

Correction DS7 Chimie option SI

Problème 1 : L'eau de Dakin

On effectue ici un dosage indirect.

L'équation du dosage du diiode formé par réaction des ions iodures I⁻ avec les ions hypochlorite ClO⁻ est :

$$I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2 I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$

A l'équivalence de ce dosage, on a : $n(I_2) = \frac{n(S_2O_3^{2-})_{\text{formé}}}{2}$ soit $n(I_2) = \frac{C_3 \times V_3}{2}$

Or le diiode dosé ici, provient de la réaction indiquée dans le document 2 (2^{ème} étape). Sachant que les ions iodure ont été introduits en excès, on a :

$$n(I_2)_{\text{formé}} = n(ClO^-)_{\text{consommé}} \quad \text{donc } n(ClO^-)_{\text{consommé}} = \frac{C_3 \times V_3}{2}$$

On peut donc déterminer la concentration en ions hypochlorite ClO⁻ dans la solution S₁ :

$$[ClO^-]_{S_1} = \frac{n(ClO^-)}{V_1} = \frac{C_3 \times V_3}{2 \times V_1}$$

La solution S₁ étant du Dakin dilué 5 fois, on a $[ClO^-]_{\text{Dakin}} = 5 \times [ClO^-]_{S_1} = 5 \times \frac{C_3 \times V_3}{2 \times V_1}$

D'après l'équation indiquée dans le document 1, 1 mol de ClO⁻ forme 1 mol de Cl₂, on peut alors déterminer la masse de Cl₂ formée lors de la réaction de V = 100 mL de Dakin avec un excès d'acide :

$$m_{Cl_2} = n_{Cl_2} \times M(Cl_2) = n_{ClO^-} \times M(Cl_2)$$

$$m_{Cl_2} = [ClO^-]_{\text{Dakin}} \times V \times M(Cl_2)$$

$$m_{Cl_2} = 5 \times \frac{C_3 \times V_3}{2 \times V_1} \times V \times M(Cl_2)$$

$$\text{AN : } m_{Cl_2} = 5 \times \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \times 5,50}{2 \times 20,0} \times 0,100 \times (35,5 \times 2) = 0,49 \text{ g}$$

La valeur est cohérente avec celle du fabricant qui indique 0,50 g de chlore actif.

Problème 2 : L'élément manganèse

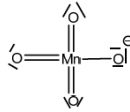
- Mn: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵4s² Mn est sur la quatrième ligne et la septième colonne.
- Les nombres d'oxydation accessibles vont de 0 à VII. Les plus stables sont 0, II (perte des électrons 4s) et VII (toutes les sous-couches sont vides).

LA PILE ALCALINE

- A l'anode, il y a oxydation de Zn en Zn(OH)₄²⁻ suivant :
 $Zn_{(s)} + 4H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)} + 4H^+ + 2e^-$. Cette transformation se déroulant en milieu basique, il faut éliminer les H⁺ d'où $Zn_{(s)} + 4HO^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)} + 2e^-$
- A la cathode, il y a réduction de MnO₂ en MnOOH suivant :
 $MnO_2_{(s)} + H^+ + e^- \rightarrow MnOOH_{(s)}$. Cette transformation se déroulant en milieu basique, il faut éliminer les H⁺ d'où $MnO_2_{(s)} + H_2O + e^- \rightarrow MnOOH_{(s)} + HO^-$
 En déduire l'équation de réaction de fonctionnement de la pile.
- L'équation de réaction qui traduit la transformation chimique qui a lieu quand la pile débite est $Zn_{(s)} + 2HO^- + 2MnO_2_{(s)} + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)} + 2MnOOH_{(s)}$
- $E = E(Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)} / Zn_{(s)}) - E(MnO_2_{(s)} / MnOOH_{(s)})$. Pour appliquer la loi de Nernst, il faut utiliser les demi-équations rédox ajustées en milieu acide. Il vient :
 $E(Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)} / Zn_{(s)}) = E^\circ(Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)} / Zn_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log([Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)}][H^+]^4)$
 $\Leftrightarrow E(Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)} / Zn_{(s)}) = E^\circ(Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)} / Zn_{(s)}) - 0,12pH$. AN :
 $E(Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)} / Zn_{(s)}) = -1,23V$
 $E(MnO_2_{(s)} / MnOOH_{(s)}) = E^\circ(MnO_2_{(s)} / MnOOH_{(s)}) + 0,06 \log([H^+])$
 $\Leftrightarrow E(MnO_2_{(s)} / MnOOH_{(s)}) = E^\circ(MnO_2_{(s)} / MnOOH_{(s)}) - 0,06pH$. AN :
 $E(MnO_2_{(s)} / MnOOH_{(s)}) = 0,32V$. Il vient $E = 1,56V$. Ce résultat est conforme aux caractéristiques techniques de la pile.
- La charge correspondante est de 2,8 x 3600 = 10080 C ce qui correspond à une quantité d'électrons de 0,104 mol. Lors du fonctionnement de la pile, l'échange de 2 électrons correspond à 1 Zn et à 2 MnO₂. La masse minimale de zinc à introduire est donc $m(Zn) = 3,4 \text{ g}$ et $m(MnO_2) = 9,1 \text{ g}$.
- On constate que la durée de vie de la pile augmente quand la résistance dans laquelle elle débite augmente. Ce résultat est cohérent car quand R augmente I diminue et comme Q = IΔt, si I diminue Δt augmente.
- Le dégagement gazeux peut provenir d'un dégagement de dihydrogène suite à une réduction de l'eau ou de dioxygène suite à une oxydation de l'eau. A pH = 14, E(O_{2(g)}/H₂O) = 0,81 V et E(H₂O/H_{2(g)}) = - 0,42 V. On constate que E(Zn(OH)₄²⁻/Zn_(s)) = -1,23V < E(H₂O/H_{2(g)}) = - 0,42 V, il y a donc dégagement de dihydrogène.
- La durée de vie de la pile augmente avec la température. La différence est faible entre 20°C et 45°C mais est importante entre 20°C, 0°C et -10°C.

