
TRAVAUX DIRIGÉS

DE CHIMIE

CHARLES TUCHENDLER



MPSI 4 – LYCÉE SAINT-LOUIS

ANNÉE 2019/2020

Table des matières

TD n° 8	ÉQUILIBRES D'OXYDORÉDUCTION	1
Exercice n° 1 - Nombre d'oxydation du soufre		1
Exercice n° 2 - Equilibre de réactions		1
Exercice n° 3 - Formule de Nernst		1
Exercice n° 4 - Réaction entre le cadmium et le fer		1
Exercice n° 5 - Oxydoréduction et complexation		2
Exercice n° 6 - Etude d'une pile		2
Exercice n° 7 - Pile de concentration		2
Exercice n° 8 - Diagramme E-pH du magnésium		3
Exercice n° 9 - Stabilité du fer et de ses oxydes dans l'eau		3
Exercice n° 10 - Diagramme E-pH du manganèse		4
Exercice n° 11 - Diagramme E-pH du titane		4
Exercice n° 12 - Diagramme E-pH du chrome		4

ÉQUILIBRES D'OXYDORÉDUCTION

Exercice n° 1 - Nombre d'oxydation du soufre

Déterminer le nombre d'oxydation du soufre dans chacune des espèces soufrées suivantes : SO_2 ; S_8 ; SO_3 ; SO_4^{2-} ; SO_3^{2-} ; H_2S .

Exercice n° 2 - Equilibre de réactions

Equilibrer les équations suivantes et calculer leurs constantes d'équilibre :

1. $\text{Zn(s)} + \text{I}_2(\text{s}) = \text{Zn}^{2+} + \text{I}^-$;
2. $\text{IO}_3^- + \text{I}^- = \text{I}_2(\text{aq})$;
3. $\text{MnO}_4^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{Mn}^{2+} + \text{CH}_3\text{COOH}$

Données :

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

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V} ;$$

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

$$E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,05 \text{ V}.$$

Exercice n° 3 - Formule de Nernst

Ecrire les demi-équations électroniques pour les couples suivants en solution aqueuse et en déduire les formules de Nernst correspondantes :

1. $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$
2. $\text{HgCl}_2(\text{s})/\text{Hg(l)}$
3. $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2$
4. $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2(\text{aq})$
5. $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb(s)}$
6. $\text{CO}_2(\text{g})/\text{CH}_3\text{OH}$
7. $[\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{Pt(s)}$
8. $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$

Exercice n° 4 - Réaction entre le cadmium et le fer

A une solution de chlorure de cadmium CdCl_2 à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute du fer en poudre en excès.

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu.

2. Déterminer la constante d'équilibre associée.
3. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

Données :

$$E_1^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}) = -0,44 \text{ V} ; E_2^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd(s)}) = -0,40 \text{ V}.$$

Exercice n° 5 - Oxydoréduction et complexation

1. Montrer, à partir des données fournies en fin d'énoncé, que Cu^+ est instable en solution aqueuse et qu'il se dismute. Calculer la constante d'équilibre associée à cette réaction.
2. Stabilisation de Cu^+ par l'ammoniac :
 - (a) Sous quelle forme apparaissent majoritairement les degrés d'oxydation I et II du cuivre en milieu ammoniacal ?
 - (b) Calculer les potentiels standard associés aux couples $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ et $\text{Cu(I)}/\text{Cu}$ en milieu ammoniacal. Conclure sur la stabilité du degré d'oxydation I du cuivre dans un tel milieu.

Données :

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V} ;$$

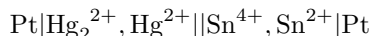
$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V} ;$$

$$\log \beta_4 = 12 \text{ pour } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} ;$$

$$\log \beta_2 = 11 \text{ pour } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ ;$$

Exercice n° 6 - Etude d'une pile

On considère la pile suivante :



avec $[\text{Hg}_2^{2+}]_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Hg}_2^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Sn}^{2+}]_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Sn}^{4+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les solutions dans les deux compartiments ont les mêmes volumes $V = 50,0 \text{ mL}$.

1. Déterminer le potentiel initial de chacune des électrodes ; en déduire la polarité de la pile et l'équation-bilan de sa réaction de fonctionnement.
2. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus ainsi que la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.

Données :

$$E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V} \text{ et } E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$$

Exercice n° 7 - Pile de concentration

On réalise la pile suivante :

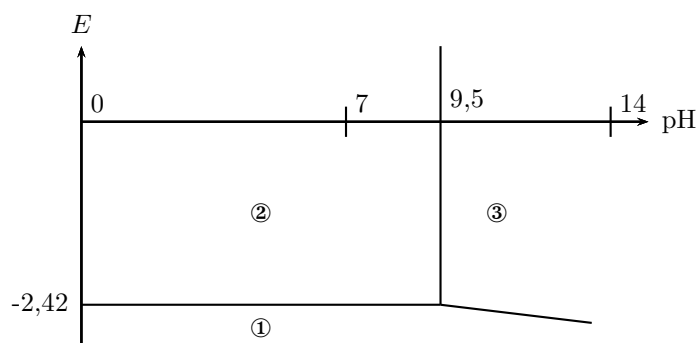
- Le bécher 1 contient 1 litre de solution dans laquelle $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Le bécher 2 contient 1 litre de solution dans laquelle $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Deux électrodes de platine plongent dans les béchers 1 et 2 et une solution de nitrate d'ammonium gélifiée assure la jonction interne entre les deux compartiments.

