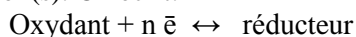


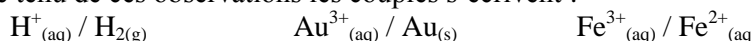
**Corrigé Série N° 2**  
**Oxydo-Reduction**

**Exercice 1 :** Couple oxydant-réducteur – Calcul du degré d'oxydation

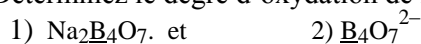
A) Conventionnellement un couple rédox s'écrit: oxydant / réducteur (oxydant à gauche et réducteur à droite). Il faut donc repérer l'oxydant et le réducteur du couple. Pour cela il faut savoir qu'un oxydant est une espèce capable de capter un ou plusieurs électron(s). On écrit:



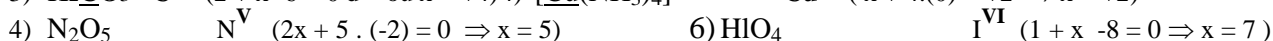
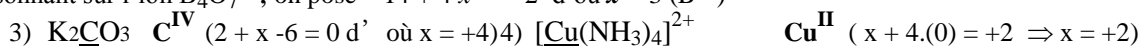
Compte tenu de ces observations les couples s'écrivent :



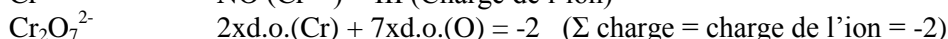
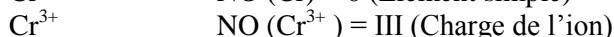
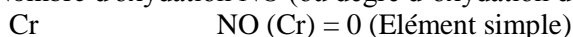
B) Déterminez le degré d'oxydation de l'élément souligné dans chaque formule,



En appelant  $x$  le D.O. de B.  $\text{Na}^+$  : charge totale 2  $\text{O}^{-II}$  : charge totale -14 Soit :  $2 + 4x - 14 = 0$ , d'où  $x = 3$  ( $\text{B}^{\text{III}}$ )  
 en raisonnant sur l'ion  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ , on pose  $-14 + 4x = -2$  d'où  $x = 3$  ( $\text{B}^{\text{III}}$ )



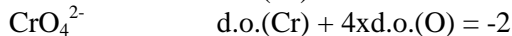
C) Nombre d'oxydation NO (ou degré d'oxydation d.o.) du chrome dans



$$2x(\text{Cr}) + 7x(-2) = -2$$

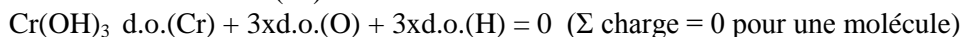
$$2x \cdot \text{d.o.}(\text{Cr}) = 12$$

$$\text{d.o.}(\text{Cr}) = +\text{VI}$$



$$(\text{Cr}) + 4x(-2) = -2$$

$$\text{N.O.}(\text{Cr}) = +\text{VI}$$



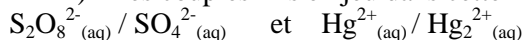
$$\text{d.o.}(\text{Cr}) + 3x(-2) + 3x(1) = 0$$

$$\text{N.O.}(\text{Cr}) = \text{III}$$

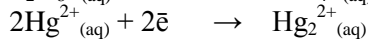
**Exercice 2 :**

1) L'élément dont le symbole est Hg est le mercure (appelé jadis Hydrargyre ou vif argent).

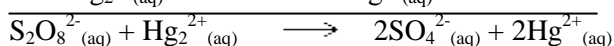
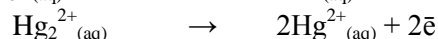
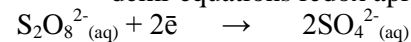
2) Les couples mis en jeu dans cette réaction sont :



3) Les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes sont:



4) L'équation chimique de la réaction étudiée est obtenue en faisant la somme membre à membre des deux demi-équations redox après avoir inversé le sens de la seconde.



L'oxydant est l'espèce qui capte les électrons. Il s'agit donc de l'ion  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}$ .

Le réducteur est l'espèce qui donne les électrons. Il s'agit de l'ion  $\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}$ .

