

## L9b : solutions aqueuses : oxydoréduction

### 1) Recyclage de l'argent au laboratoire (2008)

Les laboratoires de lycées utilisent des quantités importantes de sels d'argent (par exemple dans le dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr) qui peuvent être collectés dans des bidons récupérateurs. L'argent peut être recyclé selon une méthode que nous étudions ici.

On donne les masses molaires (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :

H	O	S	Cl	K	Cr	Ag	I
1,0	16,0	32,1	35,5	39,1	52,0	107,9	126,9

On donne les potentiels redox standard (en V) :

$\text{I}_3^-/\text{I}^-$	$\text{S}(\text{s})/\text{H}_2\text{S}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$
0,54	0,14	0,08	0,00	1,23

On donne les  $\text{p}K_a$  :

$\text{H}_2\text{S}$	$\text{p}K_{a1} = 7,0$	$\text{p}K_{a2} = 13,0$	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	$\text{p}K_{a1}' = 6,4$	$\text{p}K_{a2}' = 10,3$
----------------------	------------------------	-------------------------	-----------------------------------	-------------------------	--------------------------

#### A) La méthode de Mohr au lycée

Quand on verse une solution de nitrate d'argent dans une solution de chlorure de sodium à laquelle on a ajouté du chromate de potassium (indicateur de fin de réaction), deux précipités sont susceptibles de se former :  $\text{AgCl}(\text{s})$  blanc et  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  rouge brique.

a) En classe de Terminale, comment présenter, en travaux pratiques, le principe du dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr ?

b) Proposer une rédaction du protocole opératoire (on supposera que la verrerie nécessaire est sur la paillasse). Les solutions disponibles sont :  $\text{AgNO}_3$  à  $0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  à  $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{NaCl}$  à environ  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (la réponse ne doit pas excéder une page).

c) La même manipulation peut être proposée à des élèves connaissant la notion de produit de solubilité.

Comment expliquer que l'ordre de  $\text{p}K_s$  ne correspond pas forcément à l'ordre de précipitation (on donne pour  $\text{AgCl}$  :  $\text{p}K_s = 9,7$  et pour  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  :  $\text{p}K_s' = 11,9$ ).

d) Rédiger un énoncé d'exercice au niveau classes préparatoires permettant de montrer que la concentration de l'indicateur coloré importe peu (à condition d'être comprise dans une large gamme (que l'on fera calculer aux élèves) et que l'apparition de la couleur rouge se fera toujours pour le même volume si l'on tolère une incertitude relative de 1% sur ce volume. Rédiger ensuite la solution de cet exercice.

#### B) Précipitation des sels d'argent

Le bidon récupérateur contient du nitrate d'argent, du chlorure d'argent et du chromate d'argent. La solution est filtrée et les solides sont séchés. La première opération consiste à utiliser une solution de sulfure de sodium pour transformer ces sels en sulfure d'argent  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$  ( $\text{p}K_s'' = 49,2$ ) que l'on récupère par filtration.

a) Pourquoi la solution de sulfure de sodium (S) doit-elle être fraîchement préparée ?

b) Calculer le pH d'une solution de sulfure de sodium à  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Pour vérifier la concentration de la solution (S) de sulfure de sodium, une des méthodes de dosage consiste à opérer en milieu acide ; l'acide sulfhydrique  $\text{H}_2\text{S}$  formé est lentement transformé en soufre sous l'action du diiode, l'excès de diiode étant dosé par les ions thiosulfate.

Le protocole est le suivant : on dilue 10 fois la solution (S) ; on obtient une solution ( $S_1$ ). Dans un erlenmeyer, on introduit  $V_0 = 20,0 \text{ mL}$  de solution de diiode de concentration  $C_0 = 0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 100 mL d'eau, 10 mL d'acide chlorhydrique à 10 % en masse, puis, goutte à goutte et sous agitation,  $V_1 = 20 \text{ mL}$  de la solution ( $S_1$ ) de concentration  $C_1$  à doser. On observe la précipitation du soufre. L'excès de diiode est dosé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C' = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . A l'approche de l'équivalence, on ajoute 1 mL d'empois d'amidon. Le volume  $V'$  relevé à l'équivalence est égal à 11,4 mL.

