

Série N° 4

Réactions d'oxydoréduction

Rappels :

Calcul du nombre d'oxydation

Une série de règles pratiques permettent de déterminer plus facilement les **nombre**s d'oxydation

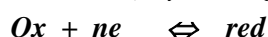
1. Les atomes constituant des corps simples ont un nombre d'oxydation de zéro.
2. Dans une molécule la somme des nombres d'oxydation doit être nulle.
3. L'hydrogène a un nombre d'oxydation de +I lorsqu'il est lié à un non-métal (ex. HCl) et -I s'il est lié à un métal (ex. NaH no (H) = -I).
4. Lorsqu'il n'est lié ni à lui-même (peroxydes) ni au fluor, l'**oxygène** a un nombre d'oxydation de **-II**. (dans H₂O₂ n.o. (O) = -I)

Lors d'une **réduction**, le **n.o.** de l'oxydant **diminue** et lors d'une **oxydation**, le **n.o.** du réducteur **augmente**

Oxydant/ réducteur et demi-équations d'oxydoréduction

Pour les couples **oxydant** / réducteur

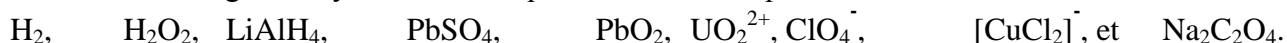
* Conventionnellement un couple rédox s'écrit : **ox / réd** (oxydant à gauche et réducteur à droite)



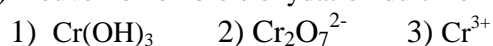
* Pour les demi-équations, les électrons sont du côté de l'**oxydant** (espèce qui **gagne des électrons**). C'est comme cela qu'on différencie l'oxydant du **réducteur** (espèce qui **perd des électrons**)

Exercice 1 : Calcul du nombre d'oxydation, Calcul du potentiel d'électrode

I) Déterminer le degré d'oxydation de chaque atome des composés suivants:



II) Trouver le nombre d'oxydation du chrome dans chacun des anions suivants :



III) Calculer le potentiel de chacune des électrodes suivantes à 25 °C par rapport à celui de l'électrode normale à hydrogène (ENH).

- 1) Lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre (CuSO₄) à 0,1 M.
- 2) Fil de platine plongeant dans une solution d'étain Sn (10⁻¹ mole/l de Sn²⁺ et 10⁻³ mole/l de Sn⁴⁺)
- 3) Fil de platine recouvert de noir platine sur lequel arrive du chlore gazeux (Cl₂) à la pression de 5 atm. et plongeant dans une solution de chlorure d'hydrogène HCl 0,5 N.

On donne : E⁰_{Cu²⁺/Cu = 0,34 V, E⁰_{Sn⁴⁺/Sn²⁺ = 0,15 V et E⁰_{Cl₂/Cl⁻ = 1,36 V}}}

Exercice 2 : -oxydant, réducteur, équation bilan, équilibre des réaction d'oxydoréduction (milieu acide ou basique)

1) indiquez : l'oxydation, la réduction, l'oxydant et le réducteur pour la réaction :



2) Utiliser les N.O. pour établir l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction ayant lieu entre les ions permanganate MnO₄⁻ et le dioxyde de soufre SO₂.

Données : E°(MnO₄⁻/Mn²⁺) = 1,51 V ; E°(SO₄²⁻/SO₂) = 0,17 V

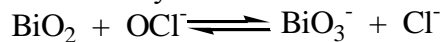
3) Equilibrer la réaction d'oxydoréduction en utilisant les équations de demi-réaction



Remarque : Il n'est pas toujours facile d'ajuster les nombres stoechiométriques de l'oxygène et de l'hydrogène (les O et les H), et on le fait généralement en dernier lieu.

Souvent, pour y parvenir, il faut **faire intervenir** le fait que la réaction ait lieu en **milieu acide ou basique**.

4) Soit la réaction d'oxydoréduction entre l'oxyde de Bismuth sur l'ion hypochlorite :



En utilisant la méthode des demi-réactions, équilibrer cette réaction en **milieu basique**.

Exercice 3 : (extrait examen Juin 2019)

On considère, en solution acide, les couples redox Cl_2/Cl^- ($E^\circ=1,4\text{V}$) et ClOH/Cl_2 ($E^\circ=1,6\text{V}$).

- 1) A l'aide de la règle du gamma, écrire la réaction d'oxydoréduction globale lorsque les deux couples sont mis en présence.
- 2) En utilisant la méthode des demi-réactions, équilibrer en détaillant toutes les étapes, les équations des réactions correspondantes aux :
 - a) Couple redox : ClOH/Cl_2
 - b) Couple redox : Cl_2/Cl^-
 - c) La réaction d'oxydoréduction globale.
- 3) Calculer le potentiel des couples redox Cl_2/Cl^- et ClOH/Cl_2 . En déduire la force électromotrice de la pile constituée par ces deux couples.

On donne $[\text{Cl}_2]=10^{-2} \text{ mol/l}$; $[\text{ClOH}]=10^{-1} \text{ mol/l}$; $[\text{Cl}^-]=0,5 \text{ mol/l}$ et $\text{pH}=2$

- 4) Calculer la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction globale.

Exercice 4 : Etude d'une pile (Examen 2016-2017)

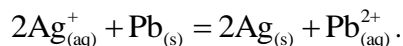
A) La pile étudiée et son fonctionnement

On introduit dans un bécher (1) un volume $V_1 = 100,0 \text{ ml}$ d'une solution de nitrate de plomb ($\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{NO}_{3(\text{aq})}^-$) de concentration $C_1 = 0,100 \text{ mol. l}^{-1}$ dans laquelle plonge une lame de plomb.

Dans un second bécher (2), on verse un volume $V_2 = 100,0 \text{ ml}$ d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{NO}_{3(\text{aq})}^-$) de concentration $C_2 = 0,100 \text{ mol. l}^{-1}$ dans laquelle plonge un fil d'argent.

On dispose également d'un pont salin.

On admet que la transformation chimique permettant à cette pile de fonctionner est décrite par la réaction :



- 1) Définir la **cathode** et l'**anode** et écrire **les réactions** correspondantes
- 2) Schématiser la pile que l'on peut construire avec ce matériel.
- 3) Calculer la fem (force électromotrice) de cette pile et indiquer la polarité des électrodes

Données : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 \text{ V}$

B) Après une heure d'utilisation

La réaction se déroulant à l'électrode de plomb peut-être modélisée par : $\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$.

La pile fonctionne pendant **une heure** en fournissant un courant d'intensité constante $I = 65 \text{ mA}$.

- 1) Calculer la quantité d'électricité Q échangée pendant une heure d'utilisation.
- 2) Calculer la quantité de matière d'électrons n (e^-) échangée pendant cette durée.
- 3) Calculer la quantité de matière n (Pb^{2+}) d'ions $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$ formée pendant cette durée. (1 H)
- 4) Calculer la concentration **finale** en ions $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$ notée $[\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}]_f$ dans le bécher (1).

Rappels

*Le faraday : valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons $1 \text{ F} = 96500 \text{ C. mol}^{-1}$

*Une pile débitant un courant I , pendant Δt , fait circuler une quantité d'électricité Q telle que $Q = i \Delta t$

* Q mise en jeu au cours du fonctionnement d'une pile est liée à la charge totale des électrons échangés par :

$$Q = n (\text{e}^-) \text{ F}$$