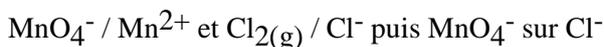
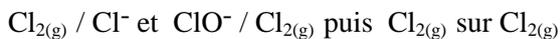


## TD TM5 Oxydoréduction

### Exercice n°1 : Nombres d'oxydation

1.) Déterminer les nombres d'oxydation de l'élément soufre dans les espèces chimiques suivantes :  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , puis pour l'élément azote dans  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Comment évolue le pouvoir oxydant ?

2.) Equilibrer d'abord les demi-équations puis les réactions suivantes et vérifier l'évolution de la valeur des nombres d'oxydation.



### Exercice n°2 : Réaction d'oxydoréduction.

On mélange  $V_1=10,0\text{mL}$  de solution de chlorure d'étain (II) ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ) de concentration  $c_1 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $V_2=10,0\text{mL}$  de solution de chlorure de fer (III) ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) de concentration  $c_2 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On donne :  $E^\circ_1 (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V}$   $E^\circ_2 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$ .

Déterminer la réaction qui se produira ainsi que sa constante d'équilibre. Donner la composition finale du système. En déduire le potentiel d'oxydoréduction de la solution.

### Exercice n°3 : Dismutation

Les tables donnent  $E^\circ_1 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16\text{V}$  et  $E^\circ_2 (\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,52\text{V}$ .

1.)  $\text{Cu}^+$  est-il stable en solution aqueuse ? Ecrire la réaction que l'on peut envisager.

2.) Déterminer  $E^\circ_3 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})})$ .

### Exercice n°4 : Précipitation.

A une solution de iodure de potassium ( $\text{K}^+$ ,  $\text{I}^-$ ), on ajoute du nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ).

Calculer les potentiels standard des nouveaux couples d'oxydo-réduction à envisager dans l'hypothèse d'une précipitation. Que se passe-t-il en solution ?

On donne :  $E^\circ_1 (\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}) = 0,80\text{V}$   $E^\circ_2 (\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-) = 0,54\text{V}$   $\text{pK}_s (\text{AgI}_{(\text{s})}) = 16$ .

### Exercice n°5 : Pile étain-mercure.

On considère la pile schématisée par : **1** Pt /  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  //  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  / **Pt 2**  
avec  $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1} = c_1$ ;  $[\text{Hg}_2^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = c_2$ ;  $[\text{Sn}^{4+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{Sn}^{2+}]_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

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

On donne  $E^\circ_1 (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$ ;  $E^\circ_2 (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$ ,  $F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$  la constante de Faraday.

1.) Déterminer le potentiel initial de chacune des électrodes; en déduire la polarité de la pile et l'équation 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 n°6 : Dosage d'oxydoréduction.

On oxyde  $10 \text{ mL}$  d'éthanal  $\text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{aq})}$  de concentration  $c_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

( $E^\circ_1 (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{aq})}) = -0,10\text{V}$ ) en milieu acide par du nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) de concentration  $c_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $E^\circ_2 (\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(\text{s})}) = 0,80\text{V}$ ).

Calculer le potentiel à l'équivalence (on supposera  $\text{pH} \approx 0$ ).

Exercice n°7 : Dosage de  $\text{Fe}^{2+}$  par  $\text{MnO}_4^-$

On considère les deux couples redox :  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :  $E^\circ_1 = 0,77 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 0$   
 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  :  $E^\circ_2 = 1,51 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 0$

1.) Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage, calculer sa constante d'équilibre et vérifier qu'elle est bien quasi-totale et peut donc être utilisée pour effectuer un dosage.

2) On met :

- Dans la burette :  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{K}^+$   $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , volume  $V_2$
- Dans le bécher :
  - $V_1 = 20 \text{ mL}$  de solution à doser de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$   $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
  - 50 mL d'eau
  - 4 mL d'acide sulfurique pour acidifier le milieu ( $\text{pH} = 0$ )

Déterminer le volume versé à l'équivalence.

Déterminer l'expression du potentiel de la solution en fonction de  $V_2$ .

3) Tracer la courbe expérimentale obtenue. Déterminer le dispositif expérimental nécessaire.