

Corrigé N° 11 — Semaine du 24 Novembre 2025  
**Fin des acides/bases et oxydoréduction**

1. Vrai ou faux ?

- |  | Vrai                                | Faux                                |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| a. Dans une solution tampon, il y a un acide et son ion commun en concentrations similaires <i>Vrai : c'est la définition.</i>   | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            |
| b. Dans une réaction redox, il y a un échange d'électrons. <i>Vrai : c'est la définition d'une telle réaction.</i>   | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            |
| c. Une réaction redox spontanée se produit entre $Mn^{2+}$ et $Cu(s)$ . (Données : $E^0(Mn^{2+}/Mn) = -1.18V$ ; $E^0(Cu^+/Cu(s)) = 0.52V$ ) <i>Faux : D'après les potentiels standard des couples, l'oxydant le plus fort est <math>Cu^+</math> et le réducteur le plus fort est <math>Mn(s)</math>. Une réaction redox spontanée n'est donc pas possible entre <math>Mn^{2+}</math> et <math>Cu(s)</math>.</i>  | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> |
| d. Pour produire de l'électricité, la réaction chimique qui actionne la pile doit avoir un $\Delta G_r > 0$ . <i>Faux : Pour produire de l'électricité, la réaction chimique qui actionne la pile doit avoir un <math>\Delta G_r &lt; 0</math>, qui est le critère thermodynamique d'une réaction spontanée.</i>   | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> |
| e. Dans une cellule électrolytique, une source électrique externe injecte des électrons à une électrode pour en faire une anode. <i>Faux : Dans une cellule électrolytique, une source électrique externe injecte des électrons à une électrode pour en faire une cathode. L'électrolyse ne peut se produire que si la différence de potentiel appliquée aux électrodes dépasse une certaine valeur <math>V^0</math>, dite tension minimale d'électrolyse. Il faut fournir un voltage supérieur et de signe contraire à celui de la réaction spontanée qui actionnerait la pile.</i> | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> |
| f. Le potentiel standard de référence du couple $H^+/H_2$ à pression standard est par définition égal à zéro. <i>Vrai : c'est la définition.</i>   | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            |

- |   | Vrai                                | Faux                                |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <p>g. La force électromotrice d'une pile, calculée à partir des potentiels standards est en fait la tension que l'on peut attendre de cette pile avec des concentrations de réactifs de 1mol/l, qui va ensuite diminuer par consommation des réactifs <i>Vrai : en effet, tout est calculé pour des conditions standards et une concentration de réactifs de 1mol/l, mais en fait on va consommer les réactifs (et leur concentration initiale n'est pas forcément 1 non plus).</i></p> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            |
| <p>h. Le nombre d'oxydation de l'atome de Ruthénium dans le composé <math>CaRuO_3</math> est +3. <i>Faux : l'oxygène est à -2, donc cela fait -6 au total. Le Ca est à +2, donc finalement Ru est +4.</i></p>   | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> |

## 2. Solution tampon

On considère une solution tampon phosphate (mélange de  $H_2PO_4^-$  et de  $HPO_4^{2-}$ ), utilisée pour un test rapide de Covid-19, dans laquelle le pH doit rester proche de 7.4 pour que les anticorps reconnaissent correctement la protéine virale. On donne  $pKa = 7.21$  pour ce couple acide/base.

- a. Déterminer le rapport  $[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$  nécessaire pour que la solution tampon ait un pH de 7.4. Pour déterminer le rapport nécessaire entre la base et l'acide pour que le tampon phosphate ait un pH de 7.4, on utilise l'équation de Henderson-Hasselbalch :

$$pH = pKa + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

En remplaçant les valeurs données, on obtient :

$$7.4 = 7.21 + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \Rightarrow \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 0.19.$$

On en déduit le rapport :

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 10^{0.19} \approx 1.55.$$

- b. On ajoute une goutte (0.05 mL) d'un échantillon nasal de pH 5.5 à 1 mL de cette solution tampon, dans laquelle la concentration de  $H_2PO_4^-$  est 56.4 mM (1mM=10<sup>-3</sup> mol/l). Calculer la valeur du pH après cette addition. Indications : Pour cela, calculez d'abord le nombre de moles de H<sup>+</sup> ajoutées à la solution, connaissant le pH et le volume.

Calculez ensuite le nombre de moles initiales de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  dans la solution tampon, ainsi que le nombre de moles de  $\text{HPO}_4^{2-}$  initial, qui vont réagir avec  $\text{H}^+$ .

