

Série N°3

**Exercice 1 :**

Déterminer le degré d'oxydation de :

**Cr** dans :  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  ; **Cl** dans :  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  ; **P** dans :  $\text{PH}_4^+$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

**N** dans :  $\text{NH}_2\text{OH}$  ; **Ru** dans :  $\text{CaRuO}_3$  ; **Te** dans :  $\text{TeF}_6$  ; **Se** dans :  $\text{K}_2\text{Se}$  ; **S** dans :  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_2$  ;

**Mn** dans :  $\text{MnO}_4^-$  ; **Al** dans :  $\text{Al}_2\text{O}_3$

**Exercice 2 :**

Equilibrer les réactions d'oxydo-réduction :

1)  $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  en milieu acide

2)  $\text{Cu} + \text{HNO}_3$  en milieu concentré

3)  $\text{Cu} + \text{HNO}_3$  en milieu dilué

4)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SnCl}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{SnCl}_4 + \text{KCl} + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$

**Exercice 3 :**

- Ecrire les demi-équations redox des couples :

$\text{ClO}_4^- / \text{Cl}^-$  ;  $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_2$  ;  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  ;  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) / \text{Al}(\text{s})$

- Ecrire les équations de Nernst associées aux couples précédents.

**Exercice 4 :**

On donne les potentiels standards suivants à 298 K :  $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 \text{ V}$ ,  $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23 \text{ V}$ .

En appliquant la règle du gamma, montrer que l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  n'est pas stable en solution aqueuse dans les conditions standards.

Ecrire la réaction chimique de réduction du permanganate en solution aqueuse.

**Exercice 5 :**

Combien de millilitres de  $\text{KMnO}_4$  (aq) à 0.1050 mol/l sont nécessaires pour titrer :

a) 20 ml de  $\text{Fe}^{2+}$  (aq) à 0.3252 mol/l

Sachant que :  $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \longrightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

b) Un échantillon de  $\text{KNO}_2$  pesant 1.065 g

Sachant que :  $5\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$

## Exercice 1:

Serie n° 31

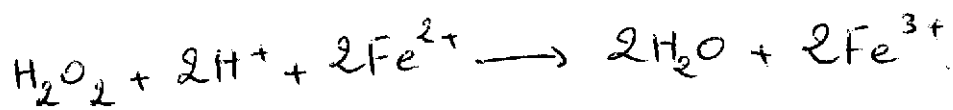
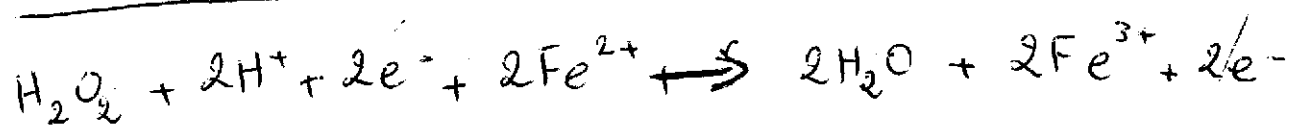
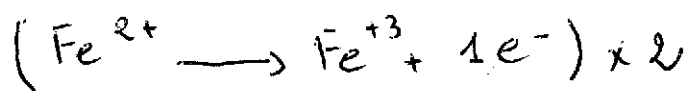
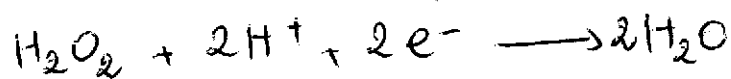
- Sachant que  $n_{O} = -II$  ;  $n_{H} = +I$  ,  $\sum n_{o} =$  la charge du molécule
- Cr dans  $CrO_3$  :  $x + 3(-2) = 0 \Rightarrow x = +6 \Rightarrow n_{Cr} = +VI$
  - Cr dans  $Cr_2(SO_4)_3$  :  $2x + 3(-2) + 3(-2) = 0$   
 $x = +3 \Rightarrow n_{Cr} = +III$
  - Cl dans  $ClO_2^-$  :  $x + 2(-2) = -1 \Rightarrow x = +3 \Rightarrow n_{Cl} = +III$
  - Cl dans  $ClO_4^-$  :  $x + 4(-2) = -1 \Rightarrow x = +7 \Rightarrow n_{Cl} = +VII$
  - P dans  $PH_4^+$  :  $x + 4(+1) = +1 \Rightarrow x = -3 \Rightarrow n_{P} = -III$
  - P dans  $P_2O_7^{4-}$  :  $2x + 7(-2) = -4 \Rightarrow x = 5 \Rightarrow n_{P} = +V$
  - N dans  $NH_2OH$  :  $x + 2(+1) + (-2) + (+1) = 0 \Rightarrow x = -1 \Rightarrow n_{N} = -I$
  - S dans  $HSO_4^-$  :  $+VI$  et  $+IV$  dans  $SO_2$
  - Mn dans  $MnO_4^-$  :  $n_{Mn} = +VII$
  - Al dans  $Al_2O_3$  :  $n_{Al} = +III$

