

GÉNÉRALISATION DE L'OXYDO-RÉDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE

Exercice 1 : Faire le point

1. Classer les uns par rapport aux autres les couples : Cu^{2+}/Cu , Fe^{2+}/Fe et Fe^{3+}/Fe . Indiquer les réactions naturelles auxquelles ils peuvent donner lieu.
2. Définir le potentiel standard d'un couple redox. Préciser cette définition pour les couples $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et Ag^+/Ag .
3. Ecrire la demi-équation électronique du couple NO_3^-/NO .
4. Citer trois éléments de la famille des halogènes. Préciser leur structure électronique externe et la formule du corps simple correspondant.
5. Décrire la demi-pile correspondant au couple Fe^{3+}/Fe .
6. Comparer les propriétés oxydantes de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique.
7. Comment peut-on mettre en évidence la présence de diiode dans une solution aqueuse ?
8. Justifier l'inexistence de l'iodure de fer (III).
9. Citer trois corps contenant l'élément manganèse, en précisant leur aspect.
10. Etablir la demi-équation électronique du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et en déduire l'équation-bilan de la réaction des ions permanganate et les ions fer (II).
11. Préciser l'influence du pH sur le déroulement de la réaction entre les ions permanganate et les ions Fe(II).
12. Expliquer pourquoi les solutions de permanganate ne sont jamais acidifiées par l'acide chlorhydrique.
13. Etablir la demi-équation électronique du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, puis celle du couple éthanal-éthanol. En déduire l'équation-bilan de la réaction naturelle entre ces couples.
14. Prévoir quelle est la réaction naturelle entre les couples $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{C}^{3+}$ et Cl_2/Cl^- . S'agit-il d'une réaction totale ?
15. Donner la définition d'un dosage. Quelles sont les caractéristiques d'une réaction de dosage ?
16. Donner la définition du point d'équivalence d'un dosage.
17. Quelle est la demi-équation électronique du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$? Comment les ions permanganate peuvent-ils être mis en évidence ?
18. Comment savoir si une réaction d'oxydoréduction sera totale ? Comment savoir si elle sera spontanée ?
19. Pourquoi le milieu réactionnel doit-il être acide pour qu'on puisse effectuer une manganimétrie ?
20. Quelle est la définition électronique du point d'équivalence d'un dosage d'oxydoréduction ?
21. Comment repère-t-on le point d'équivalence par manganimétrie ? Quelle est la relation existante entre les volumes et les concentrations, à l'équivalence, du dosage des ions fer (II) ?
22. Peut-on doser une solution de chlorure de fer (II) par manganimétrie ?
23. Quelle est l'équation-bilan de la réaction de l'acide nitrique sur les ions fer (II).
24. Quelle est la demi-équation électronique du couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$? Nommer $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
25. Quelle est l'équation-bilan de la réaction de dosage du diiode I_2 par l'ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$?
26. Comment repère-t-on le point d'équivalence en iodométrie ?

- 27.** Quelle est la relation existante entre les concentrations et les volumes au point d'équivalence du dosage du diiode par les ions thiosulfate ?
- 28.** Pourquoi le milieu réactionnel ne doit-il pas être très acide dans le cas d'une iodométrie ?
- 29.** Que devient le diiode en milieu basique ?

Exercice 2 : Force électromotrice d'une pile

- 1.** La pile $Zn/Zn^{2+} // Fe^{2+}/Fe$ a une force électromotrice de 3,32 V. La pile $Fe/Fe^{2+}/Cu^{2+}/Cu$ a une force électromotrice de 0,78 V. Calculer la force électromotrice de la pile $Zn/Zn^{2+}/Cu^{2+}/Cu$.
- 2.** Exprimer la force électromotrice en fonction des potentiels redox des couples mis en jeu. Montrer comment on mesure un potentiel redox à partir de l'expression précédente.
- 3.** Lorsqu'on donne les potentiels redox de deux couples 1 et 2, quels faits expérimentaux peut-on prévoir ?
- 4.** Définir le point d'équivalence dans le cas d'un dosage d'oxydoréduction.

