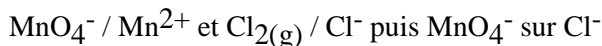
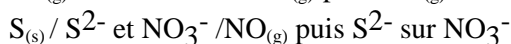
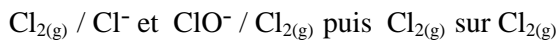


TD TM5 Oxydoréduction

Exercice n°1 : Nombres d'oxydation

1.) Déterminer les nombres d'oxydation de l'élément soufre dans les espèces chimiques suivantes : H_2S , SO_2 , HSO_4^- , SO_4^{2-} , puis pour l'élément azote dans NH_3 , N_2O_3 , 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) (Cl^- , 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) (Cl^- , 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.) 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 (K^+ , I^-), on ajoute du nitrate d'argent (Ag^+ , 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 : $E^\circ_1 (\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}) = 0,80\text{V}$ $E^\circ_2 (\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-) = 0,54\text{V}$ $\text{p}K_s (\text{AgI}_{(\text{s})}) = 16$.

Exercice n°5 : Pile étain-mercure.

On considère la pile schématisée par : **1** Pt / Hg^{2+} , Hg_2^{2+} // Sn^{4+} , 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 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 (Ag^+ , 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 Fe^{2+} par 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 : MnO_4^- , 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 Fe^{2+} , 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.