## Exercice 2:

1) \*  $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  en milieu acide.

$\text{FeCl}_2$  c'est le réducteur (parce que le fer est métal lourd)

$\text{H}_2\text{O}_2$  c'est l'oxydant (qui capte)



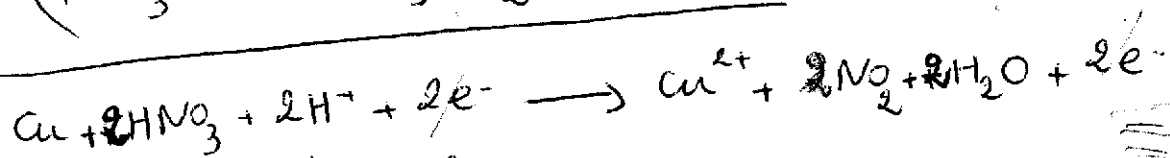
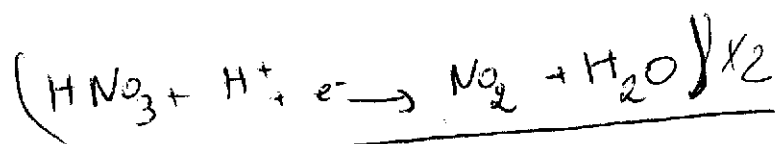
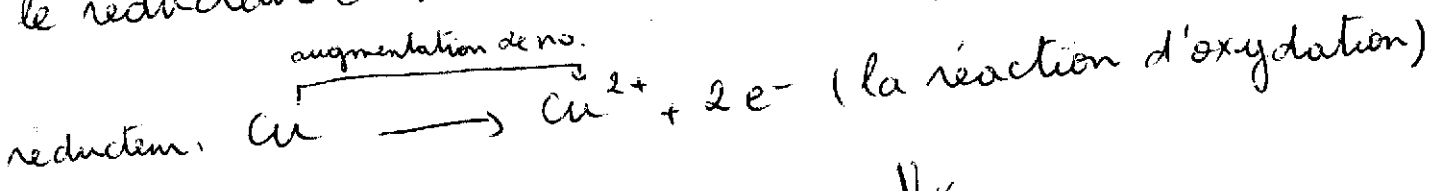
2) \*  $\text{Cu} + \text{HNO}_3$  en milieu concentré:

quel est l'oxydant et quel est le réducteur?

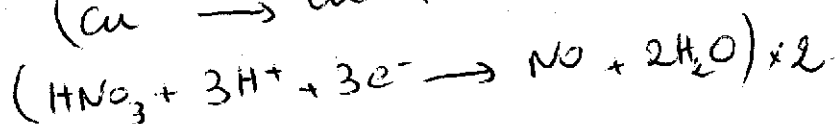
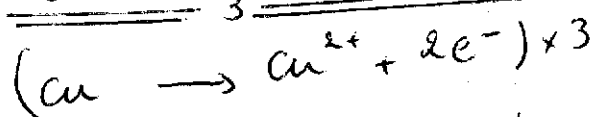
En général les métaux lourds du block D du tableau périodique sont des réducteurs (les donneurs des  $\text{e}^-$ ). Il reste les nitrates

$\text{NO}_3^-$  sont les oxydants.

