\circ (\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}) = -0.20\text{V/ESH}$$

Exercice 2.A : Titration des ions cuivriques en solution

Principe du titrage : on se propose de cette partie de titrer les ions cuivriques Cu^{2+} présents dans une solution aqueuse à 298 K en les faisant réagir avec les ions iodures I^- d'une autre solution.

- 1 Une réaction entre les ions cuivriques Cu^{2+} et les ions iodures I^- vous paraît-elle envisageable en ne tenant compte que de réactions d'oxydoréduction, compte tenu des potentiels rédox standard ?
- 2 En fait, la réaction est compliquée par l'apparition du précipité d'iodure de cuivre (I) (iodure cuivreux) de formule CuI(s) par réaction entre l'ion cuivreux Cu^+ et l'ion iodure I^- . Écrire la demi-équation rédox mettant en jeu le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI(s)}$.
- 3 En considérant une solution aqueuse contenant des ions cuivrique Cu^{2+} , cuivreux Cu^+ , iodures I^- et le précipité de d'iodure cuivreux CuI(s) , déterminer le potentiel standard associé au couple $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI(s)}$ à 298 K. Si l'on n'arrive pas à résoudre cette question on pourra admettre la valeur, soit 0.89 V.
- 4 Quelle réaction se produit donc lorsque l'on mélange des ions cuivrique et des ions iodure en solution dans des conditions standard ?
- 5 Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K et en déduire si celle-ci est utilisable pour un titrage des ions cuivrique.
- 6 Pour réaliser le titrage, on se place en excès d'ions iodure et on dose les ions I_2 formé par l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Écrire la réaction entre l'ion thiosulfate et le diiode. Cette réaction peut-elle être considérée comme totale ?
- 7 Réalisation pratique du dosage. À 20.0 mL d'une solution d'ions cuivrique de concentration inconnue, on ajoute 50.0 mL d'une solution d'ions iodure de concentration $2.00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. On dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $1.00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Ce dernier dosage nécessite 18.0 mL de thiosulfate.
 - a Déterminer la concentration de la solution d'ions cuivrique.
 - b Vérifier que le système est bien en excès d'ions iodure.

Données à 298 K :

- Produit de solubilité de l'iodure de cuivre (I) CuI(s) :

$$K_s(25^\circ\text{C}) = 10^{-12}.$$

- Potentiels standards :

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu(s)}) = 0.340\text{V/ESH};$$

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}^+(\text{aq})) = 0.159\text{V/ESH};$$

$$E^\circ (\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-) = 0.540\text{V/ESH};$$

$$E^\circ (\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.080\text{V/ESH}.$$

Chimie des solutions

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-05-15

Question de cours :

Les piles : généralités sur les cellules électrochimiques, piles avec et sans jonction, représentation schématique, exemples et applications.

Exercice 1.B : Le mercure et ses ions en solutions aqueuses

Les nombres d'oxydation à considérer pour l'élément Hg sont les degrés d'oxydation 0, +I et +II. Le mercure liquide est seul dans sa phase. La température sera toujours égale à 298 K. *Données :*

Masses atomiques molaires en g mol^{-1} : Hg : 200.6, O : 16, H : 1.0 ;

Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$;

Produits de solubilité : $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{s})$, $K_{s1} = 2.36 \cdot 10^{-26}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$, $K_{s2} = 7.08 \cdot 10^{-18}$

Potentiel standard à $pH = 0$:

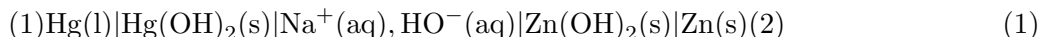
1. Les solutions aqueuses d'ion mercurieux