Nombre de moles de  $\text{H}^+$  ajoutées :

$$n(\text{H}^+) = 10^{-5.5} \times 0.05 \times 10^{-3} = 1.58 \times 10^{-10} \text{ mol}$$

Dans 1 mL de tampon :

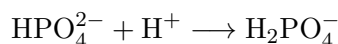
$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_i = 56.4 \text{ mM} = 56.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$n(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_i = 56.4 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

D'après la partie a, le rapport initial est  $\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 1.55$ , donc

$$[\text{HPO}_4^{2-}]_i = 1.55 \times 56.4 = 87.4 \text{ mM} \Rightarrow n(\text{HPO}_4^{2-})_i = 87.4 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

Les  $\text{H}^+$  ajoutés réagissent quantitativement avec  $\text{HPO}_4^{2-}$  :



Après addition (le changement de volume de 1.00 mL à 1.05 mL est négligeable) :

$$n(\text{HPO}_4^{2-})_f = 87.4 \times 10^{-6} - 1.58 \times 10^{-10} \approx 87.4 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_f = 56.4 \times 10^{-6} + 1.58 \times 10^{-10} \approx 56.4 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

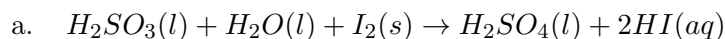
Par l'équation de Henderson-Hasselbalch :

$$\text{pH} = 7.21 + \log(1.55) \approx 7.21 + 0.19 = 7.40$$

C'était aussi ok de ne pas faire le calcul et de simplement remarquer que le changement de concentration est négligeable, puisque le nombre de moles ajoutés est plusieurs ordres de grandeur plus faible que le nombre de moles initial, donc le changement de pH sera négligeable.

### 3. Equilibration de réactions redox

Equilibrez les réactions suivantes, en utilisant le degré d'oxydation, et indiquez les couples redox mis en jeu, avec leurs degrés d'oxydation :



Attention, pour celle-ci, pensez que le  $\text{H}_2\text{SO}_3(l)$  va se dissocier dans l'eau, ainsi que  $\text{H}_2\text{SO}_4(l)$  et  $\text{HI}(aq)$ , et donc regardez les ions plutôt que les molécules non-dissociées. Oxydant :  $\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$ , I est réduit et passe de 0 à -1.

Réducteur :  $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2e^-$ , S est oxydé et passe de +4 à +6.

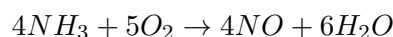
- b.  $SnCl_2 + HgCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Hg$   
Oxydant :  $Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$ , Hg est réduit et passe de +2 à 0.  
Réducteur :  $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-$ , Sn est oxydé et passe de +2 à +4.

- c.  $\_ NH_3 + \_ O_2 \rightarrow \_ NO + \_ H_2O$

Oxydant :  $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ , O est réduit et passe de 0 à -2.  
Réducteur :  $NH_3 \rightarrow NO + 5e^-$ , N est oxydé et passe de -3 à +2.  
On équilibre la deuxième demi-réaction pour s'occuper des O :



On multiplie la première par 5 et la deuxième par 4 pour équilibrer le nombre d'électrons de chaque coté, et on remplace  $20H^+ + 10O^{2-}$  par  $H_2O$ , pour obtenir :



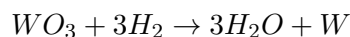
- d.  $\_ WO_3 + \_ H_2 \rightarrow \_ H_2O + \_ W$   
Oxydant :  $WO_3 + 6e^- \rightarrow W$ , W est réduit et passe de +6 à 0.  
Réducteur :  $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ , H est oxydé et passe de 0 à +1.  
On équilibre la première demi-réaction pour s'occuper des O :



On multiplie la deuxième par 3 pour avoir le même nombre d'électrons de chaque coté :

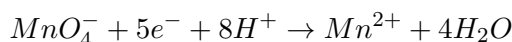


et on a finalement :



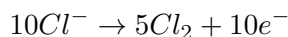
- e.  $\_ KMnO_4 + \_ HCl \rightarrow \_ Cl_2 + \_ MnCl_2 + \_ H_2O + \_ KCl$

Ici c'est un peu plus difficile, on voit que :  
Oxydant :  $MnO_4^- + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$ , Mn est réduit et passe de +7 à +2.  
Réducteur :  $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ , Cl est oxydé et passe de -1 à 0.  
Il faut ensuite équilibrer les demi-réactions :

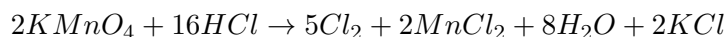


et, pour l'autre, rien à faire, c'est tout bon :  $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ . Il faut donc multiplier la première par 2, et la seconde par 5 pour avoir la même quantité d'électrons de chaque coté :





et on a finalement :



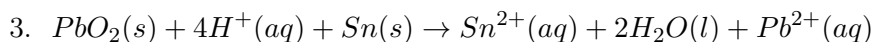
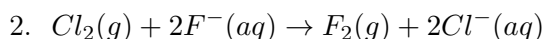
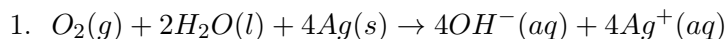
#### 4. Potentiels standards et possibilité des réactions

- a. Le dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) est un oxydant fort, particulièrement dans un milieu acide. Quel métal/métaux suivant(s) peut/peuvent être dissous au moyen de cet agent oxydant dans des conditions standard, parmi Ag (s), Au (s) et Cu (s)? Pour vous aider, regardez les valeurs des potentiels standards dans le formulaire ou dans le cours.

