

Cours de Chimie 1B :

Réactions d'oxydoréduction



SAINTE CROIX
SAINT EUVERTE

ORLÉANS

Chapitre 1B

Réactions d'oxydoréduction

<i>Notions et contenus</i>	<i>Capacités exigibles</i>	<i>autoévaluation</i>			
		A	B	C	D
<p>Oxydant, réducteur. Couple oxydant/réducteur. Réaction d'oxydoréduction.</p> <p>Potentiel d'électrode. Électrode de référence. Relation de Nernst. Influence du pH sur le potentiel d'électrode.</p> <p>Principe de fonctionnement d'une sonde pH-métrique.</p>	<p>Reconnaître une réaction chimique d'oxydoréduction.</p> <p>Identifier l'oxydant, le réducteur, les couples oxydant/réducteur mis en jeu.</p> <p>Ecrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction, les couples oxydant/réducteur et les demi-équations de réaction étant donnés.</p> <p>Utiliser la relation de Nernst pour déterminer un potentiel d'oxydoréduction.</p> <p>Appliquer et exploiter la relation de Nernst, fournie, pour le ou les couples étudiés.</p>				
<p>Sens favorisé d'une réaction d'oxydoréduction.</p>	<p>Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydoréduction par comparaison des potentiels d'électrode.</p>				
<p>Corrosion des métaux*. Passivation*.</p>	<p>Identifier les conditions de corrosion d'un métal donné. Reconnaître le phénomène de passivation sur un exemple.</p>				

I. L'oxydoréduction

1) Définitions

Un **oxydant** est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs _____.

Exemple : l'ion Ag^+

Un _____ est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

Exemple : le cuivre : Cu

Remarque : Nous avons alors Ag qui est un réducteur et Cu^{2+} qui est un oxydant.

Il est donc possible de passer d'un oxydant à un réducteur par gain d'électron ou inversement.

Nous définissons dans ce cas un couple redox : Ox/Red

A l'aide des exemples déjà utilisés, donner deux couples Ox/Red :

Nous pouvons associer à chaque couple redox une demi-équation électronique (ou rédox).

La demi-équation obéit à toutes les règles de conservation des réactions chimiques (matière, charges).

Celle-ci traduit le passage d'une espèce du couple à une autre par transfert d'électrons. Elle s'écrit sous sa forme générale :

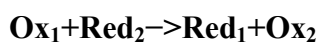


Remarques :

- Il faut alors bien penser à équilibrer les charges en prenant le bon nombre d'électrons.
- Bien écrire « = » entre les deux membres car la réaction peut avoir lieu dans les deux sens.
- Si le milieu réactionnel est aqueux, des molécules d'eau H_2O , des ions $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ ou $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ peuvent aussi être échangés.

2) Construction d'une équation d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction au cours de laquelle il y a échange d'électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple, sa forme générale est la suivante (les coefficients stœchiométriques ne sont pas précisés) :



On a alors la réduction de l'espèce Ox_1 , c'est-à-dire gain d'électrons, pour former l'espèce Red_1 , suivant la demi-équation suivante :

Et l'oxydation de l'espèce Red_2 , c'est-à-dire perte d'électrons, pour former l'espèce Ox_2 , suivant la demi-équation :

Exemple :

Nous mettons en présence des ions Ag^+ et du cuivre solide Cu , donner l'équation d'oxydoréduction :

Certaines équations d'oxydoréduction sont plus complexes et font intervenir des espèces chimiques supplémentaires.

La méthode est alors la suivante :

- Équilibrer les éléments chimiques autres que l'hydrogène et l'oxygène
- Équilibrer l'élément oxygène O en utilisant des molécules d'eau H_2O
- Équilibrer l'élément hydrogène H en utilisant des ions hydrogène H^+ (attention, cela rajoute des charges)
- Équilibrer la charge électrique en utilisant des électrons e^-

Astuce : Toujours commencer par équilibrer les demi-équations et les coefficienter pour avoir le même nombre d'électrons mis en jeu avant de passer à l'équation d'oxydoréduction.

A vous de jouer !

Ecrire la réaction d'oxydoréduction se produisant entre MnO_4^- et H_2O_2 . Détaillez bien votre raisonnement.

(Les couples redox sont disponibles à la fin du poly)

Faites de même pour $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Détaillez bien votre raisonnement.

(Les couples redox sont disponibles à la fin du poly)

II. Notion de potentiel redox

Chaque couple rédox est caractérisé par son potentiel électrique E exprimé en V.

