

Chapitre 7

RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

On se placera à 25°C pour tous ces exercices.

Exercice 1 : Ecriture de réactions rédox (*)

Equilibrer les réactions redox suivantes :

- 1) Oxydation des ions stanneux Sn^{2+} par les ions cériques Ce^{4+} ($\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$; $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$).
- 2) Oxydation chromique d'une solution de sel de Mohr (donc Fe^{2+} par $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$).
- 3) Action de l'acide nitrique sur le cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$; NO_3^-/NO).
- 4) Dismutation du thiosulfate en milieu acide ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_2 , S).
- 5) Médiatisation des ions permanganates et manganoux Mn^{2+} en milieu basique (MnO_4^- , Mn^{2+} , MnO_2).

Exercice 2 : Potentiel d'oxydoréduction et précipitation ()**

Déterminer les potentiels d'oxydoréduction standard des couples suivants en solution aqueuse.

1) $\text{AgI}(s) / \text{Ag}(s)$

Données : $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $\text{p}K_s(\text{AgI}) = 15,3$

2) $\text{PbSO}_4(s) / \text{Pb}(s)$; 3) $\text{FeY}^{2-} / \text{Fe}$

Données : $E^\circ(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $\text{p}K_s(\text{PbSO}_4) = 7,8$

3) $\text{FeY}^{2-} / \text{Fe}$

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $\log K(\text{FeY}^{2-}) = 14,2$ pour l'équilibre $\text{Fe}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{FeY}^{2-}$
(Y^{4-} représente l'ion éthylènediamine tétraacétate, encore appelé E.D.T.A.)

Exercice 3 : Composés du manganèse ()**

1) Déterminer la valeur du potentiel standard $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$ connaissant les potentiels standard $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2(s)) = 1,70 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{MnO}_2(s) / \text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$.

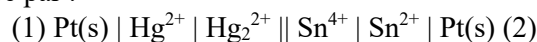
2) On mélange 10,0 mL de solution de sulfate de manganèse (Mn^{2+} , SO_4^{2-}) et 10,0 mL de solution de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) non acidifiée, toutes deux à 0,100 mol.L⁻¹. Déterminer la composition finale de la solution obtenue et la masse de solide formé.

Données : $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2(s)) = 1,70 \text{ V}$; $E^\circ(\text{MnO}_2(s) / \text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$.

$M(\text{Mn}) = 55 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 4 : Pile ()**

On considère la pile schématisée par :



avec $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 1,0 \text{ mol/L}$; $[\text{Hg}_2^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$; $[\text{Sn}^{4+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$; $[\text{Sn}^{2+}]_0 = 1,0 \text{ mol/L}$.

Les solutions des deux compartiments ont le même volume $V = 50,0 \text{ mL}$.

Données : $E^\circ(\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$; $\mathcal{F} = 96\,400 \text{ C.mol}^{-1}$.

1) Déterminer le potentiel initial de chacune des électrodes, en déduire la polarité de la pile et l'équation - bilan de sa réaction de fonctionnement.

2) Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus et la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.

Exercice 5 : Pile de concentration au plomb ()**

On considère à 298 K la pile suivante :



Le pKs de $\text{PbSO}_4(\text{s})$ est grand. La f.é.m. de la pile est : $E = 0,227 \text{ V}$.

- 1) Faire un schéma complet de la pile et indiquer sa polarité.
- 2) Calculer le produit de solubilité du sulfate de plomb $\text{PbSO}_4(\text{s})$.

Exercice 6 : Dosage des ions Cérium par les ions Fer

Données : $E^\circ_1 = E^\circ (\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) = 1,72 \text{ V}$ et $E^\circ_2 = E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

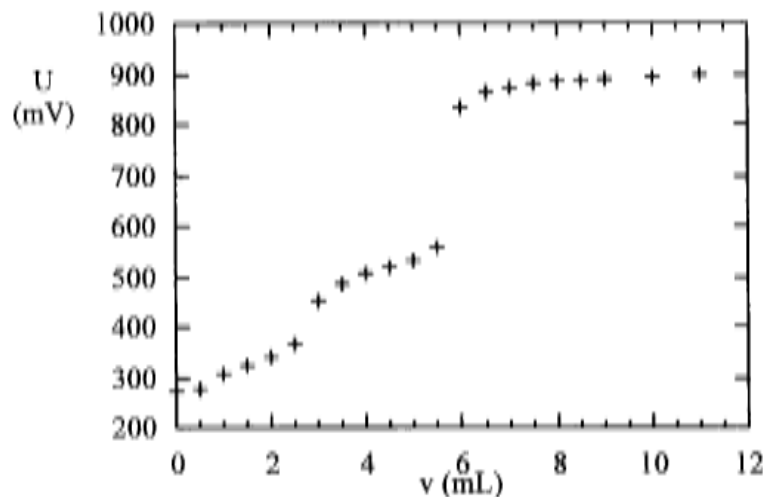
1) On réalise le dosage potentiométrique des ions fer II par des ions Cérium IV. Ecrire la réaction du dosage et calculer sa constante d'équilibre. Conclusion ?

On dose une solution de fer II de volume V_2 , de concentration C_2 , par une solution de cérium IV de concentration C_1 ; on note V_1 le volume de solution de cérium versée.

- 2) Déterminer le volume à l'équivalence, V_e .
- 3) Déterminer l'expression du potentiel E des couples présents dans le bécher en fonction de V_1 :
 - a) avant l'équivalence,
 - b) à la demi-équivalence,
 - c) à l'équivalence,
 - d) après l'équivalence,
 - e) pour un volume double de V_e .
- 4) Donner l'allure de la courbe E en fonction de V_1 .

Exercice 7 : Dosage des ions Iodures (Banque PT)

On réalise à 25°C , le dosage rédox d'un volume $V_0 = 50 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium de concentration C_0 inconnue par une solution de sulfate cérique $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ de concentration $C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ acidifiée avec de l'acide chlorhydrique HCl concentré. Le titrage est suivi par mesures potentiométriques. L'évolution de la tension U , mesurée à l'équilibre, en fonction du volume v est représenté ci-dessous.



On supposera que le diiode formé est soluble.

1) Faire un schéma du dispositif expérimental. Quel est le lien entre le potentiel rédox E de la solution et la tension U mesurée à l'équilibre ?

2) Interprétation de la courbe : Ecrire les équations bilan des réactions rédox observées. Déterminer leurs constantes d'équilibre.

Données : $E^\circ_1 = E^\circ (\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$
 $E^\circ_2 = E^\circ (\text{ICl}_2^- / \text{I}_2) = 1,06 \text{ V}$
 $E^\circ_3 = E^\circ (\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) = 1,28 \text{ V}$ dans HCl

3) Concentration des ions iodures : On suppose dans la suite que les deux réactions ont lieu successivement. Etablir les deux relations donnant les volumes équivalents v_1 et v_2 en fonction de V_0 , C_0 et C .
Quel est le lien entre v_1 et v_2 ?
Déduire de la courbe la concentration initiale en ions iodures.