La solution de diiode est préparée en réalité non pas dans l'eau pure mais dans une solution d'iodure de potassium (en excès par rapport à  $\text{I}_2$ ). Il se forme l'ion triiodure :  $\text{I}_2(\text{aq}) + \text{I}^- = \text{I}_3^-$  de constante d'équilibre  $\beta \approx 10^3$ . Le couple à considérer est donc le couple  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ .

c) Comparer les valeurs relatives des potentiels redox standard des couples  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  et  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-$  (aucun calcul n'est demandé).

d) Pourquoi n'utilise-t-on pas des solutions de diiode dans l'eau pure ?

e) Ecrire l'équation de la réaction entre l'ion triiodure et l'acide sulfhydrique ; calculer la constante de cet équilibre.

f) Donner la relation entre  $C_0$ ,  $V_0$ ,  $C_1$ ,  $V_1$ ,  $C'$  et  $V'$ . En déduire la concentration  $C_1$  de la solution ( $S_1$ ) et la concentration  $C$  de la solution (S).

g) Pourquoi réalise-t-on un dosage indirect et non un dosage direct ?

h) Pourquoi travaille-t-on en milieu acide ?

i) Il peut arriver que l'on observe une réapparition lente de la couleur bleue après avoir atteint l'équivalence ; pourquoi ?

j) Il est recommandé de verser la solution de sulfure dans la solution de diiode acidifiée et non d'acidifier la solution de sulfure ; pourquoi ?

On introduit le solide que l'on supposera composé de 8,00 g de AgCl et de 2,00 g de Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> dans la solution (S).

k) Ecrire les équations des réactions attendues. Sont-elles quantitatives ?

l) Quel volume de (S) faut-il utiliser pour transformer tout AgCl et tout Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> en sulfure d'argent ?

2) Détermination de l'état d'oxydation d'une huile alimentaire (2007)

On donne les potentiels redox standard (en V) : S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> : 0,09 ; I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> : 0,62 ; ROOH/ROH : 1,7 à pH = 7.

L'état d'avancement oxydatif d'une huile peut être évalué par le dosage des produits d'oxydation primaires (les hydroperoxydes) et secondaires (principalement les aldéhydes formés par la décomposition des hydroperoxydes).

On définit l'indice peroxyde comme la quantité, exprimée en mmol/kg d'oxygène actif (c'est-à-dire issu de la fonction hydroperoxyde contenue par kg de substance analysée. L'indice peroxyde maximal recommandé pour les huiles non raffinées est de 20 mmol/kg.

L'indice peroxyde d'une huile alimentaire a pu être déterminée par iodométrie selon le protocole normalisé suivant : « Dissoudre 5 g d'huile dans 30 mL d'un mélange acide éthanoïque/chloroforme. Ajouter 0,5 mL d'une solution saturée d'iodure de potassium (0,9 mol.L<sup>-1</sup>). Agiter modérément pendant 1 minute et verser 30 mL d'eau distillée. Titrer la solution obtenue par une solution de thiosulfate de sodium à 0,01 mol.L<sup>-1</sup> sous agitation vigoureuse. Continuer l'agitation jusqu'à disparition quasi complète de la couleur. Ajouter alors 1 mL d'indicateur d'iode (empois d'amidon) et poursuivre le titrage jusqu'à disparition de la couleur bleue. »

a) Ecrire les équations redox mises en jeu au cours de ce dosage.

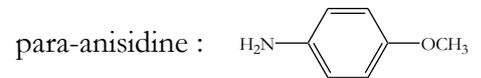
b) De quel type de dosage s'agit-il (direct, indirect, en retour) ? Avec quelle précision faut-il prélever les 30 mL de solvant ? Les 0,5 mL de solution d'iodure ? Les 30 mL d'eau ?

c) Quel est l'intérêt de l'empois d'amidon ?

d) Pourquoi faut-il effectuer le dosage sous vive agitation ?

e) Le volume équivalent obtenu pour l'huile étudiée est 1,2 mL pour l'huile fraîchement conditionnée et 10,6 mL pour l'huile laissée 1 mois à la lumière du jour. Etablir l'expression littérale permettant de calculer l'indice peroxyde et calculer sa valeur pour l'huile fraîche et au bout d'un mois.