Pour pouvoir attribuer une valeur aux potentiels rédox, il faut faire le choix d'un couple redox de référence, pour lequel on fixera arbitrairement la valeur du potentiel.

1) Electrode de référence, électrode normale à hydrogène (E.N.H)

Le couple de référence choisi est le couple $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$

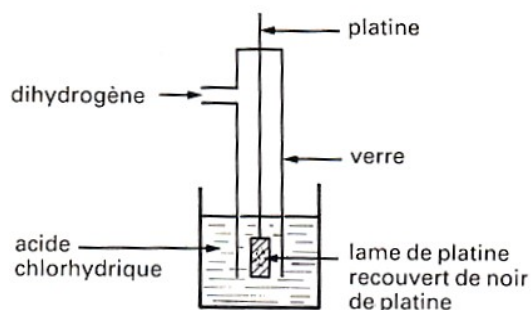
L'électrode qui sert de référence est l'électrode normale à hydrogène (E.N.H ° ou standard (E.S.H)). Elle est constituée d'une lame de platine plongeant dans une solution de $\text{pH} = 0$ infiniment diluée et dans laquelle barbote du dihydrogène gazeux.

Elle a les caractéristiques suivantes (appelées conditions standards):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol/L, soit } \text{pH} = 0$$

$$P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm, soit } 1,013 \text{ bar}$$

Rem : Cette électrode n'existe pas et donc on utilise des électrodes de référence, dites Secondaires.



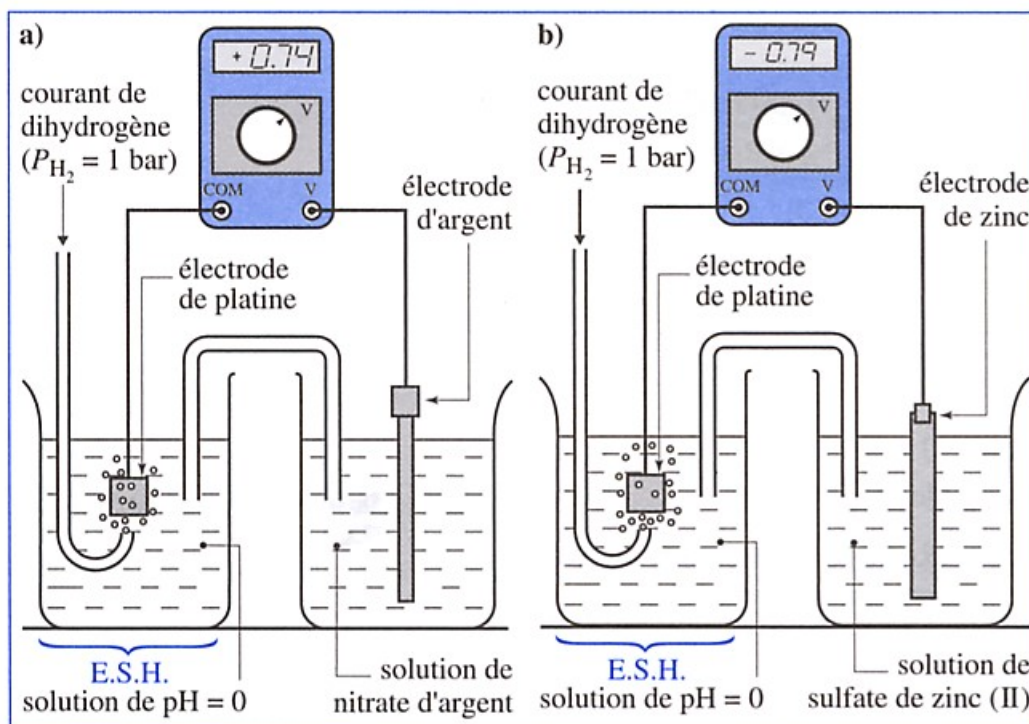
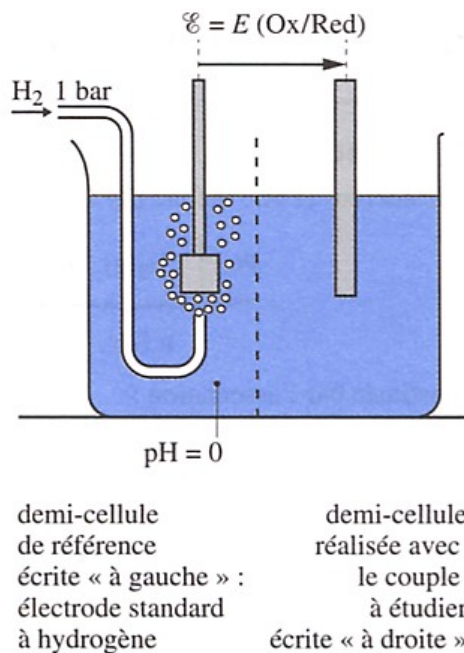
Par convention, le potentiel d'électrode à hydrogène normale est choisi égal à zéro, à toute température : $E^\circ (\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$

