PSI* 2018 – 2019
TD CHIMIE N°1 – Révisions Rédox

Exercice 1 : Electrode au sulfate mercureux

« L'électrode » au sulfate mercureux est une demi-pile de référence utilisée en potentiométrie à la place de l'ECS lorsque les ions chlorures interviennent dans les réactions étudiées.

Le système électrochimie de cette électrode est le suivant :

$Hg_{(l)}$ / $Hg_2SO_{4(s)}$ / solution de $K^+ + SO_4^{2-}$ saturée en $K_2SO_{4(s)}$.

Expliquer le fonctionnement de cette électrode en indiquant le rôle des différentes parties qui la constituent. Exprimer son potentiel.

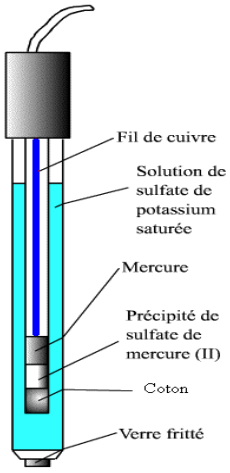
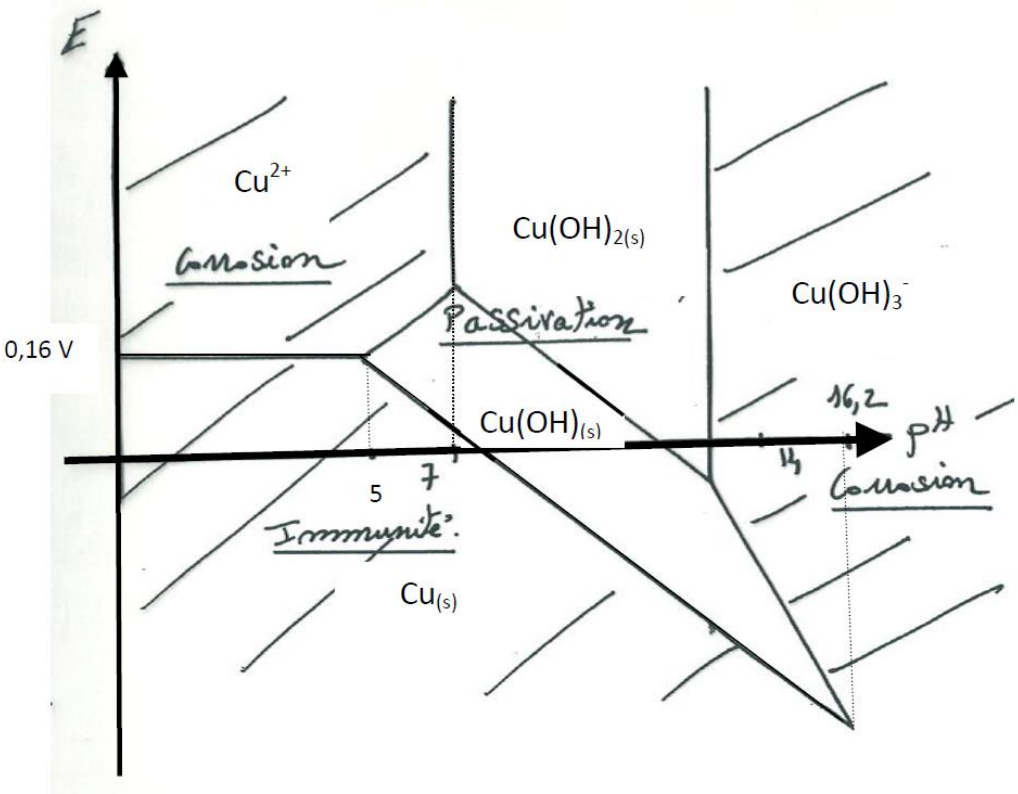


Schéma de l'ESM

Exercice 2 : Diagramme E(pH) du cuivre

On donne ci-dessous le diagramme potentiel-pH du cuivre pour une concentration de tracé dite « de corrosion » de 10^{-6} mol/L.



1. Déterminer les nombres d'oxydation des espèces présentes dans le diagramme.
2. On donne potentiels standards pour les couples :

   $Cu^+/Cu_{(s)}$: $E°_1 = 0{,}52$ V et Cu^{2+}/Cu^+ : $E°_2 = 0{,}16$ V.