1. Calculer la f.é.m. de cette pile de concentration et préciser la polarité des électrodes.
2. On relie les deux électrodes par un fil conducteur. Écrire l'équation-bilan de fonctionnement de la pile et déterminer $[\text{Fe}^{3+}]$ et $[\text{Fe}^{2+}]$ dans chaque bécher lorsque la pile cesse de débiter. Calculer la quantité d'électricité qui a alors traversé le fil électrique.

Exercice n° 8 - Diagramme E-pH du magnésium

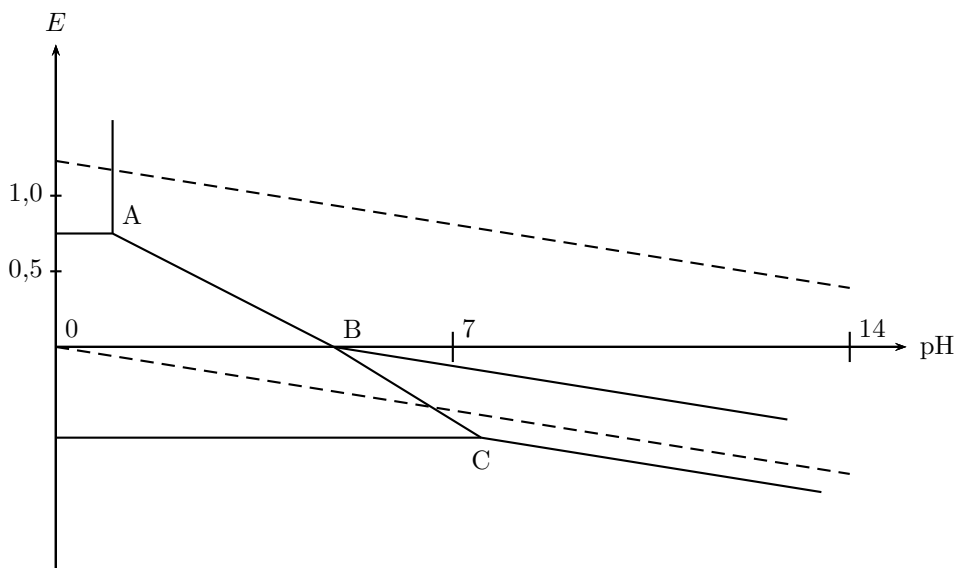
On présente ci-dessous le diagramme E-pH du magnésium pour $C_{\text{tracé}} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Trois espèces interviennent dans ce diagramme : Mg(s) , $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$.



1. Indiquer à quelle zone du diagramme correspondant chacune des espèces citées.
2. Déterminer $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg(s)})$ d'après le diagramme.
3. Calculer le produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium.

Exercice n° 9 - Stabilité du fer et de ses oxydes dans l'eau

On présente ci-dessous le diagramme E-pH du fer pour $C_{\text{tracé}} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ superposé à celui de l'eau. Cinq espèces du fer interviennent dans ce diagramme : Fe(s) , $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ et FeO(OH)(s) .



1. Indiquer à quelle zone du diagramme correspondant chacune des espèces citées.
2. Déterminer les pentes des droites (AB) et (BC) .
3. Donner les équations de réaction d'oxydation du fer par une solution aqueuse basique ainsi que pour une solution basique aérée, c'est-à-dire en présence de dioxygène dissous.

Exercice n° 10 - Diagramme E-pH du manganèse

On prendra pour convention de concentration de tracé $C_{\text{tracé}} = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ puis $C_{\text{tracé}} = 1,00.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Tracer le diagramme E-pH du manganèse relatif aux composés $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$, $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$, $\text{MnO}_2(\text{s})$, $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$.

On donne :

- $E^\circ = 0,57\text{V}$ pour $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$
- $E^\circ = 1,68\text{V}$ pour $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{MnO}_2(\text{s})$
- $E^\circ = 1,51\text{V}$ pour $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$
- $\text{pK}_s = 12,7$ pour $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$

2. En déduire une méthode de préparation de l'ion manganate MnO_4^{2-} vert à partir de l'ion permanganate MnO_4^- violet.

Exercice n° 11 - Diagramme E-pH du titane

Etablir le diagramme E-pH pour les composés $\text{Ti}(\text{s})$, $\text{Ti}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Ti}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{s})$ et $\text{TiO}_2(\text{s})$ pour $C_{\text{tracé}} = 1,00.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- $E^\circ = -1,63 \text{ V}$ pour Ti^{2+}/Ti
- $E^\circ = -0,37 \text{ V}$ pour $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$
- $E^\circ = -0,17 \text{ V}$ pour $\text{TiO}_2/\text{Ti}^{2+}$
- $\text{pK}_s = 35$ pour $\text{Ti}(\text{OH})_3$ et $c = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

Exercice n° 12 - Diagramme E-pH du chrome

Etablir à l'aide des données suivantes la diagramme E-pH du chrome relatif aux différentes composés cités :

- $E^\circ = 1,33 \text{ V}$ pour $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$
- $E^\circ = -0,41 \text{ V}$ pour $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$
- $E^\circ = -0,91 \text{ V}$ pour Cr^{2+}/Cr
- $\text{pK}_s = 30$ pour $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$
- $\text{pK}_a = 14,4$ pour $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{CrO}_2^-$
- $\text{pK}_a = 7,2$ pour $\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$

On prendra pour convention de concentration de tracé $C_{\text{tracé}} = 1,00.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.