

### **EXERCICE 1 :**

Écrire les demi-équations des couples oxydant/réducteur suivants :

1.  $\text{NO}_3\text{-}(aq) / \text{HNO}_2(aq)$
2.  $\text{Ag}_2\text{O}(s) / \text{Ag}(s)$
3.  $\text{CO}_2(g) / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(aq)$
4.  $\text{ClO}_3\text{-}(aq) / \text{Cl}_2(g)$
5.  $\text{O}_2(g) / \text{H}_2\text{O}_2(aq)$
6.  $\text{S}(s) / \text{H}_2\text{S}(aq)$

### **EXERCICE 2 :**

Une solution acidifiée de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) réagit avec une solution contenant des ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ). Il se forme du chlorure de gaz ( $\text{Cl}_2$ ).

1. Écrire les demi-équations correspondant à ces couples :  $\text{MnO}_4\text{-}(aq) / \text{Mn}^{2+}$  ;  $\text{Cl}_2(g) / \text{Cl}^-(aq)$
2. Déduire l'équation bilan de la transformation chimique.
3. Calculer le volume de dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) pouvant être produit à partir de 10 g de permanganate de potassium solide. L'acide est en excès.

### **EXERCICE 3 :**

À un volume  $V = 20 \text{ mL}$  d'une solution de nitrate de plomb II  $[\text{Pb}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ , on ajoute, sans variation de volume à  $25^\circ\text{C}$ , 200 mg de poudre d'étain ( $\text{Sn}(s)$ ).

À l'état final,  $[\text{Sn}^{2+}] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ .

À  $25^\circ\text{C}$ , la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de la réaction est égale à 0,33.

1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation.
2. Calculer la valeur du quotient de réaction à l'état initial du système considéré.
3. En déduire le sens d'évolution spontanée du système.

Données :

- Couples :  $\text{Pb}^{2+}(aq) / \text{Pb}(s)$  ;  $\text{Sn}^{2+}(aq) / \text{Sn}(s)$

### Exercice 4:

Le titrage des ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  contenus dans une solution de sel de Mohr peut se faire à l'aide d'une solution de sulfate de cérium contenant des ions cérium (IV)  $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$ . Quelques gouttes d'orthophénanthroline sont introduites initialement dans l'érlemeyer.

Les deux couples oxydo-réducteurs mis en jeu sont :

- $\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) / \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$
- $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

L'orthophénanthroline prend une couleur jaune-orangée en présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  et bleue avec les ions  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ .

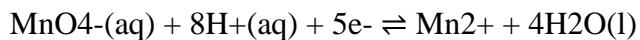
- a. Établir l'équation de la réaction support du titrage.
- b. Donner le rôle de l'orthophénanthroline.
- c. Expliquer comment repérer le virage du titrage.

### Solution EX1:

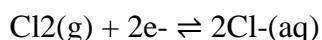
1. Demi-équation :  $\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
2. Demi-équation :  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
3. Demi-équation :  $2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$
4. Demi-équation :  $2\text{ClO}_3^-(\text{aq}) + 12\text{H}^+(\text{aq}) + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
5. Demi-équation :  $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$
6. Demi-équation :  $\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$

### Solution EX2:

1. Demi-équation du couple  $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}$  :

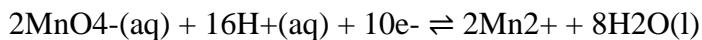


Demi-équation du couple  $\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-(\text{aq})$  :



## 2. Équation bilan :

Pour équilibrer les électrons échangés, il faut multiplier la demi-équation du couple MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> (aq) / Mn<sup>2+</sup> par 2 et celle du couple Cl<sub>2</sub>(g) / Cl<sup>-</sup>(aq) par 5.