le réducteur c'est donneur des  $\text{e}^-$ , oxydant capteur des  $\text{e}^-$

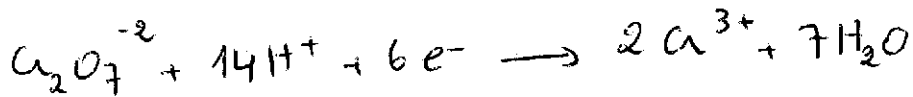
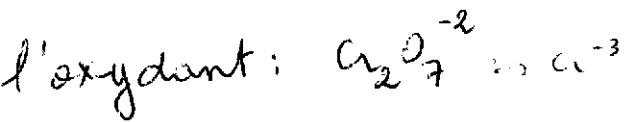
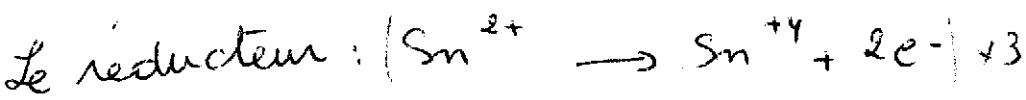
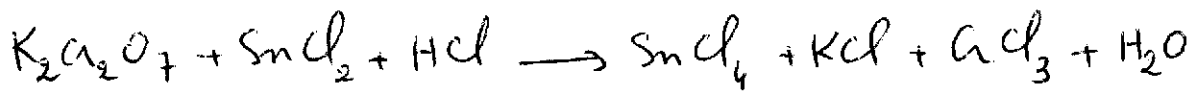


3) \*  $\text{Cu} + \text{HNO}_3$  en milieu dilué:

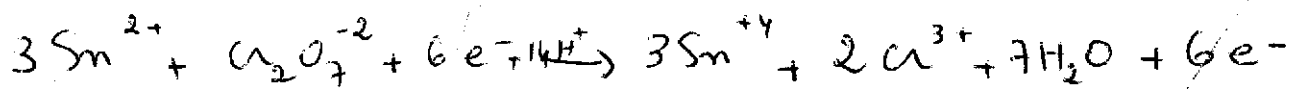




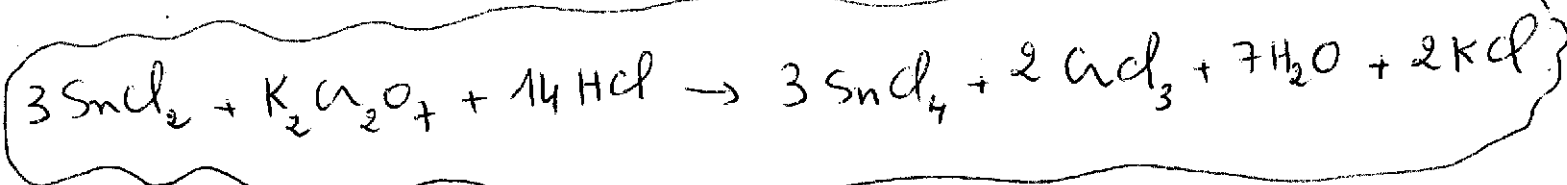
4)



