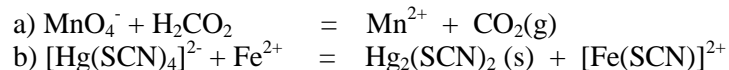


**Oxydoréduction**

**Exercice 1 :**

Ajuster les nombres stœchiométriques des équations des réactions suivantes, réalisées en milieu acide et déterminer les constantes d'équilibre de chacune de ces réactions.



Données:

$$E^\circ([\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} / \text{Hg}_2(\text{SCN})_2(\text{s})) = 0,238\text{V}$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{V}$$

$$E^\circ([\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,59\text{V}$$

$$E^\circ([\text{CO}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{CO}_2) = 0,25\text{V}$$

**Exercice 2 :**

- 1) Etablir l'expression du potentiel rédox des couples  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$  et  $\text{I}_2/\text{I}^-$  en fonction du pH en prenant les cc des espèces considérées égales à  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  et calculer ces potentiels à  $\text{pH}=0$  et  $\text{pH}=10$ .
- 2) Tracer un diagramme de prédominance, à  $\text{pH}=0$  et  $\text{pH}=10$ , des espèces relatives aux couples rédox  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$  et  $\text{I}_2/\text{I}^-$  en prenant les cc des espèces considérées égales à  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  à la frontière. Que peut-on en déduire quant à la stabilité du diiode à ces pH ?
- 3) on dispose d'un volume  $V=1000\text{mL}$  d'une solution de  $\text{pH}=10$  contenant  $n_1=10^{-4}\text{mol}$  d'iodate de sodium et  $n_2=0,02\text{mol}$  d'iodate de potassium.

Que va-t-il se passer si on acidifie la solution ?

- 4) quelle cc maximale en diiode peut-on ainsi obtenir, si on considère que cette addition n'entraîne pas de variation du volume de la solution ?

Quel est alors le pH de la solution ?

Quelle est la quantité d'acide fort qu'il faut ajouter à cette solution pour obtenir 90% de cette cc maximale ?

Données :

$$E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1,19\text{V} ; E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62\text{V}.$$

**Exercice 3 :**

On réalise par potentiométrie le dosage de  $20\text{mL}$  d'une solution aqueuse d'éthanol par une solution de permanganate de potassium de cc  $0,01\text{mol.L}^{-1}$

<sup>1</sup>, en milieu acide. On considérera que le pH de la solution d'éthanol est maintenu égale à 0 durant tout la dosage.

- 1) Donner la liste du matériel et des produits nécessaires à ce dosage, en particulier indiquer, en justifiant votre choix, la nature des électrodes que l'on peut utiliser.
- 2) Faire un schéma légende.
- 3) Ecrire les demi-équations électroniques relatives aux deux couples en présence.
- 4) A l'aide des potentiels standard, déterminer dans quel sens se produit la réaction qui a lieu entre les deux couples.
- 5) A l'équivalence, le volume versé de solution de permanganate de potassium est égale à  $20\text{mL}$ . Déterminer  $C(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$
- 6) La formule de Nernst étant admise, calculer le potentiel d'oxydoréduction de la solution :
  - a) à la demi-équivalence
  - b) à l'équivalence
  - c) à la double équivalence.
- 7) Tracer l'allure générale de la courbe représentant le potentiel d'oxydoréduction E en fonction du volume V de solution de permanganate versé ; placer les points particuliers déterminés à la question précédente.

Données :

$$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{V}$$

$$E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,1\text{V}.$$

**Exercice 4:**

En se limitant à  $\text{Al}(\text{s})$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , établir le diagramme E-pH des systèmes de l'aluminium pour une cc totale en aluminium dissous  $[\text{Al}_{\text{dissous}}] = 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$ .

Préciser le domaine d'existence ou de prédominance des espèces.

Données :

$$\text{Al}^{3+}/\text{Al}(\text{s}) : E^\circ = -1,66\text{V} ; \quad \text{p}K_S(\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})) = 36,3$$

$$\text{Al}(\text{OH})_4^- : \log \beta = 35.$$