

## TD 6 Précipitation-Oxydo-Réduction

### Exercice 1 : (Solubilité, Effet d'ion commun)

L'oxalate de calcium, de formule  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , est un composé ionique peu soluble dans l'eau dont le  $K_s$  vaut  $8,6$  à  $25^\circ\text{C}$ .

1. Ecrire l'équation de l'équilibre de dissolution de l'oxalate de calcium.
2. Calculer la constante de solubilité de l'oxalate de calcium à  $25^\circ\text{C}$
3. Calculer la solubilité  $s$  de l'oxalate de calcium dans l'eau pure à  $25^\circ\text{C}$ , en négligeant les propriétés acido-basiques de l'ion oxalate.
4. Expliquer qualitativement comment la solubilité de l'oxalate d'ammonium est modifiée dans une eau chargée en ions calcium par rapport au cas de l'eau pure.  
On souhaite dissoudre totalement dans de l'eau, des cristaux d'oxalate de calcium. On supposera, pour les deux questions suivantes, qu'il reste une quantité infinitésimale d'oxalate de calcium, négligeable par rapport aux quantités d'espèces ioniques formées, mais qui confère encore à la solution un caractère saturé.
5. Calculer le volume minimal d'eau pure nécessaire pour dissoudre complètement des calculs rénaux d'oxalate de calcium pur de masse  $m = 20$  mg.
- 6 Calculer le volume d'eau minimal nécessaire pour dissoudre complètement les mêmes calculs rénaux d'oxalate de calcium pur de masse  $m = 20$  mg dans le cas d'une eau minérale dont la concentration massique en ion calcium vaut  $C = [\text{Ca}^{+2}] = 2,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L (on considèrera pour le calcul que cette concentration ne varie pas au cours de la dissolution).

Données :  $M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 128$  g/mol.

### Exercice 2 (Effet de PH sur la solubilité) :

On donne pour l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$   $\text{p}K_{a1} = 6,4$ ,  $\text{p}K_{a2} = 10,3$ . Le produit de solubilité du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) vaut  $K_s = 8,7 \cdot 10^{-9}$ .

- 1-Exprimer la solubilité  $s$  du carbonate de calcium en fonction de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  (concentration en ions oxonium).
- 2-Comment évolue la solubilité avec le pH ? Justifier
- 3- Calculer la solubilité à  $\text{pH} = 5$  et  $\text{pH} = 10$ .

### Exercice 3 : (Oxydo-Réduction)

Que vaut le nombre d'oxydation :

- I) a) du fer dans  $\text{Fe}$ , b) du phosphore dans  $\text{P}_4$ , c) du soufre dans  $\text{S}_8$ , d) du carbone dans  $\text{CH}_4$  e) du carbone dans  $\text{CO}_2$  f) du chlore dans  $\text{HClO}_4$  g) du carbone dans  $\text{CO}_3^{2-}$  h) du phosphore dans  $\text{PO}_4^{3-}$   
i) du magnésium dans  $\text{MgO}$ . j) du chlore dans  $\text{MgCl}_2$  k) du soufre dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- II) molécules organiques : Que vaut le nombre d'oxydation des carbones portant la fonction dans les molécules suivantes :  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

### Exercice 4 :

Equilibrer les équations des réactions d'oxydo-réduction suivantes :

- 1-  $\text{Cl}_2 + \text{KBr} \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{KCl}$
2.  $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \longrightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$
- 3  $\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{Cr} \longrightarrow \text{IO}_3^- + \text{Cr}^{+3}$

4) l'utilisation de l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme antiseptique (lavage de plaies et de blessures) provient de sa capacité à libérer du dioxygène lors de la réaction de **dismutaton**. Une telle réaction intervient lorsque les rôles d'oxydant et de réducteur sont joués par la même espèce :  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

À partir du couple Ox/Red  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  donner et équilibrer la réaction globale en donnant les demi-équations d'oxydation et de réduction.

5) L'oxydation du malate : il y a formation d'oxaloacétate, réaction d'oxydoréduction catalysée par le malate déshydrogénase (oxydoréductase). Les composés oxydés sont réduits en NADH. Donner et équilibrer les demi équations d'oxydo/ réduction à partir des couples Ox/Red suivants  $\text{CH}_2\text{-COOH-CO-COOH}$  (oxaloacétate)/ $\text{CH}_2\text{COOH-CHOH-COOH}$  (malate) et  $\text{NAD}^+/\text{NADH}$

### **Exercice 5**

En présence d'une enzyme, la glucose oxydase, le glucose symbolisé par R-CHO peut être oxydé par l'oxygène dissous en formant de l'acide gluconique R-COOH et de l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

1. Ecrire les demi-équations redox mises en jeu ?
2. Calculer le potentiel standard  $E^\circ$  du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  à  $\text{pH} = 7$  ?
3. Ecrire la demi-équation redox du couple  $\text{RCOO}^-/\text{RCHO}$  ?
4. Ecrire le bilan de la réaction d'oxydation du glucose par l'oxygène dissous et calculer sa constante K ?
5. Cette réaction peut-elle alors servir de réaction de dosage ?

$E^\circ_1 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,69 \text{ V} / \text{ENH}$  à  $\text{pH} = 0$  ;  $E^\circ_2 (\text{RCOOH}/\text{RCHO}) = -0,45 \text{ V}/\text{ENH}$  à  $\text{PH} = 7$