On voit dans le formulaire que pour le dichromate de potassium, on forme des ions chromate, couple  $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ , qui a un potentiel  $E^0 = 1.33V$ . On pourra donc dissoudre l'argent  $E^0(Ag^+/Ag) = 0.8V$ , et le cuivre  $E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0.34V$ , et  $E^0(Cu^+/Cu) = 0.52V$ , mais par l'or, qui a un potentiel  $E^0(Au^+/Au) = 1.69V$  et  $E^0(Au^{3+}/Au) = 1.50V$ .

Note : Les potentiels standards d'électrodes tels qu'ils sont écrits dans le formulaire (et dans tous les formulaires de chimie) sont par définition par rapport à l'électrode standard de référence, mais aussi normalisés pour le transfert d'un électron. Donc même si la demi équation est écrite avec un nombre n d'électrons (par exemple 2 pour  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ ) le potentiel est écrit pour un électron, en V/électron, comme cela on peut comparer directement tous les potentiels pour savoir lequel est le plus grand pour savoir quel couple oxyde quel autre, et quelle est la f.e.m de la pile par électron. Et c'est bien pour cela que quand on passe à l'énergie libre de Gibbs, il faut multiplier par le nombre d'électrons échangés n, et la constante de Faraday.

- b. Parmi les réactions suivantes, laquelle est possible ?

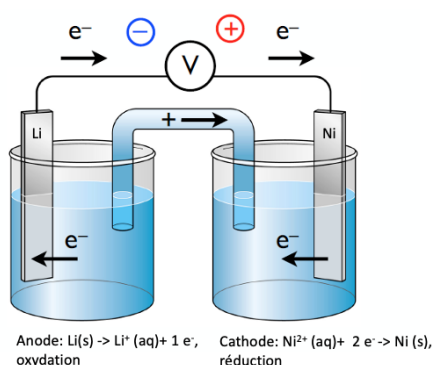


On voit que seulement la réaction 3 est possible, car il faut que le  $\Delta E^0$  de la pile soit positif pour que la réaction ait lieu. Pour la première, par exemple, on voit que  $\Delta E^0 = 0.4 - 0.8 = -0.4V$  pour les couples ( $O_2/OH^-$ ) et ( $Ag/Ag^+$ ). Pour la deuxième,  $\Delta E^0 = 1.36 - 2.87 = -1.51V$  pour les couples ( $Cl_2/Cl^-$ ) et ( $F^-/F_2$ ). Alors que pour le dernier,  $\Delta E^0 = 1.46 + 0.14 = 1.6V$  pour les couples ( $PbO_2/Pb^{2+}$ ) et ( $Sn/Sn^{2+}$ ).

5. Une pile à quelques Volts...

On considère une pile formée par des couples redox ( $Ni^{2+}/Ni$ ) et ( $Li^+/Li$ ), et on aimerait calculer sa force électromotrice.

- a. Faites le schéma de disposition de cette pile en montrant où est l'anode et la cathode, où se produit quelle demi-réaction et le chemin des électrons. On trouve dans la table que :  $E^0(Ni^{2+}/Ni) = -0.23V$  et  $E^0(Li^+/Li) = -3.04V$ , donc la réaction qui aura lieu spontanément sera :  $2Li + Ni^{2+} \rightarrow 2Li^+ + Ni$ .



- b. Quelle est la f.e.m. de cette pile si les concentrations de  $Li^+$  et  $Ni^{2+}$  sont égales respectivement à  $0.1M$  et  $10^{-9}M$ , à  $25^\circ C$  ?

$$\Delta E_{pile} = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q = \Delta E^0 - \frac{8.32(273 + 25)}{2 \cdot 96485} \ln Q = \Delta E^0 - 0.0128V \ln Q$$

On sait aussi que :

$$\Delta E^0 = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0 = E^0(Ni^{2+}/Ni) - E^0(Li^+/Li) = -0.23 - (-3.04)V = 2.81V$$

et que le quotient réactionnel au moment considéré est donné par :

$$Q = \frac{[Li^+]^2}{[Ni^{2+}]} = \frac{(10^{-1})^2}{10^{-9}} = 10^7$$

Donc

$$\Delta E_{pile} = 2.81 - 0.0128 \ln 10^7 = 2.604 V$$

6. Dépôt de cuivre par électrolyse

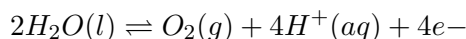
Une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II)  $CuSO_4$  est placée dans une cellule électrolytique munie d'électrodes de platine, inertes. On veut déposer du métal cuivre sur cette électrode.