   - Justifier l'absence de Cu^+ dans le diagramme.

- Déterminer le potentiel standard du couple $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$:
    - Grâce à une lecture sur le diagramme.
    - En utilisant les potentiels standards donnés ci-dessus.

3. Déterminer le produit de solubilité de $Cu(OH)_{2(s)}$.
4. On donne le produit de solubilité de $Cu(OH)_{(s)}$: $K_S = 10^{-15}$.
    a. Déterminer l'équation de la frontière $Cu^{2+}/Cu(OH)_{(s)}$ et celle de la frontière $Cu(OH)_{(s)}/Cu_{(s)}$.
    b. Montrer et expliquer alors l'existence du « point triple » pH = 5 ; E = 0.16 V.
5. On donne, pour la réaction $Cu(OH)_3^- + H_3O^+ = Cu(OH)_{2(s)} + 2H_2O$, $K° = 10^{19}$.
   Déterminer le pH de la frontière verticale $Cu(OH)_3^-$ / $Cu(OH)_{2(s)}$.
6. Déterminer la pente de la droite correspondant à la frontière $Cu(OH)_3^-$ / $Cu(OH)_{(s)}$.
7. Justifier les noms donnés aux différentes zones du diagramme : passivation, immunité, corrosion ; on pourra s'aider d'une recherche internet ou bibliographique.

Exercice 3 : Oxydo-Réduction de l'arsenic

L'arsenic est un non-métal existant à l'état natif sous deux variétés allotropiques, l'arsenic gris ordinaire (ρ = 5,93 g.cm^{-3}) et l'arsenic jaune métastable (ρ = 1,97 g.cm^{-3}). Il est admis que l'élément fut isolé par Magnus au début du XIII^{e} siècle. L'arsenic est présent dans plusieurs minerais, notamment : l'orpiment (As_2S_3), le réalgar (As_4S_4) et le mispickel (ou arsénopyrite FeAsS).

L'arsenic est un poison souvent cité par les romanciers. L'arsenic au degré d'oxydation 5, As(V), est souvent avalé sous forme d'ion arséniate AsO_4^{3-}(aq), ce dernier est réduit en As(III), qui se lie aux groupes -SH des enzymes et inhibe leur action. La toxicité est élevée, et mise à profit pour fabriquer des insecticides. Nous allons examiner ci-dessous les zones de prédominance des espèces, en particulier de As(III) et As(V), les conditions de passage entre ces espèces, et évaluer la teneur en arsenic d'un insecticide.

DONNEES

constantes d'acidités des espèces en solution aqueuse H_3AsO_4(aq) et H_3AsO_3(aq) :

H_3AsO_4 (aq) : $pKa_1 = 2,1$ $pKa_2 = 6,7$ $pKa_3 = 11,2$
H_3AsO_3 (aq) : $pKa_1 = 9,1$ $pKa_2 = 12,1$ $pKa_3 = 13,4$

potentiels standard à 298 K :

$E°(H_3AsO_4(aq)/H_3AsO_3(aq)) = 0,56$ V
$E°(I_2(aq)/I^-(aq)) = 0,54$ V
$E°(IO_3^-(aq)/I_2(aq)) = 1,2$ V

masses molaires et numéros atomiques :

oxygène :	M(O) = 16 g .mol^{-1}	;	Z = 8
arsenic :	M(As) = 75 g.mol^{-1}	;	Z = 33
brome :		;	Z = 35

B - 1 Diagramme potentiel - pH

11. Indiquer sur une échelle de pH (0 - 14) les domaines de prédominance des diverses formes solubles de l'acide arsénique H_3AsO_4.
Même question pour l'acide arsénieux H_3AsO_3.

12. Quel est le nombre d'oxydation de l'arsenic dans l'acide arsénieux et l'acide arsénique ?

13. Le diagramme potentiel - pH se rapportant aux espèces As(III) et As(V), à 298 K, est donné sur la figure 1, pour une concentration totale des espèces en solution égale à 1,0 mol L^{-1}. Compléter cette figure en précisant la nature de l'espèce prédominante relative à chacun des domaines du diagramme.

