

Corrigé de la série N° 4
 Réactions d'oxydoréduction

Exercice 1 :

- D) Calcul du degré d'oxydation de chaque atome des composés
 En attribuant à l'hydrogène le degré d'oxydation (+I) et à l'oxygène (-II),
 Appliquons les règles de calcul proposées dans le cours et dans l'énoncé
- H₂ : Molécule simple donc n.o de H₂ est (0)
 - H₂O₂ : Molécule donc n.o de H₂ O₂ est (0) 2xd.o.(H) + 2xd.o.(O) = 0 n.o de H est (+I) et le n.o de O est (-I) qui est une exception.
 - NH₄⁺ : ion donc n.o de NH₄⁺ est (+1) (c'est la charge de l'ion
 4x d.o.(H) + 1xd.o.(N) = +1 Comme n.o de H est (+I) ⇒ le n.o de N = 1 - 4 x(1) = -3 on écrit : n. o. N est (-III).
 - LiAlH₄: C'est une molécule ∑ nombre d'oxydation = 0 1Li + 1 Al + 4 H
 Dans une équation, il ne peut y avoir qu'une inconnue, donc donner la valeur (exacte) à deux atomes.
 L'hydrogène est lié à un métal ⇒ n. o. H est (-I)
 n.o. de Li est (+I) (il fait partie des alcalins = groupe IA dans tableau périodique))
 d'où 1xd.o.(Li) + 1xd.o.(Al) + 4xd.o.(H) = 0 le n.o. de Al est (+III).
 - PbSO₄, 1xd.o.(Pb) + 1xd.o.(SO₄) = 0 or n.o de SO₄ est (-II) d'où n.o de Pb est (+II).
 - PbO₂ : n.o de O est (-II) d'où n.o de Pb est (+IV).
 - UO₂²⁺ : n.o de O est (-II) 1xd.o.(U) + 2xd.o.(O) = +2 d'où n.o de U est (+VI).
 - ClO₄⁻ : n.o de O est (-II) d'où n.o de Cl est (+VII).
 - [CuCl₂]⁻ : n.o de Cl est (-I) 1xd.o.(Cu) + 2xd.o.(Cl) = - 1 d'où n.o de Cu est (+I).
 - Na₂C₂O₄ : n.o de Na est (+I) (Groupe des alcalins) et n.o de O est (-II)
 2xd.o.(Na) + 2xd.o.(C) + 4xd.o.(O) = 0
 2 x (1) + 2xd.o.(C) + 4x (-2) = 0 ⇒ 2xd.o.(C) = -2 + 8 = +6
 d'où n.o de C est (+III).

Soit en résumé :

n.o	n.o H	n.o O	n.o N	n.o Li	n.o Al	n.o Pb	n.o SO ₄	n.o U	n.o Cl	n.o Cu	n.o Na	n.o C
H ₂ = 0												
H ₂ O ₂	(+I)	(-I)										
NH ₄ ⁺	(+I)		(-III)									
LiAlH ₄	(-I)			(+I)	(+III)							
PbSO ₄						(+II)	(-II)					
PbO ₂		(-II)				(+IV)						
UO ₂ ²⁺		(-II)						(+VI)				
ClO ₄ ⁻		(-II)							(+VII)			
[CuCl ₂] ⁻									(-I)	(+I)		
Na ₂ C ₂ O ₄		(-II)									(+I)	(+III)

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

- 1) Cr(OH)₃ 2) Cr₂O₇²⁻ 3) Cr³⁺

En attribuant à l'hydrogène le degré d'oxydation (+I) et à l'oxygène (-II), appliquons les règles de calcul proposées dans le cours et ci dessus.

1) Cr(OH)₃ Nous avons 1 Cr + 3 H + 3 O

Ecrivons que pour cette molécule la somme des nombres d'oxydation doit être nulle

$$\begin{aligned} \text{Cr(OH)}_3 \quad & \text{d.o.}(\text{Cr}) + 3\text{x}(\text{d.o.}(\text{O})) + \text{d.o.}(\text{H}) = 0 \\ & \text{d.o.}(\text{Cr}) + 3\text{x}(-2) + 3 \times (+1) = 0 \\ & \text{d.o.}(\text{Cr}) + (-3) = 0 \\ & \text{d.o.}(\text{Cr}) = +\text{III} \end{aligned}$$

2) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ **Nous avons 2 Cr + 7 O**