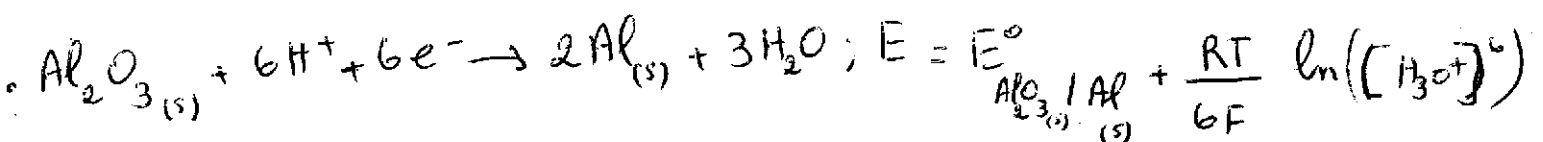
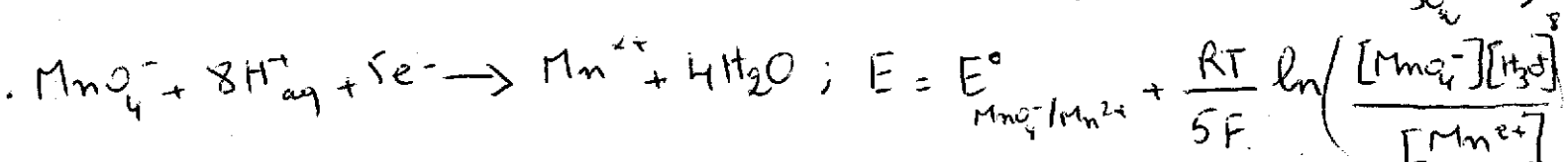
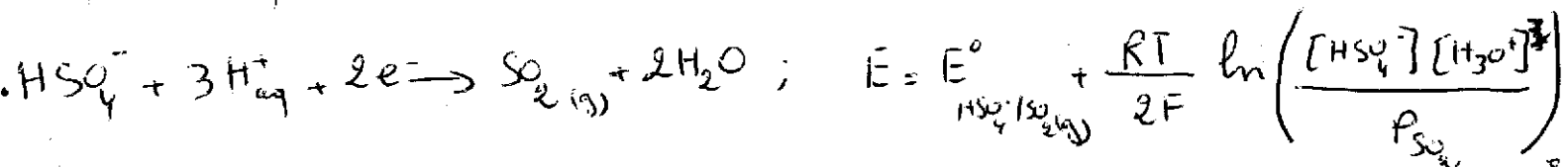
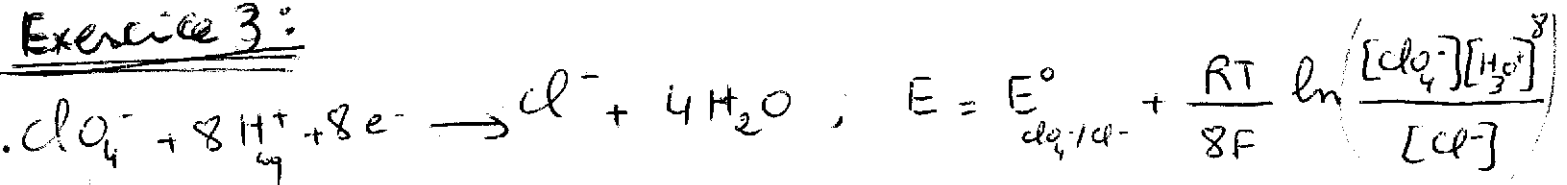
réaction globale ionique



réaction globale non ionique :



Exercice 3 :

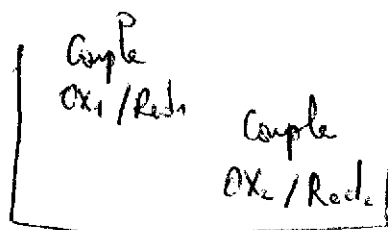
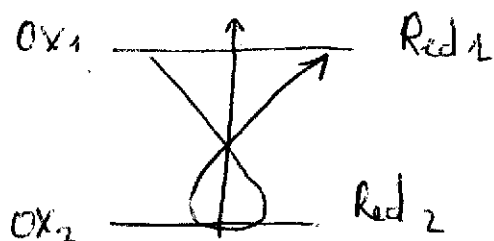


(3)

$$E = E^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}/\text{Al}_{(s)}} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+]$$

## Ex: 04

### ① Règle de gamma:



a). Dans un mélange de 02 Couples ( $OX_1 / Red_1$ ) et ( $OX_2 / Red_2$ )

si  $E^\circ(OX_1 / Red_1) \neq E^\circ(OX_2 / Red_2) \Rightarrow$  la réaction entre les deux couples est spontanée.

