

EXERCICE 1 :

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

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

EXERCICE 2 :

Une solution acidifiée de permanganate de potassium (KMnO_4) réagit avec une solution contenant des ions chlorure (Cl^-). Il se forme du chlorure de gaz (Cl_2).

1. Écrire les demi-équations correspondant à ces couples : $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}$; $\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-(\text{aq})$
2. Déduire l'équation bilan de la transformation chimique.
3. Calculer le volume de dichlore (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°C , 200 mg de poudre d'étain ($\text{Sn}(\text{s})$).

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

À 25°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.

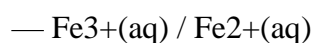
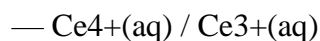
Données :

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

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 cerium contenant des ions cerium (IV) $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$. Quelques gouttes d'orthophénantroline sont introduites initialement dans l'erlenmeyer.

Les deux couples oxydo-réducteurs mis en jeu sont :



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

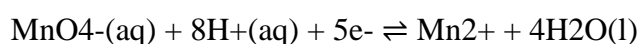
- Établir l'équation de la réaction support du titrage.
- Donner le rôle de l'orthophénantroline.
- Expliquer comment repérer le virage du titrage.

Solution EX1:

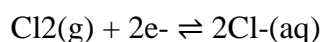
- Demi-équation : $\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- Demi-équation : $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$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

Solution EX2:

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

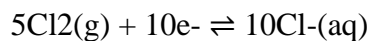
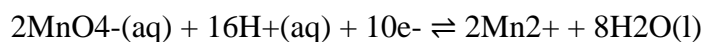


Demi-équation du couple $\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-(\text{aq})$:



2. Équation bilan :

Pour équilibrer les électrons échangés, il faut multiplier la demi-équation du couple $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}$ par 2 et celle du couple $\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^- (\text{aq})$ par 5.

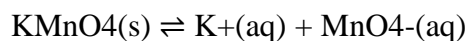


L'équation bilan est : $2\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 16\text{H}^+ (\text{aq}) + 10\text{Cl}^- (\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 5\text{Cl}_2(\text{g})$

3. Volume de dichlore

(Cl_2) produit :

Équation de dissolution du $\text{KMnO}_4(\text{s})$ dans l'eau :



Masse molaire du KMnO_4 :

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

Nombre de moles de MnO_4^- :

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

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	Excès	0	0	Excès
Etat intermédiaire x	$n_0 - 2x$	$n_1 - 10x$	Excès	$2x$	$5x$	Excès
Etat final $x = x_{\text{max}}$	$n_0 - 2x_{\text{max}}$	$n_1 - 10x_{\text{max}}$	Excès	$2x_{\text{max}}$	$5x_{\text{max}}$	Excès

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

Le nombre de moles de Cl_2 produit :

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

On en déduit le volume de dichlore (Cl₂) :

$$V(\text{Cl}_2) = V_m \times n(\text{Cl}_2) = 25 \text{ mL/mol} \times 0,315 \text{ mol} = 7,875 \text{ mL}$$

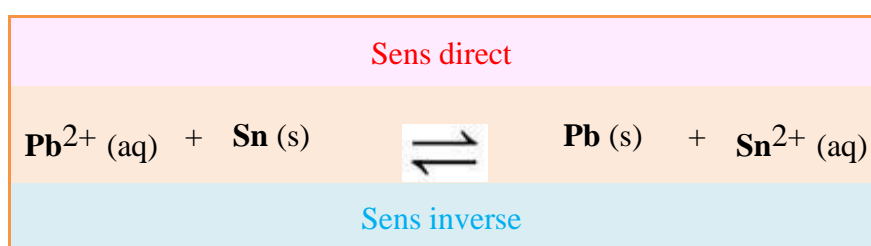
Solution EX3 :

1. Équation de la réaction modélisant la transformation :

Réactifs : Solution de nitrate de plomb II : $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq})$; Étain en poudre : $\text{Sn}(\text{s})$

Produits : Plomb à l'état solide : $\text{Pb}(\text{s})$; Ions étain II : $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$

Réaction d'oxydoréduction :

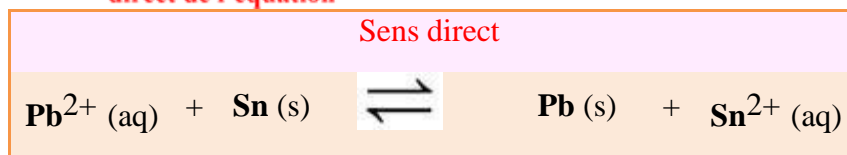
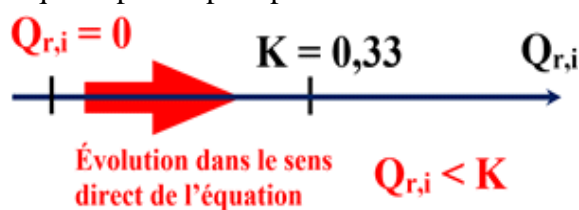


2. Valeur du quotient de réaction à l'état initial $Q_{r,i}$ du système considéré :

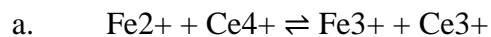
$$Q_{r,i} = [\text{Pb}^{2+}]_i \times [\text{Sn}^{2+}]_i = (1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}) \times (0,0 \text{ mol/L}) = 0$$

3. Sens d'évolution spontanée du système :

La valeur du quotient de réaction $Q_{r,i} = 0$ à l'état initial. Puisque $K = 0,33$, qui est inférieur à $Q_{r,i}$, 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.



Corrigé EX4



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