Ecrivons que pour cet ion la somme des nombres d'oxydation est (-2)

$$\begin{aligned} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \quad & 2\text{x d.o.}(\text{Cr}) + 7\text{x d.o.}(\text{O}) = -2 \\ & 2\text{x d.o.}(\text{Cr}) + 7\text{x}(-2) = -2 \\ & 2\text{x d.o.}(\text{Cr}) = 12 \\ & \text{d.o.}(\text{Cr}) = +\text{VI} \end{aligned}$$

3) Cr^{3+} Ecrivons que pour cet ion le nombre d'oxydation est la charge de l'ion (+III)

$$\text{Cr}^{3+} \quad \text{d.o.}(\text{Cr}) = +3$$

Tout calcul fait :

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr(OH)_3	Cr^{3+}
DO(Cr) = +VI	DO(Cr) = +III	DO(Cr) = +III

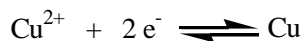
III) Calcul du potentiel de chacune des électrodes suivantes à 25 °C par rapport à celui de l'électrode normale à hydrogène.(ENH)

1) Lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre (CuSO_4) à 0,1 mole/l.

CuSO_4 est un sel. Quand il se dissocie (voir solubilité), il donne un cation Cu^{2+} et un anion SO_4^{2-} .

Le sel est fournit Cu^{2+} qui joue un rôle dans la réaction d'oxydo réduction.

1 mole de CuSO_4 donne 1 mole de Cu^{2+}



La réaction ci-dessus est une réduction (car n. o. de Cu diminue, il passe de (+II) à zéro)

Cu^{2+} est l'oxydant

Cu est le réducteur

Pratiquement, Cu^{2+} ne peut capter (=prendre) les 2 e à l'intérieur de la solution.

Il les prend au contact du métal cuivre (il y a dépôt du cuivre sur la plaque du cuivre- voir exercice sur les piles)

*En appliquant la relation de Nernst : à cette réaction de la forme : $[\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}]$ ici n= 2

La forme du potentiel est : $E = E^0 + (0,06 / n) \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$

Les concentrations de l'oxydant Cu^{2+} est celle de la solution

La concentration de Cu qui est un métal (solide) = 1

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + 0,03 \log(0,1)$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,31 \text{ V}$$

2) Fil de platine plongeant dans une solution contenant 0,1 mole/l de Sn^{2+} et 0,001 mole/l de Sn^{4+} .

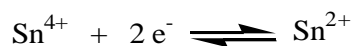
Dans cet exemple, les ions qui réagissent sont contenus dans la solution (contrairement à l'exemple avec le cuivre métallique)

C'est pour cela qu'on a besoin d'un support métallique (fil de platine) grâce auquel s'effectue l'échange (2 e captés par Sn^{4+}) mais ne participe pas lui-même à la réaction (Platine comme l'or sont des métaux nobles)

On écrit la réaction de réduction (par convention, voir le tableau Annexe III dans le photocopié.)

Entre les ions Sn^{4+} , on gagne des électrons en passant à Sn^{2+}

réduction, Oxydant + ne \Leftrightarrow réducteur



Applications de la formule de NERNST comme ci-dessus :

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

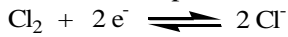
$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 + 0,03 \log \frac{0,001}{0,1}$$

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,09 \text{ V}$$

- 3) Fil de platine recouvert de noir platine sur lequel arrive du chlore gazeux (Cl_2) à la pression de 5 atm et plongeant dans une solution de chlorure d'hydrogène HCl 0,5 N.

Dans cet exemple, l'un des réactif est un gaz (Cl_2), c'est pour cela que le fil de platine est recouvert de noir platine.

Le chlore passe du n. o. = 0 à -I, on a une réaction de réduction



Comme c'est un gaz, on tient compte de sa pression, en appliquant la formule de Nernst

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,36 + 0,03 \log \frac{5}{(0,5)^2}$$

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,4 \text{ V}$$

Exercice 2 :

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



les réactifs et les produits sont indiqués

*Dans la réaction, on voit apparaître (en dehors de O et H) deux éléments Sb et N

* Calculer les n.o. du Sb dans Sb_2O_5 et ceux de N dans HNO_3 et dans NO_2

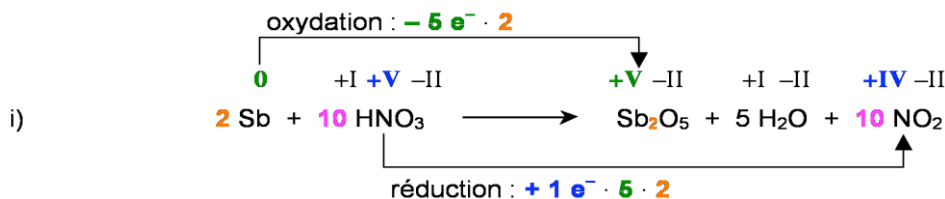
	Sb	HNO_3	Sb_2O_5	NO_2
n. o. (Sb)	0		+V	
n. o. (N)		+ V		+ IV

Le n. o. ; de Sb a **augmenté** de +5 (il est passé de 0 à V) On a donc une réaction d'**oxydation** (voir schéma) en allant de Sb à Sb_2O_5

*Donc **Sb est le réducteur**.