. Dans notre cas  $E^\circ(MnO_4^- / Mn^{2+}) \neq E^\circ(O_2 / H_2O)$

$\Rightarrow$  une réaction spontanée entre les deux couples  $(MnO_4^- / Mn^{2+}) + (O_2 / H_2O)$

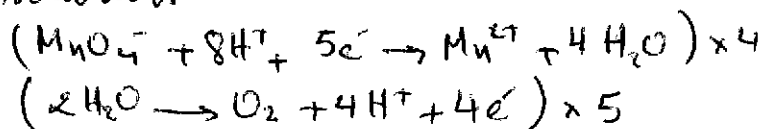
b). Oxydant du Couple  $OX / Red$  qui possède le potentiel standard le plus grand réagit avec le Red du Couple  $OX / Red$  qui possède le potentiel le plus faible

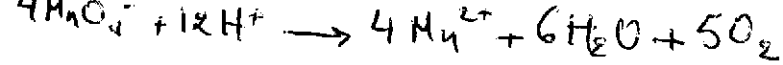
. Dans notre cas le potentiel standard du couple  $(MnO_4^- / Mn^{2+})$  est plus grand que le potentiel standard du couple  $(O_2 / H_2O)$ .

Donc, dans la solution le  $MnO_4^-$  va réagir comme un oxydant par se transformer en  $Mn^{2+}$  et c'est pour cela le  $MnO_4^-$

n'est pas stable en solution.

### ② la réaction globale:

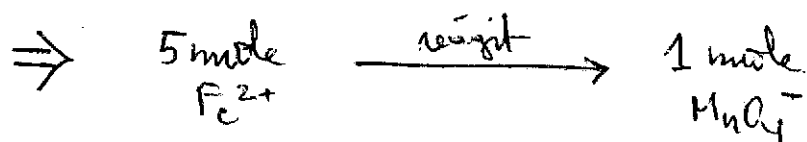
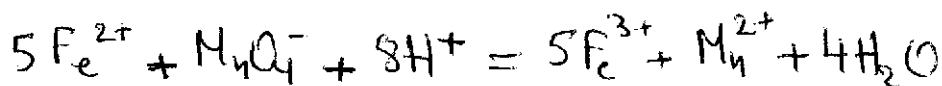




## Ex 5

a) Calcule le volume nécessaire de  $(\text{MnO}_4^-)$  pour titrer une solution de  $\text{Fe}^{2+}$  de 20 ml à 0,3252 mole/l :

D'après la réaction entre le  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{Fe}^{2+}$



On calcule le nombre de mole de  $\text{Fe}^{2+}$  existant en solution

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}} = 20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,3252 = \boxed{6,504 \cdot 10^{-3} \text{ mole}}$$

On sait que 5 mole de  $(\text{Fe}^{2+})$  réagit avec 1 mole de  $(\text{MnO}_4^-)$ , nous avons dans notre solution  $6,504 \cdot 10^{-3}$  mole de  $(\text{Fe}^{2+})$  qui vont réagir avec :

$$n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{6,504 \cdot 10^{-3}}{5} = \boxed{1,3008 \cdot 10^{-3} \text{ mole de MnO}_4^-}$$

Ainsi, par calculer le volume nécessaire de  $(\text{MnO}_4^-)$ , on utilise la relation :

$$n_{\text{MnO}_4^-} = C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-} \Rightarrow V_{\text{MnO}_4^-} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{C_{\text{MnO}_4^-}} = \frac{1,3008 \cdot 10^{-3}}{0,1050} = \boxed{12,88 \text{ ml}}$$

il existe d'autre méthode pour calculer le volume de  $\text{MnO}_4^-$  :

au point équivalent :  $N_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-} = N_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}}$

$$V_{\text{MnO}_4^-} = \frac{N_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}}}{N_{\text{MnO}_4^-}} \dots \dots \text{ég 1}$$