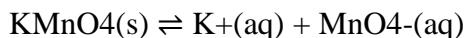


L'équation bilan est :  $2\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 16\text{H}^+(\text{aq}) + 10\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 5\text{Cl}_2(\text{g})$

## 3. Volume de dichlore

(Cl<sub>2</sub>) produit :

Équation de dissolution du KMnO<sub>4</sub>(s) dans l'eau :



Masse molaire du KMnO<sub>4</sub> :

$$M = 39,1 + 54,9 + 4 \times 16 = 158 \text{ g/mol}$$

Nombre de moles de MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> :

$$n_0 = m/M = 10 \text{ g} / 158 \text{ g/mol} = 0,063 \text{ mol}$$

Tableau d'avancement :

	$2\text{MnO}_4^-(\text{aq})$	$10\text{Cl}^-(\text{aq})$	$16\text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{aq})$	$2\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	$5\text{Cl}_2(\text{aq})$	$8\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Etat initial $x = 0$	$n_0$	$n_1$	Excés	0	0	Excés
Etat intermédiaire $x$	$n_0 - 2x$	$n_1 - 10x$	Excés	$2x$	$5x$	Excés
Etat final $x = x_{\max}$	$n_0 - 2x_{\max}$	$n_1 - 10x_{\max}$	Excés	$2x_{\max}$	$5x_{\max}$	Excés

Si Mn est limitant, alors  $n_0 - 2x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = n_0 = 0,063 \text{ mol}$

Le nombre de moles de Cl<sub>2</sub> produit :

$$n(\text{Cl}_2) = 5x_{\max} = 5 \times 0,063 \text{ mol} = 0,315 \text{ mol}$$

On en déduit le volume de dichlore (Cl<sub>2</sub>) :

$$V(Cl_2) = V_m \times n(Cl_2) = 25 \text{ mL/mol} \times 0,315 \text{ mol} = 7,875 \text{ mL}$$

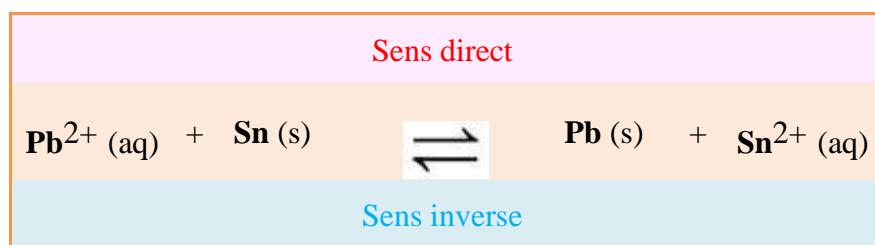
### Solution EX3 :

1. Équation de la réaction modélisant la transformation :

Réactifs : Solution de nitrate de plomb II : Pb<sup>2+</sup>(aq) + 2NO<sub>3</sub>-(aq) ; Étain en poudre : Sn(s)

Produits : Plomb à l'état solide : Pb(s) ; Ions étain II : Sn<sup>2+</sup>(aq)

Réaction d'oxydoréduction :

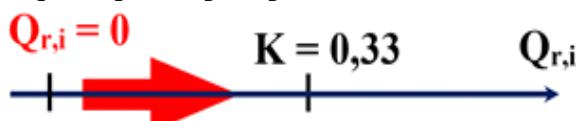


2. Valeur du quotient de réaction à l'état initial Q<sub>r,i</sub> du système considéré :

$$Q_{r,i} = [Pb^{2+}]_i \times [Sn^{2+}]_i = (1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}) \times (0,0 \text{ mol/L}) = 0$$

3. Sens d'évolution spontanée du système :

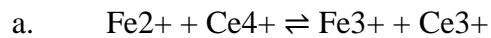
La valeur du quotient de réaction Q<sub>r,i</sub> = 0 à l'état initial. Puisque K = 0,33, qui est inférieur à Q<sub>r,i</sub>, le système évoluera dans le sens direct de la réaction pour atteindre l'équilibre, c'est-à-dire que le plomb précipitera et les ions étain II diminueront.



Évolution dans le sens direct de l'équation       $Q_{r,i} < K$



## Corrigé EX4



b. L'orthophénanthroline est un indicateur coloré qui change de couleur au moment de l'équivalence, lorsque le réactif à doser a totalement réagi.

c. Avant l'équivalence, en présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ , l'indicateur prend une couleur jaune-orangée. Au point d'équivalence, une fois que tous les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ont réagi, l'indicateur change de couleur pour devenir bleue en présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Ce changement de couleur indique que le titrage est terminé et permet de déterminer la quantité de  $\text{Ce}^{4+}$  nécessaire pour réagir avec tous les ions  $\text{Fe}^{2+}$  présents dans la solution.