

Réactions d'oxydo-réduction

Au programme

Savoirs

- ◇ Oxydants et réducteurs, réactions d'oxydoréduction, nombre d'oxydation, dismutation et médiamutation.
- ◇ Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom, nature et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du peroxyde d'hydrogène.
- ◇ Pile, tension à vide, potentiel d'électrode, formule de NERNST, électrodes de référence.
- ◇ Diagrammes de prédominance ou d'existence.
- ◇ Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction.

Savoir-faire

- ◇ Relier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant.
- ◇ Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique.
- ◇ Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
- ◇ Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode.
- ◇ Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
- ◇ Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.



Sommaire

| | |
|--|-----------|
| I Oxydants et réducteurs | 3 |
| I/A Couples oxydo-réducteurs | 3 |
| I/B Nombre d'oxydation | 4 |
| II Distribution des espèces d'un couple | 5 |
| II/A Potentiel d'un couple | 5 |
| II/B Diagramme de prédominance | 7 |
| III Réactions entre couples | 7 |
| III/A Réactions d'oxydoréduction | 7 |
| III/B Sens de réaction | 8 |
| III/C Cas particuliers | 9 |
| III/D Calcul de constantes d'équilibre | 10 |
| IV Piles électrochimiques | 10 |
| IV/A Présentation | 10 |
| IV/B Potentiel d'électrode | 11 |
| IV/C Charge totale d'une pile | 11 |

Résultats phares



Liste des définitions

| | |
|---|----|
| Définition 6.1 : Oxydant et réducteur | 3 |
| Définition 6.2 : Nombre d'oxydation | 4 |
| Définition 6.3 : Force des oxydants et des réducteurs | 7 |
| Définition 6.4 : Réaction d'oxydoréduction | 7 |
| Définition 6.5 : Dismutation | 9 |
| Définition 6.6 : Médiamutation | 9 |
| Définition 6.7 : Piles électrochimiques | 10 |
| Définition 6.8 : Force électromotrice | 11 |
| Définition 6.9 : Électrodes de référence | 11 |



Liste des propriétés

| | |
|---|----|
| Propriété 6.1 : Nombre d'oxydation | 5 |
| Propriété 6.2 : Formule de NERNST | 5 |
| Propriété 6.3 : Potentiel en solution | 10 |
| Propriété 6.4 : Quantité d'électricité d'une pile | 11 |



Liste des applications

| | |
|--|----|
| Application 6.1 : Équilibrage d'une équation redox | 3 |
| Application 6.2 : Calculs de nombres d'oxydation | 5 |
| Application 6.3 : Calcul de potentiels | 6 |
| Application 6.4 : Stabilité par dismutation ou médiamutation | 9 |
| Application 6.5 : Calcul de constante d'équilibre | 10 |
| Application 6.6 : Calcul de la f.e.m. de la pile DANIELL | 11 |
| Application 6.7 : Charge de la pile DANIELL | 11 |



Liste des remarques

| | |
|---|---|
| Remarque 6.1 : Autour des demi-équations | 4 |
| Remarque 6.2 : Autour de la formule de NERNST | 6 |



Liste des exemples

| | |
|--|---|
| Exemple 6.1 : Couples simples | 3 |
| Exemple 6.2 : Couples à connaître | 4 |
| Exemple 6.3 : Illustrations simples du nombre d'oxydation | 4 |
| Exemple 6.4 : Nombre d'oxydation et structure électronique | 5 |
| Exemple 6.5 : Équilibrage d'équations redox | 8 |
| Exemple 6.6 : Dismutation du fer | 9 |



Liste des points importants

| | |
|---|---|
| Important 6.1 : Règles de calcul nombre d'oxydation | 5 |
| Important 6.2 : Diagramme de prédominance | 7 |
| Important 6.3 : Sens spontané de réaction | 8 |



Liste des erreurs communes

| | |
|--|----|
| Attention 6.1 : Utilisation des diagrammes redox | 7 |
| Attention 6.2 : Réactions d'oxydoréduction | 8 |
| Attention 6.3 : Calcul de constantes | 10 |



I Oxydants et réducteurs

I/A Couples oxydo-réducteurs

Définition 6.1 : Oxydant et réducteur

- ◇ Un **oxydant** est une espèce chimique capable de _____ un ou plusieurs électrons ;
- ◇ Un **réducteur** est une espèce chimique capable de _____ un ou plusieurs électrons ;
- ◇ Un **couple** oxydant-réducteur, noté Ox/Red¹, est associé *via* la **demi-équation** électronique :

Exemple 6.1 : Couples simples

- ◇ Le cuivre : Cu^{2+} _____, Cu _____
- ◇ Le zinc : _____ De même
- ◇ Le dichlore : Cl_2 _____, Cl^- _____

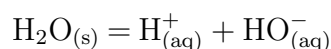
Outils 6.1 : Équilibrer une demi-réaction