On calcule la normalité  $N_{\text{Fe}^{2+}}$  et  $N_{\text{MnO}_4^-}$

$$N_{Fe^{2+}} = C_{Fe^{2+}} \cdot Z$$

D'après la demi réaction de  $Fe^{2+}$

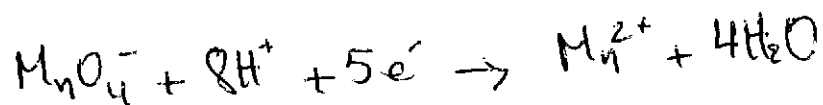


$$\text{le } Fe^{2+} \text{ libère } 1e^{-} \Rightarrow \boxed{Z = 1}$$

$$\Rightarrow N_{Fe^{2+}} = C_{Fe^{2+}} = \boxed{0,3252 \text{ eq.g/l}}$$

$$N_{MnO_4^-} = C_{MnO_4^-} \cdot Z'$$

D'après la demi réaction de  $MnO_4^-$



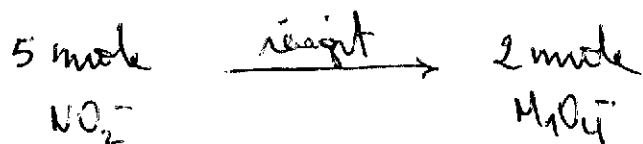
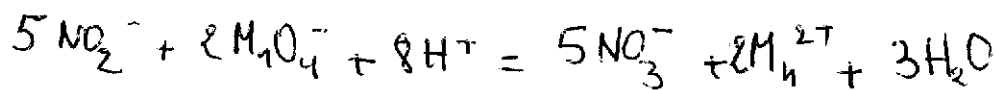
$$\text{le } MnO_4^- \text{ capte } 5e^{-} \Rightarrow \boxed{Z' = 5}$$

$$\Rightarrow N_{MnO_4^-} = C_{MnO_4^-} \cdot Z' = 0,1050 \times 5 = \boxed{0,525 \text{ eq.g/l}}$$

On remplace la valeur de  $N_{Fe^{2+}}$  et  $N_{MnO_4^-}$  dans l'équation 1:

$$V_{MnO_4^-} = \frac{N_{Fe^{2+}} \cdot V_{Fe^{2+}}}{N_{MnO_4^-}} = \frac{0,3252 \cdot 20}{0,525} = \boxed{12,88 \text{ ml}}$$

b) Calcul du Volume nécessaire de  $(\text{MnO}_4^-)$  pour titrer une solution de  $\text{KNO}_2$  pesant 1,065 g.

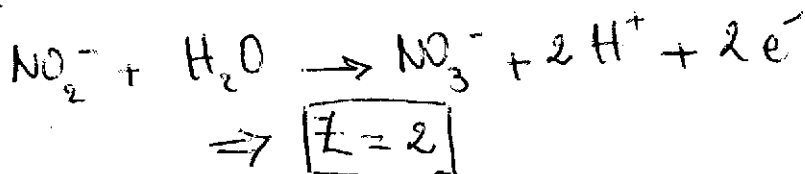


$$n_{\text{NO}_2^-} = \frac{m_{\text{NO}_2^-}}{M_{\text{NO}_2^-}} = \frac{1,065}{85,07} = \boxed{0,0125 \text{ mole}}$$

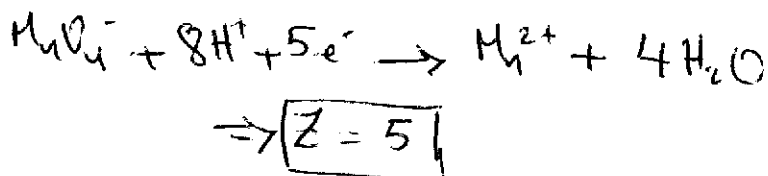
$$n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{0,0125 \cdot 2}{5} = \boxed{0,005 \text{ mole}}$$

$$V_{\text{MnO}_4^-} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{C_{\text{MnO}_4^-}} = \frac{0,005}{0,1050} = \boxed{47,7 \text{ ml}} \approx \boxed{48 \text{ ml}}$$

1<sup>re</sup> Méthode



$$N_{\text{NO}_2^-} = C_{\text{NO}_2^-} \cdot Z = \frac{m \cdot Z}{M \cdot V} = \frac{1,065 \cdot 2}{85,07 \cdot 1} = \boxed{0,025 \text{ eq/l}}$$



$$N_{\text{MnO}_4^-} = C_{\text{MnO}_4^-} \cdot Z = 0,1050 \cdot 5 = \boxed{0,525 \text{ eq/l}}$$

$$V_{\text{MnO}_4^-} = \frac{N_{\text{NO}_2^-} \cdot V_{\text{NO}_2^-}}{N_{\text{MnO}_4^-}} = \frac{0,025 \cdot 1}{0,525} = \boxed{47,6 \text{ ml}} \approx \boxed{48 \text{ ml}}$$