La quantité d'aldéhydes formés peut être approximativement évaluée après réaction en milieu acide sur la para-anisidine et mesure de l'absorbance à 350 nm.



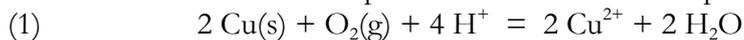
f) Quel composé obtient-on par réaction d'un aldéhyde R-CH=O sur la para-anisidine ? Expliquer le principe du dosage d'un aldéhyde par cette méthode.

g) Quelle autre technique spectroscopique courante permettrait de mettre en évidence la présence d'aldéhydes ? Qu'observerait-on ?

3) Influence de la complexation sur l'oxydation du cuivre par le dioxygène (2007)

Lorsque l'on fait barboter du dioxygène dans une solution aqueuse acidifiée contenant des copeaux de cuivre, rien ne se produit ; en revanche, si on remplace la solution aqueuse acidifiée par une solution d'ammoniac à 1 mol.L<sup>-1</sup>, la solution se colore en bleu au bout de quelques minutes. On obtient alors la « liqueur de Schweitzer ».

a) Etablir l'expression de la constante d'équilibre de la réaction (1) d'oxydation du cuivre par le dioxygène en milieu acide en fonction des potentiels standard des couples mis en jeu.



Montrer que cette réaction est thermodynamiquement favorable.

En fait, l'oxydation du cuivre est très lente dans ces conditions. L'ajout d'ammoniac a pour effet d'augmenter fortement le pouvoir réducteur du cuivre ce qui induit également une augmentation de la vitesse de corrosion.

b) Etablir, en utilisant la méthode de la réaction prépondérante et en faisant les approximations jugées utiles, l'expression du pH de la solution d'ammoniac à 1 mol.L<sup>-1</sup>. Calculer sa valeur.

c) Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation du cuivre par le dioxygène en présence d'ammoniac. Déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.

d) Comment nomme-t-on l'espèce responsable de la couleur bleue ?

e) Montrer, par un calcul de potentiel standard, que le pouvoir réducteur du cuivre est effectivement augmenté en milieu ammoniacal.

f) Une longue exposition d'un objet en cuivre ou en bronze à l'air humide entraîne l'apparition d'une patine verte due à la formation d'un carbonate basique hydraté. Qu'est-ce qu'un bronze ? Quel nom donne-t-on à cette patine verte ?

4) Dosage des ions  $\text{Fe}^{2+}$  à l'aide du réactif de Zimmermann-Reinhardt (2005)

*Le réactif de Zimmermann-Reinhardt est utilisé lors d'un dosage de solutions de fer(II) par le permanganate de potassium lorsque la solution à doser contient aussi des ions chlorure.*

On donne les potentiels standard suivants (en V) :

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)} : -0,44$  ;  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^- : 1,36$  ;  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} : 0,77$  ;  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} : 1,51$ .

Constantes d'acidité :  $\text{H}_3\text{PO}_4 : 2,1$  ;  $7,2$  et  $12,4$  ;  $\text{HSO}_4^- : 2,0$ .

Constantes de formation des complexes (incolores) :  $\text{Fe}(\text{HSO}_4)^{2+} : 10^{3,85}$  ;  $\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+ : 10^{9,40}$ .

Composition du réactif de Zimmermann-Reinhardt pour un litre de solution :

- 80 g de  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- 150 mL d'acide sulfurique concentré à 96 %
- 150 mL d'acide phosphorique à 85 %
- solution ajustée à 1 L

a) Ecrire l'équation de la réaction de dosage

b) En quoi la présence d'ions chlorure est-elle gênante pour le dosage des ions  $\text{Fe}^{2+}$  ?

c) Comment évolue le potentiel du couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  lors de l'introduction des ions  $\text{Mn}^{2+}$  ?

d) Quelle est la conséquence pratique de l'évolution de ce potentiel pour le dosage ?

e) Indiquer le rôle de chacun des composants du réactif de Zimmermann-Reinhardt.