**Exercice 3 :** Méthodes d'équilibrer des réactions d'oxydoréduction

1) Equilibrer la réaction d'oxydoréduction entre  $\text{PbO}_2$  et  $\text{Br}_2$  en utilisant les équations de demi-réaction

a) Couple :  $\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}$

Forme oxydée et la forme réduite de part et d'autre de l'équilibre :



Equilibrer le nombre d'oxygène :



Equilibrer le nombre d'hydrogène :



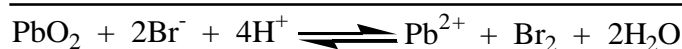
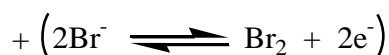
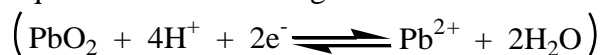
Equilibrer les charges :



b) Couple :  $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$



Equation de la réaction globale :



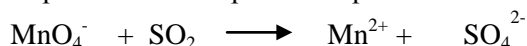
2) Equation – bilan en utilisant le n. o.:

Pour réaction entre  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{SO}_2$ .

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} > E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0,17 \text{ V}$$

Rappel : La réaction rédox suivante :  $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 \rightleftharpoons n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$  a lieu si :  $E_{\text{ox1/red1}}^0 > E_{\text{ox2/red2}}^0$

1<sup>ère</sup> étape. Reconnaître les réactifs des produits en comparant les potentiels d'oxydoréduction :



2<sup>ème</sup> étape. Calculer les n.o. du soufre dans  $\text{SO}_2$  et dans  $\text{SO}_4^{2-}$  et ceux du manganèse dans  $\text{MnO}_4^-$  et dans  $\text{Mn}^{2+}$  :

	$\text{MnO}_4^-$	$\text{SO}_2$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$
n.o.(S)		+ IV		+ VI
n.o.(Mn)	+ VII		+ II	

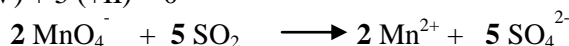
3<sup>ème</sup> étape. Comparer la variation des n. o. :

$\Delta \text{n.o.}(S) = (+VI) - (+IV) = +II > 0$  le soufre est oxydé

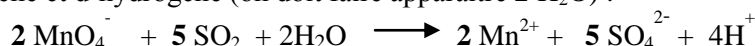
$\Delta \text{n.o.}(Mn) = (+II) - (+VII) = -V < 0$  le manganèse est réduit

Les coefficients stoechiométriques sont 2 et 5, de sorte que l'augmentation du n.o. de l'élément soufre compense la diminution du n.o. de l'élément manganèse :

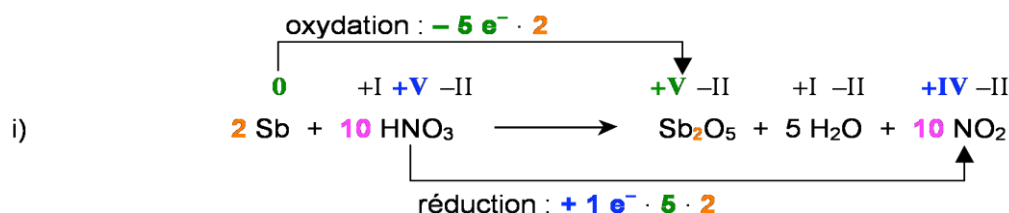
$$2 \Delta \text{n.o.}(Mn) + 5 \Delta \text{n.o.}(S) = 2(-V) + 5(+II) = 0$$



4<sup>ème</sup> étape. Finir en équilibrant le nombre de charges (pour cela, on doit faire apparaître 4  $\text{H}^+$ ), puis en équilibrant le nombre d'atomes d'oxygène et d'hydrogène (on doit faire apparaître 2  $\text{H}_2\text{O}$ ) :



3)

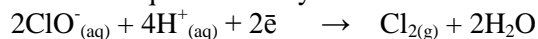


$\text{HNO}_3$  est l'oxydant.

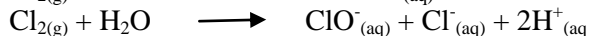
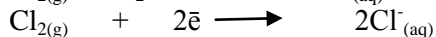
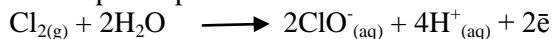
Sb est le réducteur.