LE PERMANGANATE EN ANALYSE QUANTITATIVE

10. $V = 4 \times 6 + 7 + 1 = 32$ soit 16 doublets à placer. La molécule est de type AX_4 donc tétraédrique.



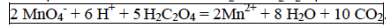
11. $\text{no}(\text{Mn}) + 4x(-2) = -1$, $\text{no}(\text{Mn}) = +\text{VII}$.

12. $3 + x + (-2)y = 0$.

13. MnO_4^- et H_2O ont des domaines disjoints. MnO_4^- oxyde H_2O avec formation de dioxygène et de $\text{MnO}_2(\text{s})$ dans la solution.

14. $\text{MnO}_2(\text{s})$ et $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ont encore des domaines disjoints. $\text{MnO}_2(\text{s})$ oxyde $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et est réduit en ions Mn^{2+} .

15. $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{H}^+ + 2\text{CO}_2 + 2\text{e}$. Il vient :



16. A l'équilibre chimique, il y a égalité des potentiels :

$$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) = E^\circ(\text{CO}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P^{\text{CO}_2} [\text{H}^+]^2}{(P^\circ)^2 [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})]} \right)$$

$$\Leftrightarrow E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{CO}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})) = \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 P^{\text{CO}_2}}{(P^\circ)^{10} [\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^8 [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})]} \right)$$

$$\Leftrightarrow \log(K^\circ) = \frac{10(E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{CO}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})))}{0,06} \Leftrightarrow \log(K^\circ) = 332. \text{ La réaction}$$

de titrage est quantitative.

17. On repère l'équivalence par la persistance de la couleur des ions permanganate.

$$18. n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})) = n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n = \frac{m}{M} = 0,9493 \cdot 10^{-3} \text{ mol et } \Delta n = \frac{\Delta m}{M} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

$$\text{A l'équivalence, } \frac{n(\text{MnO}_4^-)_{\text{eq}}}{2} = \frac{n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{eq}}}{5} \Leftrightarrow \frac{n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{eq}}}{5} = \frac{C_0 V_0}{2} \Leftrightarrow$$

$$C_0 = 2,03 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}. \text{ Et } \frac{\Delta C_0}{C_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta n}{n}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2} = 0,002 \Rightarrow \Delta C_0 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

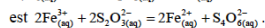
$$\text{On a donc } C_0 = (2,03 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

19. $\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_z \cdot z(\text{H}_2\text{O}) + 2y\text{H}^+ = x\text{K}^+ + \text{Fe}^{3+} + y \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + z \text{H}_2\text{O}$.

$$20. \frac{n_1}{5} = \frac{C_0 V_1}{2} \Leftrightarrow n_1 = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

21. Cf TP

22. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} = 2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et $\text{Fe}^{2+} + \text{e} = \text{Fe}^{3+}$. L'équation support du titrage



23. $V_{\text{eq}} = 10,7 \text{ mL}$, on a donc $n_2 = 0,424 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = n(\text{Fe}^{3+})$. On peut ainsi déterminer $y = n_1/n_2 = 3$. On en déduit $k = 3$. La valeur de n_2 permet de déterminer la masse molaire du ferrioxalate de potassium : $M = m/n_2 = 490 \text{ g.mol}^{-1}$. On en déduit $z = 3$, obtenus dans la masse m_1 .

24. Il suffit de se placer à la demi-équivalence. La lecture graphique donne

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$