2) Mesure d'un potentiel redox

On appelle potentiel rédox standard d'un couple, E° , le potentiel de ce couple pris dans les conditions standard : concentrations des espèces en solution : 1 mol/L et pression des espèces gazeuses : 1,013 bar »

Soit un couple rédox dont on veut mesurer le potentiel rédox, dans des conditions données de concentrations des constituants, de pH, de température, etc.

On associe ce couple à l'électrode normale d'hydrogène de façon à constituer une pile. Le voltmètre mesure la f.é.m. de la pile (ΔE) :



Suivant la nature du pôle constitué par l'électrode de la demi-pile associée à l'électrode standard à hydrogène, $E(\text{Ox/Red})$ peut être positif (a) ou négatif (b).

a) Pile hydrogène-argent ; l'électrode de platine constitue le pôle négatif :

$$E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) > 0$$

b) Pile zinc-hydrogène ; l'électrode de platine constitue le pôle positif :

$$E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) < 0$$

Pour les mesures courantes, on le remplace l'E.N.H. par une électrode de référence plus pratique, dont le potentiel par rapport à l'E.N.H. est constant, et connu avec une bonne précision. On utilise généralement deux électrodes dites de deuxième espèce :

- L'électrode au calomel saturé E.C.S., est constituée de mercure, de calomel (chlorure de mercure I, solide blanc peu soluble dans l'eau) et de chlorure de potassium. Pour l'électrode au calomel à chlorure de potassium saturé, $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Cl}^-_{\text{sat}}$, le potentiel redox est :

$$E_{\text{ref}} (\text{ECS}) = 0,2445 \text{ V (à } 25^\circ\text{C)}$$

- L'électrode au sulfate mercurieux, est constituée par du mercure liquide, un précipité de sulfate mercurieux Hg_2SO_4 , un fil de platine qui assure le contact électrique entre le précipité et le mercure liquide, il est saturé en sulfate de potassium. $\text{Pt} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_{4(\text{s})}, \text{Hg}_{(\text{l})} \mid 2\text{K}^+, \text{SO}_4^{2-}$, le potentiel redox est :

$$E_{\text{ref}} (\text{sulf.merc.}) = 0,682 \text{ V (à } 25^\circ\text{C)}$$

Remarque : Les électrodes, sont fragiles, elles sont protégées par des capuchons qui doivent contenir la même solution que l'intérieur de l'électrode : (K^+ , Cl^-) pour ECS ; (2K^+ , SO_4^{2-}) pour l'électrode au sulfate mercurieux . *Attention à ne pas les remplir d'eau si le capuchon se vide !*

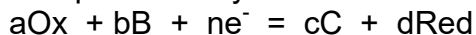
A partir de ces données, il est possible de retrouver un classement quantitatif des couples redox mis en jeu dans une réaction d'oxydoréduction :

- Plus la valeur du potentiel standard E° d'un couple est grande, plus la forme oxydée du couple a un pouvoir oxydant élevé, et plus sa forme réduite a un pouvoir réducteur faible.

3) Variation du potentiel redox en fonction de la concentration, de la température et du pH : Relation de Nernst.

La relation de Nernst donne le potentiel redox d'un couple en fonction du potentiel normal E° , de la température absolue en Kelvin ($T_K = T_{^\circ\text{C}} + 273$) et des concentrations molaires de ses constituants. Cette relation est démontrée à niveau d'étude plus élevé et on peut la vérifier expérimentalement.