### Exercice 4 :

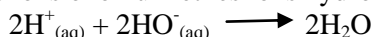
1) Les demi-équations d'oxydoréduction sont:



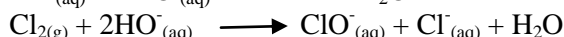
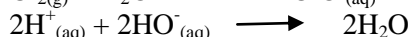
2) En faisant la somme membre à membre de l'inverse de la première demi-équation et de la deuxième et après avoir simplifier par 2 on a:



3) La réaction acidobasique entre les ions oxonium et les ions hydroxyde s'écrit:



4) En faisant la somme des 2 dernières équations et après simplification par  $\text{H}^+$  et par  $\text{H}_2\text{O}$  on a :



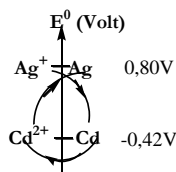
### Exercice 5:

1) Sens de la réaction d'oxydoréduction de la pile :

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V} > E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,42\text{V}$$

L'oxydant ( $\text{Ag}^+$ ) dont  $E^\circ$  le plus élevé oxyde le réducteur (Cd) du couple dont  $E^\circ$  le plus faible, selon le schéma suivant :

Règle du gamma

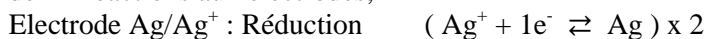


La réaction se fera donc dans le sens :  $\text{Ag}^+ + \text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{Ag}$

1) L'électrode  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  constitue la **cathode** et  $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}$  constitue l'**anode**

2) Ecriture de

a- demi- réactions aux électrodes,



b- la réaction de fonctionnement de cette pile  $2\text{Ag}^+ + \text{Cd} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Cd}^{2+}$

c- L'expression de  $\Delta G^0$ .  $\Delta G^0_{\text{global}} = -2F\Delta E^0 = -2F(E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - E^0_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})})$

3) représentation linéaire de cette pile :  $\text{Cd}(\text{s}) / \text{Cd}^{2+}(\text{C}) // \text{Ag}^+(0,2\text{M}) / \text{Ag}(\text{s})$

4) Calculer la constante d'équilibre **K**

On a à l'équilibre :  $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K = 0 \rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K = -2F\Delta E^0$

$$\frac{RT}{2F} \ln K = \Delta E^0 \Leftrightarrow \Delta E^0 = \frac{0,06}{2} \log K \quad K = 10^{\frac{2 \cdot \Delta E^0}{0,06}}$$

$$\Delta E^0 = E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - E^0_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} = 0,8 + 0,42 = 1,22\text{V} \quad K = 4,64 \cdot 10^{40}$$

On peut utiliser directement la formule  $K = 10^{\frac{n_1 \cdot n_2 \Delta E^0}{0,059}}$

Avec  $n_1 \cdot n_2 = 2$

$$K = 10^{\frac{2 \cdot 1,22}{0,059}}$$

5) Déterminer la concentration initiale (C) de  $\text{Cd}^{2+}$ .

f. e. m =  $\Delta E = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} \Rightarrow E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - \Delta E$

$$E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \times \log [\text{Ag}^+] = 0,8 + 0,06 \times \log 0,2 = 0,76 \text{ V}$$

$$E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - \Delta E = 0,76\text{V} - 1,2\text{V} = -0,44 \text{ V}$$

$$E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} = E^0_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} + 0,03 \times \log [\text{Cd}^{2+}]$$

$$0,03 \times \log [\text{Cd}^{2+}] = E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} - E^0_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} = -0,44 + 0,42 = -0,02 \Leftrightarrow \log [\text{Cd}^{2+}] = -0,67 \quad [\text{Cd}^{2+}] = C = 0,21 \text{ mol/L}$$

### Exercice 6 :

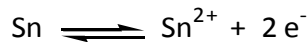
Une lame d'étain est plongée dans une solution de sel stanneux dont la concentration est  $[Sn^{2+}] = 0,4$  mole/l, une lame de plomb est immergée dans une solution de sel de plomb dont la concentration est  $[Pb^{2+}] = 0,8$  mole/l. Les deux solutions sont reliées par un pont conducteur.

a) Schéma de la pile ainsi constituée ; calcul de la différence de potentiel entre les deux lames métalliques.

