

TRAVAUX DIRIGES 4 : OXYDO-REDUCTION & DIAGRAMME E-pH et E-pL

EXERCICE 1

1. Écrire la configuration électronique de l'azote dans son état fondamental. En déduire les valeurs extrémales des nombres d'oxydation de l'azote.
2. Placer sur une échelle des n.o. les divers composés azotés suivants : N_2 (diazote) ; NH_3 (ammoniac) ; NO (monoxyde d'azote) ; NO_2 (dioxyde d'azote) ; HNO_2 (acide nitreux) ; NO_2^- (ion nitrite) ; HNO_3 (acide nitrique) ; NO_3^- (ion nitrate).
3. Le protoxyde d'azote (N_2O avec N central) est un gaz utilisé comme anesthésiant (il est aussi appelé gaz hilarant).
 - 3.1. Écrire deux formes mésomères de N_2O dans lesquelles la règle de l'octet est vérifiée et dans lesquelles il y a une séparation de charges.
 - 3.2. Comparer l'électronégativité de N et O suivant leur position dans la classification périodique, en déduire la forme mésomère de plus fort poids.
 - 3.3. Déterminer les n.o. de l'azote dans N_2O .

Données : numéro atomique : $Z(N) = 7$; $Z(O) = 8$

EXERCICE 2

Demi-pile 1 : couple Fe^{2+} / Fe avec $[Fe^{2+}] = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$, $V = 100 \text{ mL}$

Demi-pile 2 : couple Ni^{2+} / Ni avec $[Ni^{2+}] = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$, $V = 100 \text{ mL}$

On relie les deux demi-piles par un pont salin constitué d'une solution de nitrate de potassium (K^+ ; NO_3^-).

On mesure la fem initiale : $E = 0,21 \text{ V}$ et on constate que l'électrode de nickel est le pôle +.

1. Représenter schématiquement la pile et préciser le sens du courant, des électrons et des ions. Donner l'écriture conventionnelle de cette pile.
2. Écrire les équations aux électrodes puis l'équation de fonctionnement de la pile.
3. Déterminer le potentiel standard du couple $Ni^{2+}/Ni_{(s)}$.
4. Exprimer la fem de la pile au cours de la réaction E en fonction des potentiels standard et des concentrations des espèces en solution.
5. On note ξ l'avancement de la réaction, tracer l'allure de E en fonction de ξ (s'aider d'une calculatrice graphique).

On considère que les solides sont introduits en excès.

6. Calculer les concentrations à l'état final lorsque la pile ne débite plus.
7. Calculer la masse minimale de fer qui doit constituer l'électrode. Calculer l'augmentation de masse de l'électrode de nickel.
8. Quelle quantité d'électricité totale a été débitée ?
9. Pendant combien de temps cette pile peut-elle débiter un courant de $0,50 \text{ A}$?

Données :

$$E^\circ(Fe^{2+}/Fe_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$$

Masse molaire (g.mol^{-1}) : $M(Fe) = 55,8$; $M(Ni) = 58,7$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

EXERCICE 3

On plonge une lame d'argent dans une solution contenant des ions Ag^+ , Fe^{3+} et Fe^{2+} tous à la concentration de $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 1) Écrire la réaction susceptible de se produire.
- 2) Est-ce que le système évolue ? Si oui dans quel sens ?
- 3) En considérant que l'argent est en excès, déterminer les concentrations des espèces à l'état final. Données : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = 0,80 \text{ V}$.

EXERCICE 4

1. Diagramme de prédominance

1.1. Tracer le domaine de prédominance des espèces du cuivre : Cu^{2+} , Cu^+ et $\text{Cu}_{(s)}$. On prendra comme convention une concentration de chaque espèce en solution égale à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

1.2. Que peut-on en conclure ?

1.3. Calculer le potentiel standard E°_3 du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$. En déduire le nouveau domaine de prédominance.

2. Réaction entre le cuivre solide et les ions cuivrique Cu^{2+}

Dans un bécher, on introduit une plaque de cuivre dans 100 mL d'une solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+} ; SO_4^{2-}) à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.1. Écrire le bilan de la réaction de média mutation entre le cuivre solide et les ions cuivrique Cu^{2+} .