14. Ecrire la réaction d'oxydo-réduction impliquant les formes prédominantes de As(III) et As(V) pour pH = 4.

15. Retrouver l'équation de la frontière correspondante dans le diagramme.

17. On réalise le protocole expérimental suivant en deux étapes :
a/ On mélange quelques cm^3 d'une solution d'acide arsénieux et d'acide arsénique. On amène à pH = 8 environ avec un excès d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$. Puis on ajoute un peu d'empois d'amidon. On verse quelques gouttes d'iode : l'iode est réduit et la solution reste incolore.
b/ On ajoute de l'acide sulfurique pour que le pH diminue jusqu'à une valeur voisine de zéro : l'iode se forme et la solution devient bleue.

Justifier la réduction de l'iode dans l'expérience a/ et écrire la réaction rédox correspondante.

18. Justifier la formation d'iode dans l'expérience b/ et écrire la réaction rédox correspondante.

19. Il convient de ne pas opérer en milieu de pH supérieur à 8 car l'iode est alors dismuté en iodure $I^-_{(aq)}$ et iodate $IO_3^-{}_{(aq)}$. Ecrire la réaction de dismutation de l'iode.

20. Comment maintient-on le pH aux environs de 8 ?

B - 3 Dosage d'un insecticide.

L'iodométrie peut servir au semi-microdosage de l'arsenic dans les milieux biologiques, notamment dans le sang, ainsi qu'à son dosage dans les insecticides.

Un échantillon de 8,25 g d'un insecticide contre les fourmis a été décomposé en le minéralisant par voie humide avec H_2SO_4 et HNO_3. L'arsenic contenu dans le résidu a été réduit à l'état As(III) par l'hydrazine, réducteur de formule N_2H_4. Après élimination de l'excès de réducteur, le titrage de As(III) a requis 20 mL de I_2 à la concentration 0,025 $mol.L^{-1}$, en milieu légèrement basique.

21. Exprimer les résultats de cette analyse en terme du pourcentage en As_2O_3 (en masse) dans l'échantillon original.

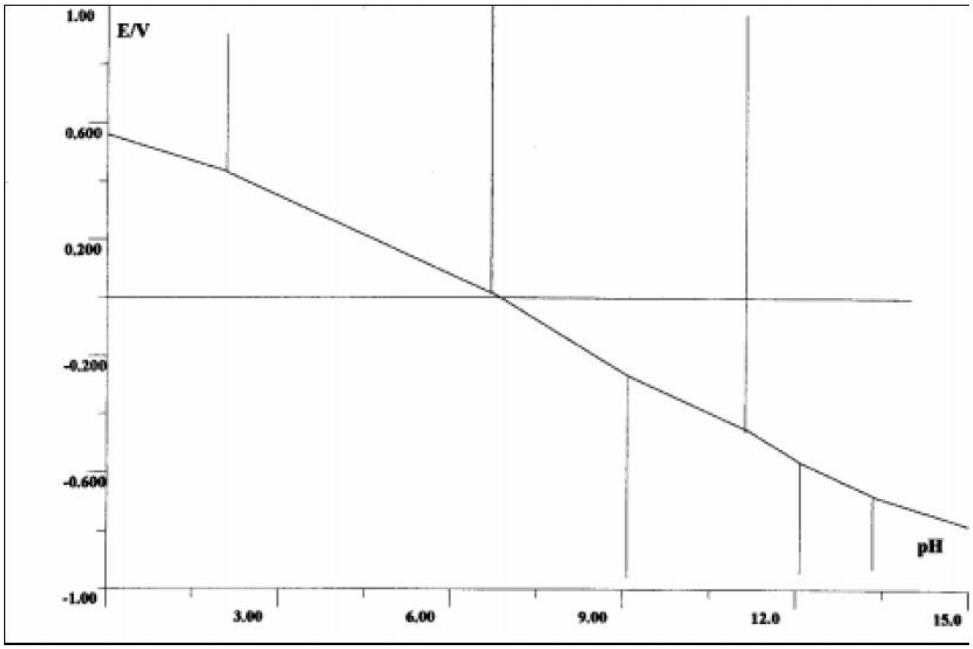


Diagramme E(pH) de l'arsenic