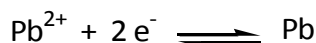
Pile : Etain-Plomb /Pb,Pb<sup>2+</sup>//Sn,Sn<sup>2+</sup>/

$$E_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14 \text{ V et } E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,13 \text{ V}$$

Anode : oxydation



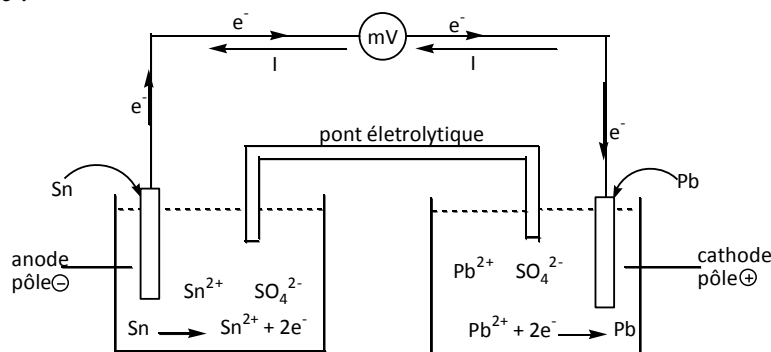
Cathode : réduction



Réaction bilan de la pile est :



Schéma de la pile :



Calcul de  $\Delta E$  de la pile :

$$\Delta E = E_{cathode} - E_{anode}$$

$$\Delta E = E_{Pb^{2+}/Pb}^0 + \frac{0,06}{2} \log[Pb^{2+}] - E_{Sn^{2+}/Sn}^0 - \frac{0,06}{2} \log[Sn^{2+}] \Rightarrow \Delta E = E_{Pb^{2+}/Pb}^0 - E_{Sn^{2+}/Sn}^0 + 0,03 \log \frac{[Pb^{2+}]}{[Sn^{2+}]}$$

$$\Delta E = 0,14 - 0,13 + 0,03 \log \frac{0,8}{0,4} = 0,019 \text{ V}$$

a) A l'équilibre la pile ne débite plus la f.e.m. est nulle ( $\Delta E = 0$ ).

La réaction qui a lieu est :



Calcul de la constante d'équilibre  $K_c = K$

$$\Delta E = E_{Pb^{2+}/Pb}^0 - E_{Sn^{2+}/Sn}^0 + 0,03 \log \frac{[Pb^{2+}]_{\text{éq}}}{[Sn^{2+}]_{\text{éq}}} = 0 \text{ où } \Delta E^0 = E_{Pb^{2+}/Pb}^0 - E_{Sn^{2+}/Sn}^0 \text{ et } K = \frac{[Sn^{2+}]_{\text{éq}}}{[Pb^{2+}]_{\text{éq}}}$$

$$\Delta E^0 - 0,03 \log K = 0 \Rightarrow \log K = \frac{\Delta E^0}{0,03} = \frac{0,01}{0,03} = 0,33 \Rightarrow K = 2,15$$

Calcul de la concentration de  $Sn^{2+}$  et de  $Pb^{2+}$  à l'équilibre :



à  $t_{initial}$

$c_1$

$c_2$

à  $t_{équilibre}$

$c_1 - x$

$c_2 + x$

$$K = \frac{[Sn^{2+}]_{\text{éq}}}{[Pb^{2+}]_{\text{éq}}} = \frac{c_2 + x}{c_1 - x} \Rightarrow Kc_1 - Kx = c_2 + x \Rightarrow x = \frac{Kc_1 - c_2}{1 + K} = \frac{0,8 \cdot 2,15 - 0,4}{1 + 2,15} = 0,42$$

$$\text{d'où } [Sn^{2+}]_{\text{éq}} = 0,4 + 0,42 = 0,82 \text{ mol/l et } [Pb^{2+}]_{\text{éq}} = 0,8 - 0,42 = 0,38 \text{ mol/l}$$