- a. Quelle masse de cuivre métallique est-elle produite si on fait passer un courant de  $5.0 A$  dans la cellule pendant  $1.5$  heures ?

Si on fait passer un courant de 5.0 A durant 1.5h, la quantité de courant est :  $q = I \cdot t = 5.0A \cdot 1.5h \cdot 3600s/h = 27000C$ . La relation entre la quantité de courant et le nombre d'électrons est donnée par la constante de Faraday qui correspond à la charge (en Coulomb) d'une mole d'électrons :  $F = 96485C/mole^-$ . Si 96 485 C correspondent à la charge d'une mole d'électrons, alors 27 000 C correspondent à la charge de 0.279 mole d'électrons. D'après la stoechiométrie de la réaction d'électrolyse  $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ , 2 moles d'électrons sont nécessaires pour obtenir une mole de Cu(s). Donc 0.279 moles d'électrons fournira 0.140 moles de cuivre. En termes de masse :  $m = n \cdot M = 0.140mol \cdot 63.55g/mol = 8.90g$ .

- b. Durant cette électrolyse, quel volume de gaz (et quel gaz ?) est collecté à 25°C et sous 1 atm ?

Lors de l'électrolyse de la solution aqueuse de sulfate de cuivre (II), on réduit les ions  $Cu^{2+}(aq)$  en cuivre métallique. Il faut donc oxyder l'eau selon :



D'après la stoechiométrie de cette réaction, 4 moles d'électrons sont libérées pour dégager une mole de dioxygène gazeux. Donc 0.279 mole d'électrons permettra le dégagement de 0.0698 moles de dioxygène. On peut donc trouver le volume de dioxygène en utilisant l'équation des gaz parfaits,

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0.0698mol \cdot 0.08205Latmmol^{-1}K^{-1} \cdot 298K}{1atm} = 1.71L$$

- c. Quelle est l'épaisseur du dépôt de cuivre si la cathode représente un carré de 4 cm de côté et que le métal se dépose sur les deux faces ? (masse volumique du Cu métallique  $\rho = 8.96g/cm^3$ ).  
L'aire de dépôt est  $A = (4 \cdot 10^{-2})^2 m^2 \cdot 2 = 3.2 \cdot 10^{-3} m^2$ , et le volume du dépôt est donné par sa masse calculée ci-dessus,

$$V_{Cu} = \frac{m}{\rho} = \frac{8.9 \cdot 10^{-3}kg}{8.96 \cdot 10^3kg/m^3} = 9.93 \cdot 10^{-7}m^3$$

L'épaisseur est donc :  $e = \frac{V_{Cu}}{A} = 3.1 \cdot 10^{-4}m = 310\mu m$ .

## 7. Exercice facultatif supplémentaire facile sur les solutions tampon

On considère une solution tampon acétate (mélange de  $CH_3COOH$  et de  $CH_3COONa$ ), dans laquelle les concentrations initiales d'acide acétique et d'acétate de sodium sont  $C_a = C_b = 0.1M$ . On donne  $pKa = 4.75$  pour cet acide.

- a. Quel est le pH de cette solution tampon ?

On prend l'hypothèse que l'acide acétique ne va pas trop se dissocier, puisque il y a autant d'ions acétate dans la solution que d'acide acétique, et donc  $pH = pKa - \log(Ca/Cb) = 4.75 + \log(0.1/0.1) = 4.75$ .

- b. On ajoute  $20\text{cm}^3$  d'acide chlorhydrique, de concentration 2M, à 1 litre de cette solution. Quelle est la valeur du pH après cette addition ?

Le volume total de la solution est alors  $V = 1.02\text{litres}$ , et donc la concentration initiale en acide chlorhydrique dans la solution est :  $\bar{C} = [HCl]_0 = 2 \times 0.02 / 1.02 = 0.04\text{mol/l}$ . La réaction de dissociation de HCl donne :  $HCl + CH_3COO^- \rightarrow Cl^- + CH_3COOH$  Donc  $[CH_3COO^-] = Ca - \bar{C}$ , et  $[CH_3COOH] = Cb + \bar{C}$  et donc :  $pH = pKa - \log\left(\frac{Ca - \bar{C}}{Cb + \bar{C}}\right) = 4.75 - 0.37 = 4.38$ .