Le n. o. ; de N a **diminué** de +1 (il est passé de V à IV) On a donc une réaction de **réduction** en allant de HNO_3 à NO_2

*Donc **HNO_3 est l'oxydant**.



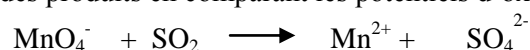
2) Equation – bilan en utilisant le n. o.:

Pour réaction entre MnO_4^- et 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 : $E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^0 > E_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^0$

1^{ère} étape. Reconnaître les réactifs des produits en comparant les potentiels d'oxydoréduction :



2^{ème} étape. Calculer les n.o. du soufre dans SO_2 et dans SO_4^{2-} et ceux du manganèse dans MnO_4^- et dans Mn^{2+} :

	MnO_4^-	SO_2	Mn^{2+}	SO_4^{2-}
--	------------------	---------------	------------------	--------------------

n.o.(S)		+ IV		+ VI
n.o.(Mn)	+ VII		+ II	

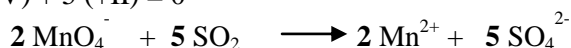
3^{ème} étape. Comparer la variation des n. o. :

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

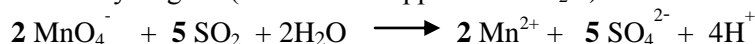
$\Delta n.o.(Mn) = (+ II) - (+VII) = - V < 0$ le manganèse est réduit

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 :

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



4^{ème} étape. Finir en équilibrant le nombre de charges (pour cela, on doit faire apparaître 4 H⁺), puis en équilibrant le nombre d'atomes d'oxygène et d'hydrogène (on doit faire apparaître 2 H₂O) :



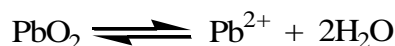
3) Equilibrer la réaction d'oxydoréduction entre PbO₂ et Br₂ en utilisant les équations de demi-réaction

a) Couple : PbO₂/Pb²⁺

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



Equilibrer le nombre d'oxygène : $\text{PbO}_2 \longrightarrow 2 \text{ atomes O} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



Equilibrer le nombre d'hydrogène : $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4 \text{ atomes H} \longrightarrow 4\text{H}^+$

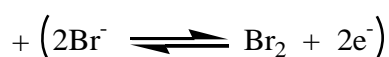
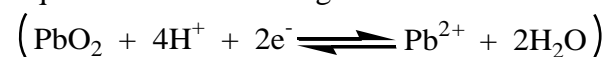


Equilibrer les charges : $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

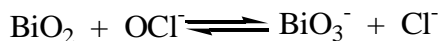
b) Couple : Br₂/Br⁻



Equation de la réaction globale :



4) En utilisant la méthode des demi-réactions, équilibrons la réaction **en milieu basique** entre l'oxyde de Bismuth sur l'ion hypochlorite

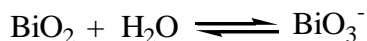


Premier couple: BiO₃⁻/BiO₂



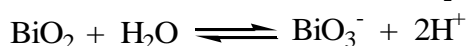
- Equilibrer le nombre d'**oxygène** :

Atomes O : 1 atome O → H₂O (ajouter H₂O là où manqué l'O₂)



- Equilibrer le nombre d'**hydrogène** :

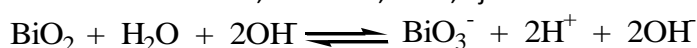
Atomes H : H₂O → 2H⁺ (pour chaque H₂O ajouté, il faut 2H⁺ pour équilibrer)



Mais on est en : **Milieu basique** ⇒ rendre le milieu basique !

