

Faculté de Médecine – Annaba

Département de Pharmacie

Laboratoire de Chimie Analytique

TD n° 08 : Réactions D'Oxydoréduction

Exercice 01 :

1-Equilibrez et complétez les demi réactions suivantes, en déterminant les nombres d'oxydations des Eléments et en précisant s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction :

- a) $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2$
- b) $\text{Mn}^{+2} \leftrightarrow \text{MnO}_2$
- c) $\text{IO}_3^- \leftrightarrow \text{I}_2$
- d) $\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$
- e) $\text{I}^- \leftrightarrow \text{I}_2$
- f) $\text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{Cl}^-$
- g) $\text{MnO}_4^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$
- h) $\text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{HClO}$

2- Que remarque t-on en combinant les demi réactions **f)** et **h)** d'une part et **c)** et **e)** d'autre part de façon à obtenir des réactions d'oxydoréduction du type



Exercice 02

Ecrire les équilibres d'oxydoréduction et donner la valeur de l'équivalent et les concentrations exprimées en g/l, correspondant aux solutions suivantes :

- a) Hypochlorite de sodium 0.015 N (couple ClO^-/Cl^-)
- b) Nitrate cérique 0.05 N (couple $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$)
- c) Bromate de potassium 0.250 N (couple $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$)

PM NaClO = 74.5g/mol PM Ce(NO₃)₄ = 332 g/mol PM KBrO₃ = 167g/mol

Exercice 03:

Les solutions de Fe⁺² sont elles stables à l'air ?

$$E^\circ (\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}) = + 0.77 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = +1.23 \text{ V}$$

Exercice 04:

Soit le couple redox 1 :Orthoquinone Q/ Pyrocatechol QH₂ symbolisé par l'équilibre :



Par définition on appelle le potentiel standard apparent (standard) E_1° le potentiel du mélange de concentration 1M en oxydant et 1M en réducteur (à T donnée E_1° ne dépend que du pH)

- 1- Exprimer E_1° en fonction du pH
- 2- Sachant que $E_1^{\circ} = +0.435 \text{ V}$ à PH= 5 ,calculer le potentiel normal E_1° .calculez alors le potentiel normal apparent E_1° pH= 3
- 3- Soit le couple Redox 2 ferricyanure/ferrocyanure symbolisé par l'équilibre :



Le potentiel d'un mélange de ferricyanure et ferrocyanure dépend il du pH ?

- 4- A) Ecrire l'équilibre d'oxydoréduction entre les couples 1 et 2
B) Quelle est l'influence des variations du pH sur cet équilibre ?

5- Etant donné les potentiels standards normaux apparents précédents, quelles sont les réactions spontanées qui doivent avoir lieu respectivement à PH= 5 et PH=3 ?

Exercice 05 :

Dans une solution contenant 20 ml d'eau oxygénée 10^{-3} mol/l de l'acide nitrique 1 mol/l , on ajoute une solution de 0.1 mol/l en Ce^{+4} .

- a) Ecrire la réaction et calculer le volume au point équivalent
- b) Calculer la constante d'équilibre de la réaction de Ce^{+4} sur l'eau oxygénée. Cette réaction peut-elle être considérée comme quantitative ?
- c) Sachant que la solubilité de l'oxygène à la température de l'expérience est égale à $0.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, qu'observe-t-on au cours de la réaction décrite à la question (a) ?
- d) Connaissant les cologarithmes des produits de solubilité (pKs) des hydroxydes cériques et céreux, calculer les PH de début de précipitation de solution contenant 10^{-3} mol/l de Ce^{+4} ou 10^{-3} mol/l de Ce^{+3} .
- e) Déduire de la question (d) le domaine de PH dans lequel la réaction de la question (a) ne donnera pas lieu à la précipitation.
- f) Calculer les potentiels normaux apparents des deux couples redox considérés, lorsque le PH de la solution est fixée à 7. la réaction décrite à la question (a) serait-elle quantitative si elle était effectuée à PH = 7 ?

Données $E_0(O_2/H_2O_2) = +0.67 \text{ V/ENH}$, $E_0(Ce^{+4}/Ce^{+3}) = +1.41 \text{ V/ENH}$, $pK_s = 54.8(Ce(OH)_4)$,
 $pK_s = 22.3(Ce(OH)_3)$

Exercice 06 : La détermination de l'alcoolémie

Principe du dosage : l'alcool éthylique C_2H_5OH contenu dans le sang d'un patient est oxydé, en milieu acide, en acide acétique CH_3COOH , par une quantité connue et en excès de bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$, l'excès de $K_2Cr_2O_7$ étant ensuite dosé par une solution d'iodure de potassium KI de concentration connue

- 1- Représenter le principe du dosage par un schéma en bâtonnets
- 2- Ecrire en milieu acide les équations chimiques relatives aux couples redox et les réactions bilans
- 3- On cherche à calculer en g/l la quantité d'alcool contenue dans un échantillon sanguin de 5 ml

Pour cela on ajoute à l'échantillon sanguin 100 ml d'une solution de $K_2Cr_2O_7$ à 0.001 M, l'excès de $Cr_2O_7^-$ est ensuite exactement dosé par 20 ml d'une solution de KI de concentration 0.02M

Quelle est la quantité d'alcool contenue dans l'échantillon sanguin ?

PM C_2H_5OH = 46 g/mol