Exercice 3 : Préparation de l'eau de javel

L'eau de Javel, désinfectant d'usage courant, est fabriquée par action du dichlore gazeux sur une solution d'hydroxyde de sodium.

- 1.** Cette réaction d'oxydoréduction met en jeu les deux couples donnés ci-dessous: $ClO(aq)/Cl_2(g)$ et $Cl_2(g)/Cl^-(aq)$.
Ecrire les deux demi-équations d'oxydoréduction correspondantes.
- 2.** A partir de ces deux demi-équations d'oxydoréduction, donner une équation chimique ayant pour seuls réactifs $Cl_2(g)$ et H_2O .
- 3.** Ecrire l'équation de la réaction acido-basique entre les ions oxonium et les ions hydroxyde.
- 4.** En combinant les deux dernières équations, écrire l'équation chimique de synthèse de l'eau de Javel.

Exercice 4 : Oxydation de l'eau oxygénée

Une solution aqueuse de permanganate de potassium peut oxyder l'eau oxygénée en milieu acide.

- 1.** Ecrire l'équation de cette réaction d'oxydoréduction sachant que les couples mis en jeu sont : $O_2(ag)/H_2O_2$ et $MnO_4^-(aq)/Mn^{2+}(aq)$
- 2.** On utilise $V_0 = 12 \text{ mL}$ de solution de permanganate de potassium de concentration $C_0 = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour oxyder $V = 20 \text{ mL}$ d'eau oxygénée. Déterminer la concentration C de l'eau oxygénée.

Exercice 5 : Oxydation de l'éthanol

L'éthanol peut s'oxyder en éthanal CH_3CHO , et que l'éthanal peut s'oxyder en acide acétique CH_3CO_2H .

- 1.** Montrer que l'on peut définir deux couples redox CH_3CHO/CH_3CH_2OH et CH_3CO_2H/CH_3CHO .
- 2.** Ecrire les demi-équations relatives à ces deux couples redox.
- 3.** Ecrire les réactions de l'ion MnO_4^- , en milieu acide sur l'éthanol, puis sur l'éthanal.
- 4.** Situer les deux couples étudiés en 1-, par rapport au couple MnO_4^-/Mn^{2+} .

Exercice 6 : Dosage en retour

Afin de doser une solution de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$, on fabrique une solution titrée de sulfate de fer II $FeSO_4$ à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$

- 1.** Ecrire les demi équations des couples $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et Fe^{3+}/Fe^{2+} . Que peut-on dire de cette réaction.
- 2.** Il n'est pas possible de procéder à un dosage simple, car les ions $Cr_2O_7^{2-}$ sont jaune-orangé, Cr^{3+} verts et Fe^{3+} rouille. On ne verrait aucun changement de couleur à l'équivalence. On procède alors de la façon suivante :

- ❖ Dans 50 mL de la solution titrée de sulfate de fer (II), on verse 10 mL de la solution de dichromate de potassium. On admettra que les ions Fe^{2+} sont en excès par rapport aux ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
 - ❖ On admettra que les ions Fe^{2+} sont en excès par rapport aux ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
 - ❖ Il suffit alors de doser les ions Fe^{2+} restant par le permanganate de potassium KMnO_4 . Pour cela, on utilise une solution à 0,01 mol.L⁻¹ de permanganate de potassium KMnO_4 . La teinte violette persiste pour un volume versé de cette solution de 12,0 cm³.
- Calculer la quantité de matière d'ions permanganate MnO_4^- versés à l'équivalence.
 - Calculer la quantité de matière d'ions Fe^{2+} oxydés par les ions MnO_4^-
 - Calculer la quantité de matière d'ions Fe^{2+} contenus dans les 50 mL du prélèvement initial.
 - Quelle est la quantité de matière d'ions Fe^{2+} oxydés par les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$? Quelle est la quantité de matière d'ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qui ont réagi ? En déduire la concentration, en mol.L⁻¹, de la solution de dichromate de potassium étudiée.