2.2. Calculer la constante thermodynamique K° de cet équilibre.

2.3. Déterminer l'état final de la solution. Conclure.

Données : $E^\circ_1(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$; $E^\circ_2(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}) = 0,52 \text{ V}$

EXERCICE 5

- 1) Quel est le degré d'oxydation de l'uranium dans UO_2 et UO_3 ?
- 2) En supposant que la pechblende U_3O_8 est en fait un mélange des deux oxydes précédents, déduire sa composition.

La poudre issue du minerai subit une attaque par l'acide sulfurique en présence d'un oxydant puissant : le chlorate de sodium (Na^+ ; ClO_3^-).

En présence d'eau, on travaillera avec les espèces $\text{U}_{(s)}$, U^{3+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , $\text{U}(\text{OH})_{4(s)}$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(s)}$. Le diagramme potentiel-pH (pour $C_{\text{tracé}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) est fourni sur le document réponse, à rendre avec la copie.

- Attribuer chaque domaine A à F à une espèce de l'uranium. On justifiera rapidement. Distinguer les domaines d'existence des domaines de prédominance.
- Calculer les équations des deux frontières verticales.
- Déterminer les pentes des segments séparant B et F d'une part, A et F d'autre part.
- En quoi le point entouré est-il particulier ? Écrire la réaction que subit B au-delà de ce point.
- Calculer le potentiel du couple $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ en fonction du pH et superposer le graphe correspondant au diagramme potentiel-pH de l'uranium.
- Sachant qu'on travaille en excès d'acide sulfurique et de chlorate de sodium, sous quelle forme trouvera-t-on l'uranium à la fin de cette étape ?
- Écrire l'équation-bilan de la réaction de UO_2 avec ClO_3^- en milieu acide.

Données :

$$RT \cdot \ln(10)/F = 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}$$

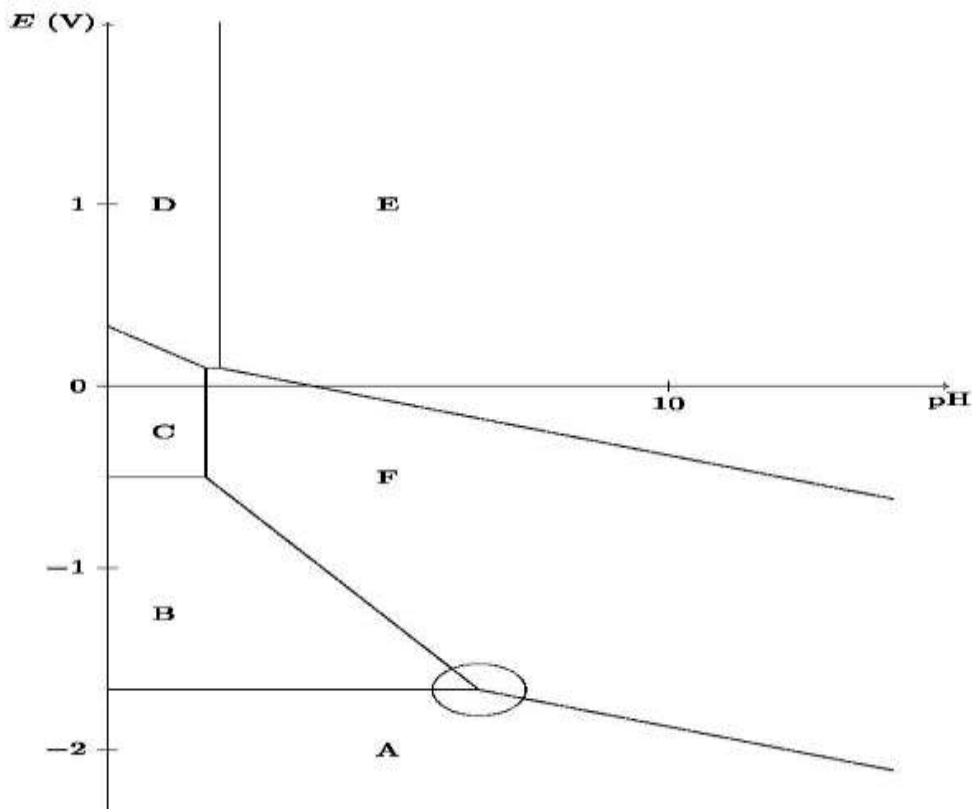
Produits constantes de solubilités :