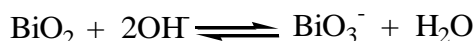
Pour cela : ajouter autant de OH⁻ qu'il y a de H⁺

Ici, on a 2 H⁺, donc, ajouter 2 OH⁻



Penser à l'équilibre ionique de l'eau : $2\text{H}^+ + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$

On obtient :



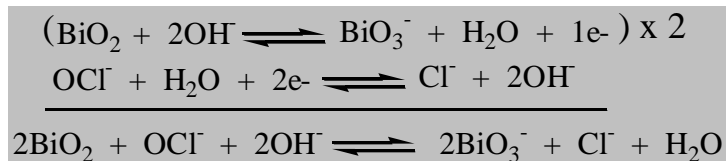
- Equilibrer les charges :



Deuxième couple : OCl^-/Cl^-

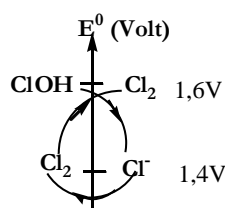
- $\text{OCl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$
- Atomes O : 1 atome O \rightarrow H_2O
 $\text{OCl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- Atomes H : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+$
 $\text{OCl}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- Milieu basique :
 $\text{OCl}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$
 $\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$
- Equilibrer les charges :
 $\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$

L'équation d'oxydoréduction globale est :

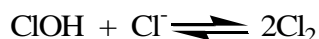


Exercice 3 ; règle du gamma- Equilibrage de la réaction d'oxydoréduction-Calcul de E, f.e.m. et K

- 1) Selon la règle du gamma :



L'oxydant : ClOH du couple ClOH/Cl_2 dont E^0 le plus élevé ($1,6\text{V}$) oxyde le réducteur : Cl^- du couple Cl_2/Cl^- dont E^0 le plus faible ($1,4\text{V}$), selon la réaction d'oxydoréduction suivante :



- 2) Equilibrage de la réaction d'oxydoréduction avec la méthode des demi-réactions :

a- Couple redox : ClOH/Cl_2 :

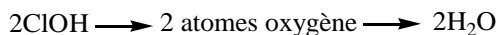
→ Ecrire la forme oxydée et réduite de part et d'autre du symbole d'équilibre :



→ Equilibrer le nombre de Chlore :



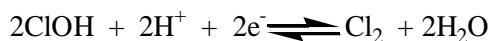
→ Equilibrer le nombre d'oxygènes :



→ Equilibrer le nombre d'hydrogènes :



→ Equilibrer les charges :



b- Couple redox Cl_2/Cl^- :

→ Ecrire la forme oxydée et réduite de part et d'autre du symbole d'équilibre :



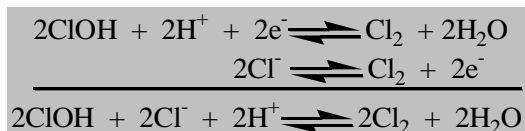
→ Equilibrer le nombre de Chlore :



→ Equilibrer les charges :



c- L'équation globale est une superposition des deux demi-réactions :



3) Le calcul des potentiels des couples redox ClOH/Cl_2 et Cl_2/Cl^- permet de calculer la f.e.m **E** de la pile formée par ces deux couples.

Sachant que $E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = \text{f.e.m}$ est toujours positive. E_{cathode} et E_{anode} sont identifiées respectivement aux potentiels des couples le plus oxydant et le plus réducteur.

La relation de Nernst appliquée à chacun des couples ClOH/Cl_2 et Cl_2/Cl^- à 25°C donne :

- $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2}$

Avec: $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = 1,4\text{V}$; $[\text{Cl}_2] = 10^{-2} \text{ mol/l}$; $[\text{Cl}^-] = 0,5 \text{ mol/l}$

A.N. : $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,4 + \frac{0,059}{2} \log \frac{10^{-2}}{(0,5)^2} = 1,36\text{V}$

- $E_{\text{ClOH}/\text{Cl}_2} = E_{\text{ClOH}/\text{Cl}_2}^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{ClOH}]^2 \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_2]}$

Avec: $E_{\text{ClOH}/\text{Cl}_2}^\circ = 1,6\text{V}$; $[\text{Cl}_2] = 10^{-2} \text{ mol/l}$; $[\text{ClOH}] = 10^{-1} \text{ mol/l}$ et $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2} \text{ mol/l}$

A.N. : $E_{\text{ClOH}/\text{Cl}_2} = 1,6 + \frac{0,059}{2} \log \frac{(10^{-1})^2 \cdot (10^{-2})^2}{(10^{-2})} = 1,482\text{V}$

- la f.e.m: $E = E_{\text{ClOH}/\text{Cl}_2} - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,482 - 1,36 = 0,122\text{V}$

4) Lorsque l'équilibre est atteint, la pile est **usée** et sa **f.e. m** est **nulle**, on en déduit :

$$K = 10^{\frac{n\Delta E^\circ}{0,059}}$$

$$A.N. : K = 10^{\frac{2 \cdot (E_{ClO_2H/Cl_2}^\circ - E_{Cl_2/Cl}^\circ)}{0,059}} = 10^{\frac{2 \cdot (1,6 - 1,4)}{0,059}} = 10^{6,78}$$

$$K = 6,025 \cdot 10^6$$

Exercice 4 :

A) Le fonctionnement de cette pile est décrite par la réaction : $2 Ag^+_{(aq)} + Pb_{(s)} = 2 Ag_{(s)} + Pb^{2+}_{(aq)}$.

