

## Exercices sur les réactions d'oxydoréduction

- Déterminer les nombres d'oxydation de I dans  $\text{IO}_3^-$ , de Cl dans  $\text{HClO}_4$ , de P dans  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$
- Equilibrer les réactions redox en faisant intervenir le couple  $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$  :
  - $\text{Zn} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{NO}$
  - $\text{I}^- + \text{Br}_2 \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{Br}^-$
  - $\text{Ag}^+ + \text{HCHO} \rightarrow \text{Ag} + \text{HCOOH}$
- L'iode réagit avec le thiosulfate suivant la réaction :  $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$   
Calculer le volume de solution de thiosulfate  $0,0525 \text{ mol.L}^{-1}$  est nécessaire pour réagir avec  $0,65 \text{ g}$  de  $\text{I}_2$ .
- Exercice d'après bts 1992

On veut vérifier la teneur en chrome d'un acier 35 CD 4 par une méthode chimique. Les grandes lignes du principe sont les suivantes :

Une prise d'essai de masse  $m$  est attaquée par de l'acide sulfurique dilué : le chrome et le manganèse sont oxydés respectivement à l'état d'ions  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ .

En milieu acide fort le peroxydisulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , appelé encore persulfate, oxyde les ions chrome  $\text{Cr}^{3+}$  en ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et les ions  $\text{Mn}^{2+}$  en ions  $\text{MnO}_4^-$ , ces réactions étant catalysées par les ions argent  $\text{Ag}^+$ .

L'excès de peroxydisulfate et les ions permanganate sont alors éliminés en traitant la solution à l'ébullition par de l'acide chlorhydrique.

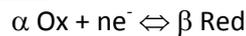
La solution alors obtenue contient les ions dichromate qui peuvent être dosés par une solution de sel de Mohr  $[\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}]$  soit par une méthode directe, soit en retour.

- En décomposant chaque réaction en deux demi-réactions, écrire les équations bilans des réactions suivantes en précisant les oxydations et les réductions :
  - action de l'ions peroxydisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  sur l'ion  $\text{Cr}^{3+}$
  - action de l'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sur l'ion  $\text{Fe}^{2+}$
  - action de l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  sur l'ion  $\text{Fe}^{2+}$

Couple	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
Potentiel d'oxydoréduction $E_0$ (Volts)	2,10	1,51	1,39	1,33	0,77

- Dosage en retour : sur une prise d'essai d'acier 35 CD 4 de masse  $m = 1 \text{ g}$ , on réalise les opérations indiquées. Dans la solution à doser contenant l'ion dichromate, on verse un excès, soit  $V_1 = 15 \text{ mL}$  d'une solution de sel de Mohr de concentration molaire volumique  $c_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .  
La solution de sel de Mohr a été acidifiée par de l'acide sulfurique.  
L'excès de sel de Mohr est dosé par une solution de permanganate de potassium de concentration molaire volumique  $c_2 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ . Il faut verser  $V_2 = 9,3 \text{ cm}^3$  de cette solution pour obtenir une teinte rose persistante. Déterminer la teneur en chrome, exprimée en % massique, de l'acier étudié. Conclusion.  
On donne la Masse molaire atomique du Chrome  $\text{Cr} = 52 \text{ g.mol}^{-1}$

5. Exercice d'après bts 2006 sur les couples redox : application à l'étude d'une pile  
Données :



$$\text{à } 25^\circ\text{C} : E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^\alpha}{[\text{Red}]^\beta} = -0,76 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}, E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ V} \quad E_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51 \text{ V}$$

$$M_{\text{Zn}} = 65,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

1. Une lame de zinc plonge dans un volume  $v = 100 \text{ mL}$  de solution de sulfate de zinc de concentration  $C = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ .
  - a. Donner la demi-équation électronique du couple étudié.
  - b. En utilisant la formule de Nernst exprimer le potentiel de ce couple dans les conditions de l'expérience. Calculer sa valeur numérique.
2. Un fil de platine plonge dans un volume  $v = 100 \text{ mL}$  d'une solution contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  de concentrations :  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
  - a. Donner la demi-équation électronique du couple étudié.
  - b. Exprimer le potentiel de ce couple dans les conditions de l'expérience. Calculer sa valeur numérique.
3. On constitue une pile en associant les deux électrodes précédentes
  - a. Faire un schéma de cette pile.
  - b. Écrire l'équation-bilan traduisant la réaction naturelle qui a lieu lorsque la pile débite, et calculer sa constante d'équilibre. Que peut-on en conclure ?
  - c. Préciser les signes des bornes de cette pile sur le schéma. Calculer sa f.é.m. au début du fonctionnement.
4. On fait débiter cette pile dans une résistance. A une date "t" on constate que la masse de l'électrode de zinc a diminué de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ g}$ .  
 En déduire les concentrations des ions  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  à la date "t".
5. On désire connaître avec précision la concentration  $C_1$  des ions  $\text{Fe}^{2+}$  de la solution contenue dans l'une des demi-piles à la date "t". Pour ce faire, on prélève avec précision un volume  $V_1 = 10 \text{ mL}$  de cette solution dans un bêcher, on y ajoute  $1 \text{ mL}$  d'acide sulfurique à  $30 \%$ , puis on dose cette solution en versant progressivement une solution de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  de concentration  $C_2 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à l'aide d'une burette graduée. Au début du dosage, la solution de permanganate versée dans le bêcher se décolore; elle cesse de se décolorer lorsqu'on a versé un volume  $V_{2E} = 10,6 \text{ mL}$  (point d'équivalence).
  - a. Ecrire les demi-réactions et l'équation bilan de la réaction de ce dosage.
  - b. Indiquer la relation à l'équivalence entre  $C_1$ ,  $V_1$ ,  $C_2$ , et  $V_{2E}$ , puis calculer la concentration  $C_1$ . Cette valeur est-elle en accord avec le résultat de la question 4 ?