Exercice 7 : Mélange fer + aluminium + acide sulfurique H_2SO_4

A une masse $m = 8,2$ g d'un mélange aluminium et fer on ajoute une solution diluée d'acide sulfurique en excès. On recueille $V = 7,84$ L de dihydrogène. On notera x la quantité de matière de fer en mol et y celle d'aluminium. On donne en g/mol : $M(\text{Al}) = 27$; $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{S}) = 32$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{Fe}) = 56$ et le volume molaire $22,4 \text{ L mol}^{-1}$.

Danger !! Les deux métaux sont attaqués par l'acide

1. Quelle est la quantité de matière de dihydrogène ?

2. Ecrire les équations bilan

3. En déduire une 1^{ère} relation entre x et y et la quantité de dihydrogène en mol.

4. Ecrire une autre relation entre x et y et la masse du mélange. Quelle est la composition du mélange en % massique.

Exercice 8 : Dosage d'une solution de destop par conductimétrie

On veut doser une solution de Destop par une méthode conductimétrique. Le fabricant indique sur la bouteille que la densité est $d = 1,2$ et que la solution contient 20% en masse d'hydroxyde de sodium. La masse volumique de l'eau est $\mu_e = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

1. Montrer que la concentration C_0 de cette solution S_0 est voisine de 6 mol.L⁻¹.

2. Pour réaliser ce dosage on utilise une solution de chlorure d'hydrogène de concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

3. On dilue 500 fois la solution S_0 pour obtenir la solution S_1 . On dose un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ de cette solution S_1 .

Après chaque ajout de la solution titrante, on relève la valeur efficace de la tension aux bornes de la cellule conductimétrique et de l'intensité du courant. Les résultats sont regroupés ci-dessous :

$V_2 (\text{mL})$	2	4	6	8	10	12	14	16	18
I (mA)	61,2	56,5	52	46,7	40,7	35,9	53,4	70,4	87
U (V)	6,43	6,45	6,47	6,47	6,49	6,5	6,45	6,47	6,5

- Déterminer la conductance G de la solution pour chaque volume V_2 de solution titrante. Tracer la courbe $G = f(V_2)$. En déduire la valeur $V_{2\text{éq}}$ du volume de solution titrante versé à l'équivalence.
- Déterminer la concentration des ions hydroxyde dans la solution S_1 puis dans la solution S_0 .

- 4.** Déterminer le pourcentage massique d'hydroxyde de sodium dans la solution S_0 . Le résultat est-il en accord avec la valeur annoncée par le fabricant ?

Exercice 9 : Dosage d'une solution de traitement de pelouse par manganimétrie

On veut déterminer le pourcentage massique de fer (présent sous la forme Fe^{2+}) contenu dans un produit anti mousse utilisé pour traiter les pelouses. Pour cela on réalise un dosage d'une solution de ce produit par une solution de permanganate de potassium acidifiée.

- 1.** Donner l'équation de la réaction entre les ions fer (II) et les ions permanganate, sachant que ces espèces appartiennent aux couples redox : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.
- 2.** Dresser le tableau d'avancement de la réaction de dosage.
- 3.** En déduire une relation entre les quantités de matière des réactifs introduits à l'équivalence.
- 4.** On prépare une solution S en dissolvant $m = 10 \text{ g}$ de produit anti mousse dans $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'eau distillée. On prélève $V_1 = 20 \text{ mL}$ de cette solution et on dose les ions fer (II) de cette prise d'essai par une solution de permanganate de potassium de concentration $C_2 = 2,0 \cdot 10^2 \text{ mol.L}^{-1}$ préalablement acidifiée. Le volume versé à l'équivalence est $V_{\text{éq}} = 13 \text{ mL}$.
 - a)** Déterminer la concentration C_1 des ions Fe^{2+} dans la solution S_0 .
 - b)** En déduire la quantité de matière d'ions fer (II) dans la solution S_0 .
 - c)** Déterminer alors le pourcentage massique de fer dans le produit anti mousse.