Pour équilibrer une demi-équation en **milieu acide** :

- 1 Équilibrer les éléments **autres que O ou H** ;
- 2 Équilibrer l'**oxygène avec** $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$;
- 3 Équilibrer les **hydrogènes avec** $\text{H}_{(aq)}^+$;
- 4 Équilibrer les **charges avec** e^-

Si le **milieu est basique**, écrire une équation avec des $\text{H}_{(aq)}^+$ n'est pas représentatif de la réalité :

- 5 On **remplace** H^+ par HO^- grâce à l'autoprotolyse de l'eau :



Application 6.1 : Équilibrage d'une équation rédox

- 1) Équilibrer la demi-équation du couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ en milieu basique.
- 2) Équilibrer la demi-équation du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

-
- 1)

| | | |
|--------------|---|----------------|
| <div>1</div> | = | |
| <div>2</div> | = | |
| <div>3</div> | = | |
| <div>4</div> | = | milieu acide |
| <div>5</div> | = | milieu basique |

1. On fera donc particulièrement au sens qui n'est pas « redox » !

| | | |
|--|---|----------------|
| 2) 1 | = | |
| 2 | = | |
| 3 | = | |
| 4 | = | milieu acide |
| 5 | = | milieu basique |



Exemple 6.2 : Couples à connaître

| | |
|--------------------------------------|--|
| ◇ Ions tétrathionate/ion thiosulfate | ◇ Peroxyde d'hydrogène ² /eau |
| ◇ Ion permanganate/ion manganèse II | ◇ dioxygène/eau |
| ◇ Ion hypochlorite/ion chlorure | ◇ dioxygène/peroxyde d'hydrogène |
| ◇ Ion dichromate/ion chrome III | ◇ Eau/dihydrogène |



Remarque 6.1 : Autour des demi-équations

- ◇ Ces demi-équation ne représentent pas de réelles transformations chimiques, on ne peut faire intervenir explicitement des électrons libres : ce sont des outils.
- ◇ Comme pour les réactions acide-base, certaines espèces sont à la fois oxydante et réductrice.

I/B Nombre d'oxydation



Définition 6.2 : Nombre d'oxydation

Le **nombre d'oxydation**³ d'un **atome dans une molécule** est le nombre de charges élémentaires e qu'il porterait si on venait à répartir les électrons des liaisons aux **plus électronégatifs**. Il s'écrit en chiffres romains.



Exemple 6.3 : Illustrations simples du nombre d'oxydation

| | |
|----------------------------|-------------------------------------|
| ◇ Oxygène dans dioxygène : | ◇ Oxygène et hydrogène dans l'eau : |
|----------------------------|-------------------------------------|

2. Aussi appelée « eau oxygénée »

3. Aussi **degré d'oxydation**

Propriété 6.1 : Nombre d'oxydation

- Le nombre d'oxydation d'un élément est lié à sa **structure électronique** : dans un édifice chaque élément cherche à se rapprocher de la structure des gaz nobles en remplissant ou vidant sa couche de valence, et son nombre d'oxydation est donc **borné**.
- Lors d'une **oxydation**, **n.o.** \nearrow ; lors d'une **réduction**, **n.o.** \searrow .

Exemple 6.4 : Nombre d'oxydation et structure électronique

- Oxygène** :
- Alcalins** :
- Alcalinos-terreux** :
- Halogènes** :
- Gaz nobles** :

| | | | | | | | |
|----|----|----|----|---|---|----|----|
| H | | | | | | | He |
| Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |

Important 6.1 : Règles de calcul nombre d'oxydation

- Le n.o. d'un élément seul est égal à sa charge ;
- La somme des n.o. des éléments d'une molécule est égale à la charge de la molécule ;
- En général, dans les molécules et ions complexes, $\text{n.o.}(\text{H}) = +\text{I}$;
- En général, dans les molécules et ions complexes, $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$ (sauf si cela met en défaut les règles précédentes).

Application 6.2 : Calculs de nombres d'oxydation

- | | |
|----------------------|---------------------------------|
| ◇ Cu : | ◇ H_2O_2 : |
| ◇ Cu^{2+} : | ◇ IO_3^- : |
| ◇ Fe^{3+} : | ◇ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: |

Transition

Ainsi, l'équilibre entre les espèces d'un couple repose sur la capacité du milieu à recevoir ou perdre des électrons : les couples oxydant-réducteur ont donc des caractéristiques électriques.