Soit un couple redox symbolisé Ox/Red, dont la demi-réaction électronique est :



La relation de Nernst est :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Ox}]^a [\text{B}]^b}{[\text{C}]^c [\text{Red}]^d} \right)$$

au numérateur, nous avons les termes relatifs à la forme oxydée et,

- E est le potentiel redox (en V)
- E° est le potentiel redox normal (V), les concentrations molaires étant de 1 mol/L ; E° ne dépend que de la température.
- R est la constante des gaz parfait : $R = 8,31 \text{ SI}$
- F est le Faraday ($F = 96\,500 \text{ C}$)
- n est le nombre d'électrons mis en jeu dans le couple redox
- $[\text{ox}] \dots$ sont les concentrations molaires en moles par litre

La température choisie est généralement 25°C ; on peut, alors, simplifier la relation de Nernst car:

dans les exercices, la valeur 0,060 V est souvent utilisée.
d'où :

$$E = E^{\circ} + 0.06 \log \left(\frac{[Ox]^a [B]^b}{[C]^c [Red]^d} \right)$$

Remarque : Lorsqu'un gaz est présent dans la solution : on remplace sa concentration par la pression en bar.

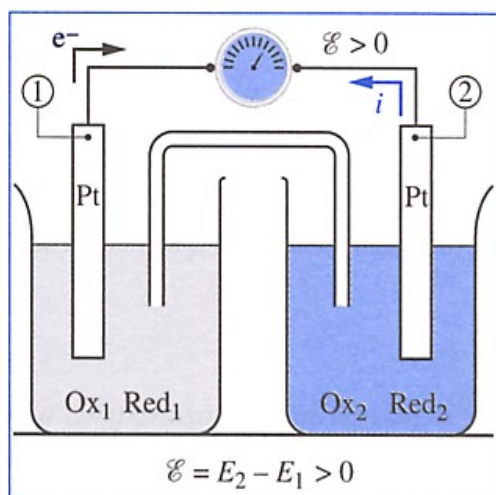
4) Prévion d'une réaction rédox entre deux couples

La connaissance des potentiels rédox des couples mis en présence permet de prévoir des réactions, du moins si les conditions sont standards.

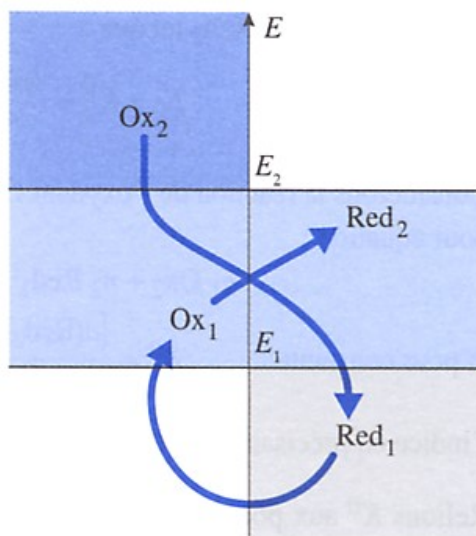
Principe: L'oxydant le plus fort (celui appartenant au couple de E° le plus élevé) réagit *toujours* avec le réducteur le plus fort (appartenant au couple de potentiel E° le plus faible).

La réaction sera considérée comme totale si l'écart des potentiels standards est suffisant : $\Delta E^{\circ} \geq 0,25 \text{ V}$

Application du principe : la règle du « gamma »:



Lorsque $E_2 > E_1$, il y a transfert d'électrons de l'électrode ① vers l'électrode ②.

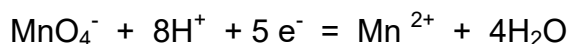


$E_2 > E_1$: Ox_2 oxyde spontanément Red_1 .

III. Influence du pH sur le potentiel d'électrode

L'étude des diagrammes « potentiel – pH » permet de déterminer l'état stable d'une espèce chimique en solution aqueuse en fonction du pH et du potentiel de celle-ci.

Exemple (revenons sur le couple étudié en début de chapitre) :



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log [\text{H}^+]^8 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E = E^\circ - 0,096 \text{ pH} + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$E^\circ - 0,096 \text{ pH}$ est appelé parfois *potentiel normal apparent* E°' ; c'est la valeur du potentiel si :

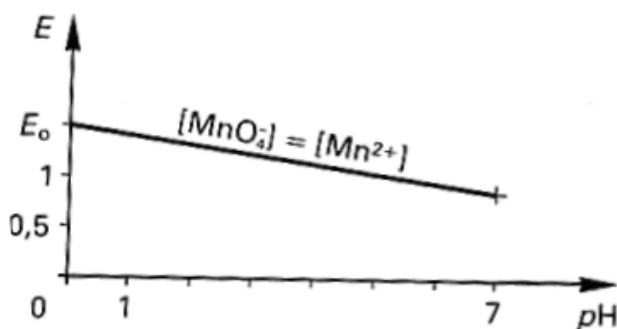
$$\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1$$

Traçons le graphe donnant E en fonction du pH, lorsque $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$, alors

$$E = E^\circ - 0,096 \text{ pH}$$

$$\text{si pH} = 1 \quad E = 1,414 \text{ V}$$

$$\text{si pH} = 0 \quad E = 1,51 \text{ V}$$



Si le pH augmente, le potentiel diminue, en conséquence, le *pouvoir oxydant de l'ion permanganate diminue*.

