

## 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  $\text{Sn}^{2+}$  par les ions cériques  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  ;  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ).
- 2) Oxydation chromique d'une solution de sel de Mohr (donc  $\text{Fe}^{2+}$  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  $\text{Cu}_{(s)}$  ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$  ;  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$ ).
- 4) Dismutation du thiosulfate en milieu acide ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_2$ , S).
- 5) Médiatisation des ions permanganates et manganoux  $\text{Mn}^{2+}$  en milieu basique ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_2$ ).

**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  $\text{Fe}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{FeY}^{2-}$

( $\text{Y}^{4-}$  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  $E^\circ(\text{MnO}_2(s) / \text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$ .

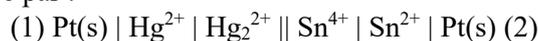
2) On mélange 10,0 mL de solution de sulfate de manganèse ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) et 10,0 mL de solution de permanganate de potassium ( $\text{K}^+$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ) non acidifiée, toutes deux à 0,100 mol.L<sup>-1</sup>. Déterminer la composition finale de la solution obtenue 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  $E^\circ_2 = E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

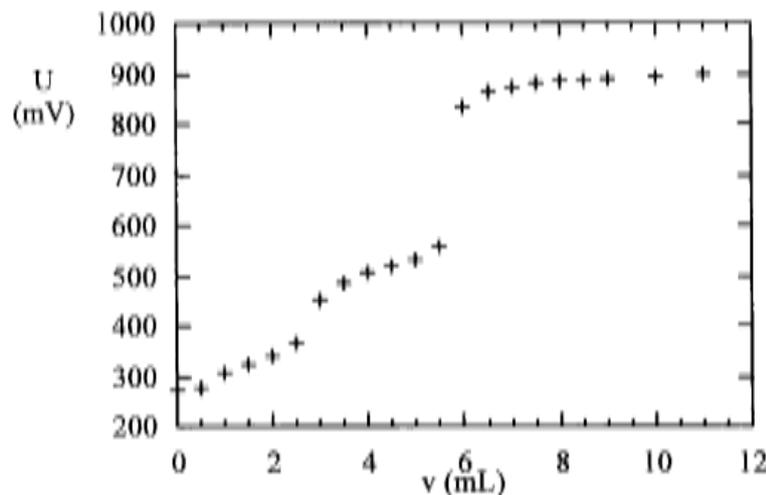
1) On réalise le dosage potentiométrique des ions fer II par des ions Cérium IV. Ecrire la réaction du dosage et calculer sa constante d'équilibre. Conclusion ?

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  $25^\circ \text{C}$ , 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  $\text{HCl}$  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  $\text{HCl}$

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.