II Distribution des espèces d'un couple**II/A Potentiel d'un couple****Propriété 6.2 : Formule de NERNST**

Pour une demi-équation d'oxydoréduction

le potentiel électrique d'une solution à l'équilibre est donné par la formule de NERNST :

- ◇ E est le potentiel, et s'exprime en _____ ;
- ◇ E° est le potentiel standard du couple à la température T ;
- ◇ n le nombre d'électrons échangés (variation du degré d'oxydation) ;
- ◇ R la constante des gaz parfaits en _____ ;
- ◇ T la température en _____ ;
- ◇ \mathcal{F} la constante de FARADAY, représentant la charge électrique d'une mole de protons :

D'où la forme commune :



Remarque 6.2 : Autour de la formule de NERNST

- ◇ Faites attention au passage du logarithme en base e (\ln) au logarithme décimal :

$$\log x = \frac{\ln x}{\ln 10}$$

- ◇ Le potentiel seul n'a pas de sens de manière absolue : il est défini à une constante près. Il faut donc choisir une référence arbitraire afin de fixer toutes les valeurs. On choisit pour cela le premier couple de l'eau

$$E^\circ(\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V}$$



Application 6.3 : Calcul de potentiels

Donner les potentiels des couples suivants :

- ◇ $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$:

- ◇ $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$

- ◇ $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$

- ◇ $\text{H}_{(\text{s})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$

II/B Diagramme de prédominance

Important 6.2 : Diagramme de prédominance

Pour _____ on a _____

On utilisera alors une **convention de tracé** donnant la valeur de $(a_{\text{Ox}}^\gamma)/(a_{\text{Red}}^\alpha)$ à la limite pour trouver E_{lim} , afin de tracer le diagramme de prédominance :



FIGURE 6.1 – Diagramme de prédominance générique

Attention 6.1 : Utilisation des diagrammes redox

Ce raisonnement n'est valable **que pour un couple simple**, sans autres espèces dans la demi-réaction. À partir du moment où les protons H^+ interviennent, les diagrammes seront à 2 dimensions : ce sont les **diagrammes potentiel-pH** (cf. chapitre suivant).

Définition 6.3 : Force des oxydants et des réducteurs

Comme dans le cas des couples acide-base, on peut parler de la force d'un oxydant ou d'un réducteur selon la valeur du potentiel standard :

| E° | Oxydant | Réducteur |
|-----------|---------|-----------|
| Élevé | | |
| Bas | | |

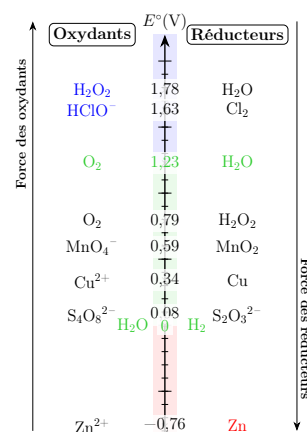


FIGURE 6.2 – Échelle des E°

III Réactions entre couples

III/A Réactions d'oxydoréduction

Définition 6.4 : Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction de **transfert d'électrons** entre deux espèces :

- ◇ L'oxydant _____ un (des) électrons, il subit une _____ et son n.o. _____ ;
- ◇ Le réducteur _____ un (des) électrons, il subit une _____ et son n.o. _____ .

Attention 6.2 : Réactions d'oxydoréduction

- ◇ Il n'y a jamais d'électrons dans la réaction bilan ;
- ◇ La somme des n.o. est conservée pendant une réaction redox.

Exemple 6.5 : Équilibrage d'équations redox

- 1) Écrire et équilibrer la réaction entre $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Cu}_{(\text{s})}$. Les couples mis en jeu sont $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.
- 2) Écrire et équilibrer la réaction entre $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{-}$. Les couples mis en jeu sont $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{-}/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$

1)

2)

III/B Sens de réaction

Ainsi, comme pour les réactions acide-base, on peut déterminer la stabilité de certains ions en solution, que ce soit par la superposition des diagrammes de prédominance ou par la règle du gamma sur une échelle en E° :

Important 6.3 : Sens spontané de réaction

Au cours d'une réaction d'oxydoréduction, l'**oxydant le plus fort** (de E° le plus élevé) réagit avec le **réducteur le plus fort** (de E° le plus faible). Cette règle schématise avec la **règle du gamma**, voir Figure 6.4.

Cela se détermine aussi avec un diagramme de prédominance. En effet, deux espèces de **domaines disjoints** vont réagir ensemble pour donner les espèces qui peuvent exister ensemble au même potentiel, voir Figure 6.3.

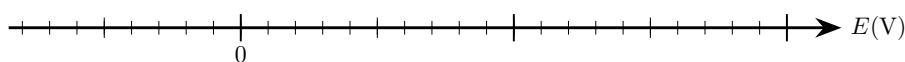


FIGURE 6.3 – Domaines disjoints.

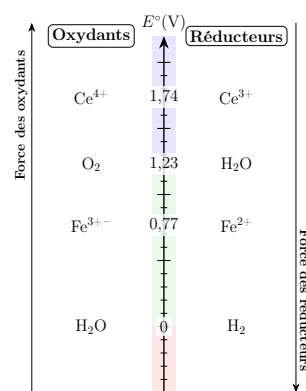


FIGURE 6.4 – Échelle E°