Fonctionnement d'une sonde pH-métrique :

Ecrire le bilan des recherches menées par le groupe « fonctionnement d'une sonde pH-métrique »

IV. Corrosion et protection des métaux

Ecrire le bilan des recherches menées par le groupe « Corrosion et protection des métaux »

V. Partie exercices

Exercice n°1 :

Equilibrer les demi-équations suivantes : $\text{NO}_3^- / \text{NO}$ et $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$

Exercice n°2 :

On mélange de l'argent solide en excès et des ions Ag^+ , Fe^{3+} et Fe^{2+} à la concentration 0.01mol/L. Dans quel sens se produit la réaction ?

Exercice n°3 :

Stabilité et dismutation du chlore Cl_2 .

- 1) Ecrire la réaction de dismutation du chlore
- 2) Exprimer les potentiels standards de chaque couple rédox mis en jeu
- 3) Discuter de la stabilité du dichlore en solution en fonction du pH

Données :

$\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-$ ($E^\circ_1 = 1,40 \text{ V}$) et $\text{HClO}/\text{Cl}_2(\text{aq})$ ($E^\circ_2 = 1,60 \text{ V}$)

Exercice n°4 :

Pour protéger une canalisation en fonte (alliage à base de fer que l'on assimilera à du fer dans la suite de l'exercice), on relie cette dernière à un cylindre de magnésium par un fil en plomb.

1. Faire le schéma du dispositif en assimilant la canalisation et le cylindre à des électrodes.
2. L'électrode de magnésium est-elle l'anode ou la cathode du dispositif ? Justifier votre réponse. Ecrire la demi-équation électronique correspondante.
3. La canalisation subit-elle une réduction ou une oxydation ? Comment appelle-t-on cette électrode ?
4. Le fil de plomb est traversée par un courant moyen de 10 mA. La masse de l'électrode de magnésium est de 200 g. A quelle intervalle de temps faut-il changer cette électrode pour que seule 75% en masse d'électrode ait été consommée ?
5. Comment qualifie-t-on ce type de protection ?

Données :

$E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,44 \text{ V}$

$E^\circ (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = - 2,37 \text{ V}$

$M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$

Une mole d'électron transporte 96500 coulombs : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

VI. Annexe

Potentils normaux
des couples oxydoréducteurs

couple ox/red	\mathcal{E}° (V)
F_2/F^-	2,87
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	2,01
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,77
ClO^-/Cl^-	1,71
ClO^-/Cl_2	1,63
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	1,51
Au^{3+}/Au	1,50
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	1,45
Cl_2/Cl^-	1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1,33
$\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1,33
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	1,21
Br_2/Br^-	1,07
Pt^{2+}/Pt	1,0
NO_3^-/NO	0,96
Hg^{2+}/Hg	0,86
Ag^+/Ag	0,80
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	0,68
I_2/I^-	0,54
Cu^+/Cu	0,52
Cu^{2+}/Cu	0,34
$\text{HCHO}/\text{CH}_3\text{OH}$	0,19
$\text{CH}_3\text{CHO}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,19
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$	0,17
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	0,16
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{OH}$	0,12
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,08
HCOOH/HCHO	0,06
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,03
$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$	0
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CHO}$	-0,12
Pb^{2+}/Pb	-0,13
Sn^{2+}/Sn	-0,14
Ni^{2+}/Ni	-0,23
Fe^{2+}/Fe	-0,44
S/S^{2-}	-0,48
$\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	-0,49
Cr^{3+}/Cr	-0,74
Zn^{2+}/Zn	-0,76
Al^{3+}/Al	-1,66
Mg^{2+}/Mg	-2,37
Na^+/Na	-2,71
Ca^{2+}/Ca	-2,87
K^+/K	-2,92
Li^+/Li	-3,04