$$\text{U}(\text{OH})_4 \quad pK_{s1} = 49$$

$$\text{UO}_2(\text{OH})_2 \quad pK_{s2} = 24$$

Potentiels standard d'oxydo-réduction E° à pH = 0 et 298 K :

couple	$\text{U}^{3+} / \text{U}_{(s)}$	$\text{U}_{4+} / \text{U}_{3+}$	H^+ / H_2	$\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}$	$\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-$
E° (V)	-1,80 V	-0,63 V	0,00 V	1,23 V	1,45 V



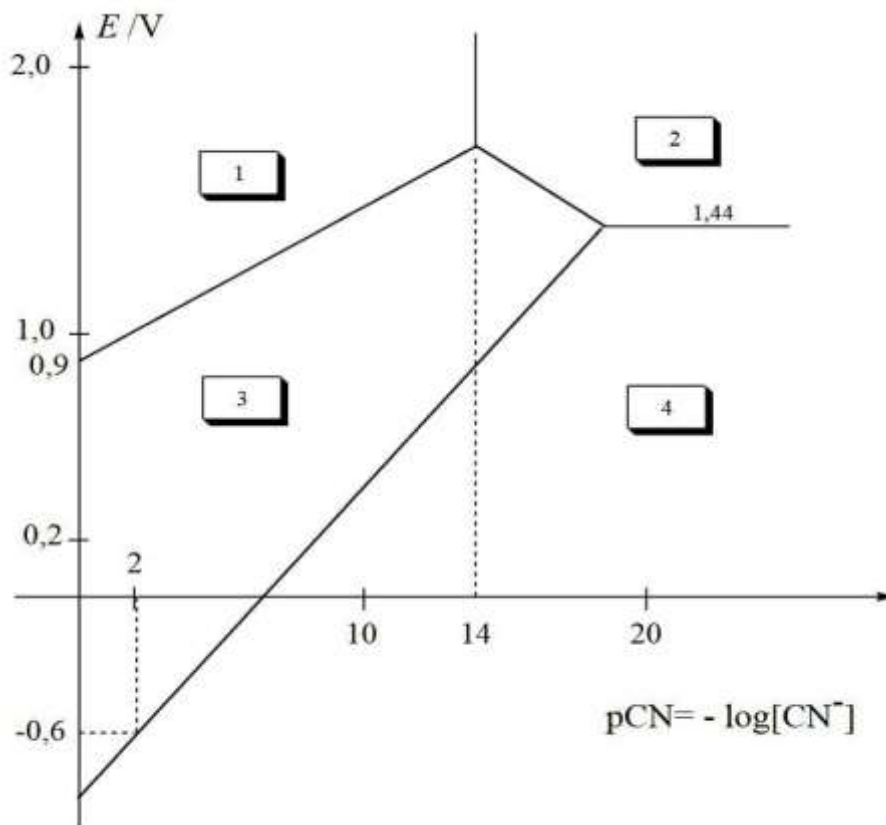
EXERCICE 6

L'or $\text{Au}_{(s)}$ à l'état naturel est présent dans certaines roches où il est dispersé dans d'autres métaux. À Salsigne dans l'Aude la teneur en or dans le minerai est de 5 à 50 g par tonne. Pour extraire l'or, la stratégie est de le faire passer en solution en le séparant du reste de la matière du minerai, puis de la transformer à nouveau en or métallique.

L'or peut former des complexes avec les ions cyanure de formule :

- $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ de constante globale de formation $\log \beta_2 = 38$
- $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ de constante globale de formation $\log \beta_4$.

On donne le diagramme E-pCN de l'or tracé pour une concentration de travail en espèces dissoutes contenant de l'or $C_{\text{tra}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces prises en compte pour le tracé sont $\text{Au}_{(s)}$, Au^{3+} , $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $\text{Au}(\text{CN})_4^-$.



1. Attribuer à chaque domaine une espèce.
2. Déterminer la pente de la frontière entre les domaines 2 et 3.
3. Déterminer le potentiel standard du couple $\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}$.
4. Déterminer la constante de formation globale β_4 .