- L'ion mercurieux existe en solution aqueuse acide sous la forme d'un ion condensé dimère de formule Hg_2^{2+} . Écrire la demi-équation rédox associée au couple $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$.
- L'ion mercurieux Hg_2^{2+} est oxydé en solution acide en ion mercurique Hg^{2+} par le dioxygène O_2 atmosphérique qui se dissout dans l'eau. Justifier qualitativement cette observation pour $pH = 0$ et écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation.
- Afin de conserver une solution acide d'ions Hg_2^{2+} au laboratoire, on y introduit quelques gouttes de mercure liquide. Les ions Hg_2^{2+} sont ainsi régénérés, au fur et à mesure de leur oxydation par le dioxygène atmosphérique. Quelle réaction peut se produire entre l'ion mercurique Hg^{2+} et le mercure Hg introduit ? Justifier. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction rapportée à une mole d'ions mercurique.
- Application
Une solution S , de concentration initiale $1.00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en ions mercurieux Hg_2^{2+} a été partiellement oxydée par le dioxygène dissous. Elle contient maintenant $2.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ d'ions mercurique et on considère qu'il ne reste plus de dioxygène dans cette solution. Quelle est la concentration des ions mercurieux restant dans cette solution ?
- Afin de régénérer les ions mercurieux, on ajoute, sans variation de volume quelques gouttes de mercure liquide. Quelle est la concentration en ions mercurique après cette addition sachant qu'il reste du mercure liquide ? Quel est le pourcentage des ions mercurique ainsi éliminés.

Couple	$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}(\text{l})$	$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}(\text{l})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})$
$E^\circ \text{ V/ESH}$	0.80	0.91	0.85	1.23	-0.76

2. Utilisation du mercure au degré +II dans la pile au mercure ou « pile bouton »

La pile au mercure est appelée communément *pile bouton* à cause de sa forme. Sa description simplifiée est schématisée ci-dessous :



La demi-pile (1) contient du mercure liquide au contact d'hydroxyde mercurique solide $\text{Hg(OH)}_2\text{(s)}$ et d'une solution de soude concentrée. La demi-pile (2) contient du zinc métallique au contact d'hydroxyde de zinc solide $\text{Zn(OH)}_2\text{(s)}$ et de la même solution de soude concentrée.

- Exprimer les potentiels E_1 et E_2 des couples oxydant/réducteur de chaque demi-pile en fonction des potentiels standard fournis, des produits de solubilité des hydroxydes, du produit ionique de l'eau et du pH de la solution de soude. Donner les *expressions numériques* de E_1 et E_2 , en V, en fonction du pH ; en déduire le pôle positif et le pôle négatif de la pile.
- Montrer que la force électromotrice, e , de la pile est indépendante de la concentration en électrolyte*. Quelle est sa valeur ?
- Écrire les équations électrochimiques à chaque électrode ainsi que l'équation-bilan de la réaction se produisant dans la pile entre les espèces solides.
- On veut conférer à cette pile une autonomie de 2 mA h à 298 K (c'est-à-dire que la pile est capable de délivrer une intensité de 2 A pendant 1 h avant d'être utilisée). Quelle masse minimale d'hydroxyde mercurique doit-on utiliser ?

Exercice 2.B : Titrage du peroxyde par le biais d'ions iodures par le thiosulfate

On dose par le thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (0.1 mol L^{-1}) une solution contenant 200 mL d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0.5 mol L^{-1} , 15 mL d'iodure de potassium KI à 0.6 mol L^{-1} et 10 mL d'une solution de H_2O_2 à doser. Le volume équivalent est de 17.8 mL. Calculer la concentration de la solution de H_2O_2 . Quel est l'indicateur coloré utilisé ?

$$\begin{aligned} E^\circ (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) &= 1.77\text{V/ESH} \\ E^\circ (\text{I}_3^-/\text{I}^-) &= 0.54\text{V/ESH} \\ E^\circ (\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= 0.08\text{V/ESH} \end{aligned}$$