L'électrode Ag/Ag^+ constitue la **cathode** (car réduction ou $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80 V > E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0,126 V$)
et Pb/Pb^{2+} constitue l'**anode**

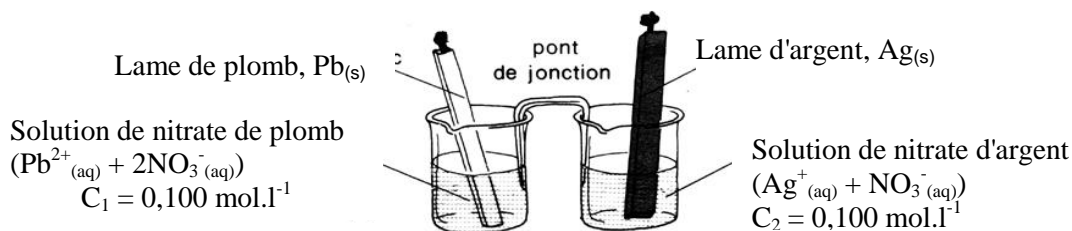
1) Ecriture de

Demi-réactions aux électrodes,

Electrode Ag/Ag^+ : Réduction à la cathode $(Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag) \times 2$

Electrode Pb/Pb^{2+} : Oxydation à l'anode $(Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^-) \times 1$

1) Schématisation de la pile que l'on peut construire avec le matériel cité dans l'énoncé :

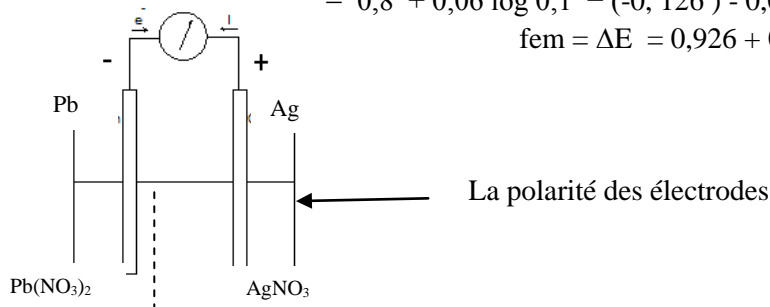


3) On déduit alors la valeur de la fem :

$$fem = \Delta E = E_{cathode} - E_{anode} = E_{(Ag^+/Ag)} - E_{(Pb^{2+}/Pb)}$$

$$= 0,8 + 0,06 \log 0,1 - (-0,126) - 0,03 \log 0,1$$

$$fem = \Delta E = 0,926 + 0,03 = 0,956 V$$



B) Après une heure d'utilisation

1) Quantité d'électricité échangée pendant 1 h d'utilisation avec une intensité $I = 65 \text{ mA}$:

$$Q = I \times \Delta t \quad \text{avec } I \text{ en A et } \Delta t \text{ en s}$$

$$Q = 65 \cdot 10^{-3} \times 3600 = 2,34 \cdot 10^2 \text{ C}$$

2) Quantité d'électrons échangée : $n(e^-) = \frac{Q}{F}$ $n(e^-) = \frac{2,34 \cdot 10^2}{9,65 \cdot 10^4} = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$

3) Quantité d'ion $Pb^{2+}_{(aq)}$ formée : $n(Pb^{2+})$

La demi-équation $Pb_{(s)} = Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ montre que $n(Pb^{2+}) = \frac{n(e^-)}{2}$

$$n(Pb^{2+})_{formée} = \frac{2,42 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

1) Concentration en ion $Pb^{2+}_{(aq)}$ dans le bécher (1) : $[Pb^{2+}]_f$

Dans le bécher la quantité d'ions Pb^{2+} est $n(Pb^{2+})_f = n(Pb^{2+})_i + n(Pb^{2+})_{formée} = C_1 \cdot V_1 + n(Pb^{2+})_{formée}$

La concentration en ions Pb^{2+} est $[Pb^{2+}]_f = \frac{C_1 \cdot V_1 + n(Pb^{2+})_{formée}}{V_1}$

$$[Pb^{2+}]_f = \frac{0,100 \times 100,0 \cdot 10^{-3} + 1,21 \cdot 10^{-3}}{100,0 \cdot 10^{-3}} = 1,12 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

$[Pb^{2+}]_f > C_1$ la concentration de ces ions a augmenté.