Chimie des solutions

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

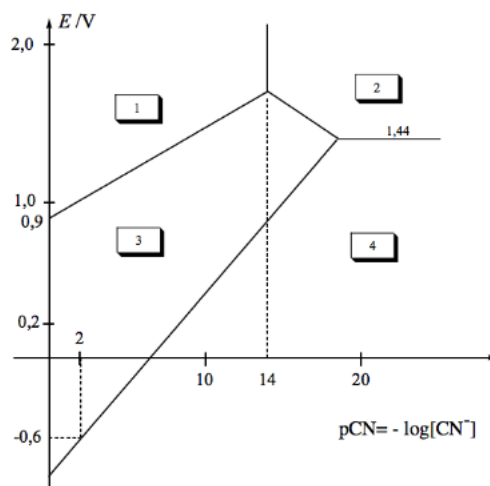
2019-05-15

Question de cours :

Diagrammes potentiel-pH : principes, conventions de tracé ; 2 exemples parmi : diagrammes de l'eau, du fer, du chlore, du cuivre et du chrome ; utilisation des diagrammes potentiel-pH.

Exercice 1.C : Diagrammes E-pCN de l'or

Les déchets électroniques (ou scraps) sont considérés comme des matériaux intéressants à recycler car ils contiennent d'une part des métaux précieux : Au (2 à 3 g t⁻¹), Ag, Pt .. et d'autre part des métaux lourds, dangereux pour l'environnement. À titre de comparaison, la teneur moyenne des minerais naturels d'or ont une teneur moyenne de 5 g t⁻¹... Après démantèlement, suivi d'un traitement mécanique, un des procédés de recyclage de l'or à partir de scraps consiste en un traitement hydrométallurgique par lixiviation cyanurée. Le diagramme $E - pCN$ de l'or est un analogue des diagrammes EpH . Il est adapté à l'étude de phénomènes engageant l'or ou ses ions en milieu cyanuré CN^- . En abscisse figure la valeur de $pCN = \log [CN^-]$. La concentration de tracé est prise égale à $c_{tra} = 10^3$ mol L⁻¹. La température est fixée à 25 °C. Le diagramme fait apparaître les espèces stables suivantes : $Au(s)$, $Au^{3+}(aq)$, et les complexes $[Au(CN)_2](aq)$, et $[Au(CN)_4]^- (aq)$.



- 1 Identifier chacune des espèces présentes dans le diagramme. Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité (existence ou prédominance) en justifiant succinctement. On raisonnera par analogie avec les diagrammes potentiel pH .
- 2 Déterminer à l'aide du diagramme la valeur de la constante globale de formation du complexe $[Au(CN)_4]^-$.
- 3 Déterminer par calcul le coefficient directeur de la droite séparant les domaines 2 et 3. On cherche à utiliser le diagramme pour comprendre le procédé d'extraction de l'or métallique des scraps par lixiviation cyanurée : on opère pour une valeur fixée $[CN] = 10^2$ mol L⁻¹ (et $pH = 10.5$), on injecte du dioxygène sous la pression de 1.0 bar.

- 4 Calculer dans ce procédé le potentiel d'oxydoréduction relatif au couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ (avec une décimale). Que se passe-t-il au contact de l'or ? Justifier succinctement en utilisant le diagramme puis proposer une équation de la réaction.
- 5 En quoi ce processus permet-il d'extraire de l'or ? Quel genre de étape faudra-t-il envisager ultérieurement pour récupérer $\text{Au}(\text{s})$? Quel réactif proposez-vous (vous écrirez l'équation bilan) ?

Données :

$$E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23\text{V/ESH};$$

$$E^\circ ([\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Zn}(\text{s})) = 1.26\text{V/ESH}.$$

Exercice 2C : Titrage fer/cerium

On titre 20 mL d'une solution d'ions fer (II) à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ par une solution d'ion cerium (IV) à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Écrire le potentiel de la solution en fonction du volume de solution versée. Comment faudrait-il choisir un indicateur coloré permettant un dosage volumétrique ? *Données :*

$$E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V/ESH}$$

$$E^\circ (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.61\text{V/ESH}$$