

## Transformations chimiques en solution aqueuse

*Quelles sont les différents types de réaction en solution aqueuse ?*

# Thème 2 Réaction d'oxydoréduction en solution aqueuse

## Approche empirique

## Extrait programme PCSI

S'appuyant sur les notions de couple redox et de pile rencontrées dans le secondaire, l'étude des phénomènes d'oxydo-réduction en solution aqueuse est complétée par l'utilisation de la relation de Nernst (admise en première année) et de la relation entre la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction et les potentiels standard.

Enfin, les diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL sont présentés, puis superposés pour prévoir ou interpréter des transformations chimiques.

Les dosages par titrage sont étudiés exclusivement en travaux pratiques. L'analyse des conditions choisies ou la réflexion conduisant à une proposition de protocole expérimental pour atteindre un objectif donné constituent des mises en situation des enseignements évoqués précédemment. La compréhension des phénomènes mis en jeu dans les titrages est par ailleurs un outil pour l'écriture de la réaction prépondérante. Ces séances de travail expérimental constituent une nouvelle occasion

## Extrait programme PC

- 2. Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage
  - 2.1 Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction
  - 2.2 Cinétique des réactions d'oxydoréduction

## Extrait programme BCPST

Potentiel standard apparent

## Prérequis

- Notions sur les piles (polarité, réaction aux électrodes)
- Réaction d'oxydoréduction modélisée par un transfert d'électrons (oxydant, réducteur, équation de réaction)

## Objectifs

Comprendre

- Les protocoles des dosages réalisés au laboratoire
- Les phénomènes chimiques observer dans le monde minéral

Agir

- Proposer un protocole de dosage
- Intervenir sur le monde

## Moyens

- Relation de Nernst
- Constante d'équilibre

**Le contenu de niveau PC sera vu après le cours de thermodynamique chimique**

## **Pile (électrochimique)**

Compétences niveau lycée

## **Réaction d'oxydoréduction**

## **Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction**

Relation de Nernst

## **Prévision du sens d'évolution d'une réaction redox. Calcul de la constante d'équilibre**

## **Influence du pH**

Diagramme E-pH ; potentiel standard apparent

## La pile Volta



1800

L'italien Alessandro Volta invente un objet fournissant un courant électrique. Cet objet est constitué de rondelles de tissu, de cuivre et d'argent que l'on empile, empilement répété plusieurs fois. Lorsqu'on relie les 2 extrémités de l'empilement par un fil de cuivre, un courant électrique traverse ce fil.

5

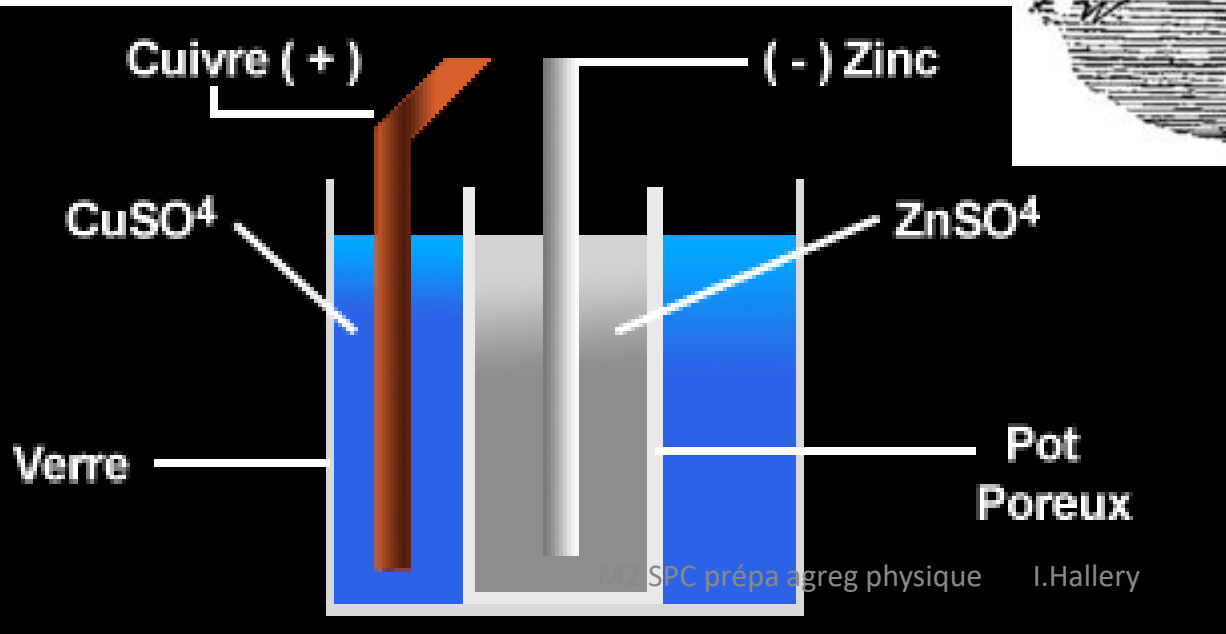




John Frédéric Daniell (1790-1845) physicien anglais. Les piles de Daniell furent utilisées par les compagnies de télégraphe américaines et britanniques

## La pile Daniell

1836



## Fonctionnement de la pile Daniell

On construit la pile suivante :

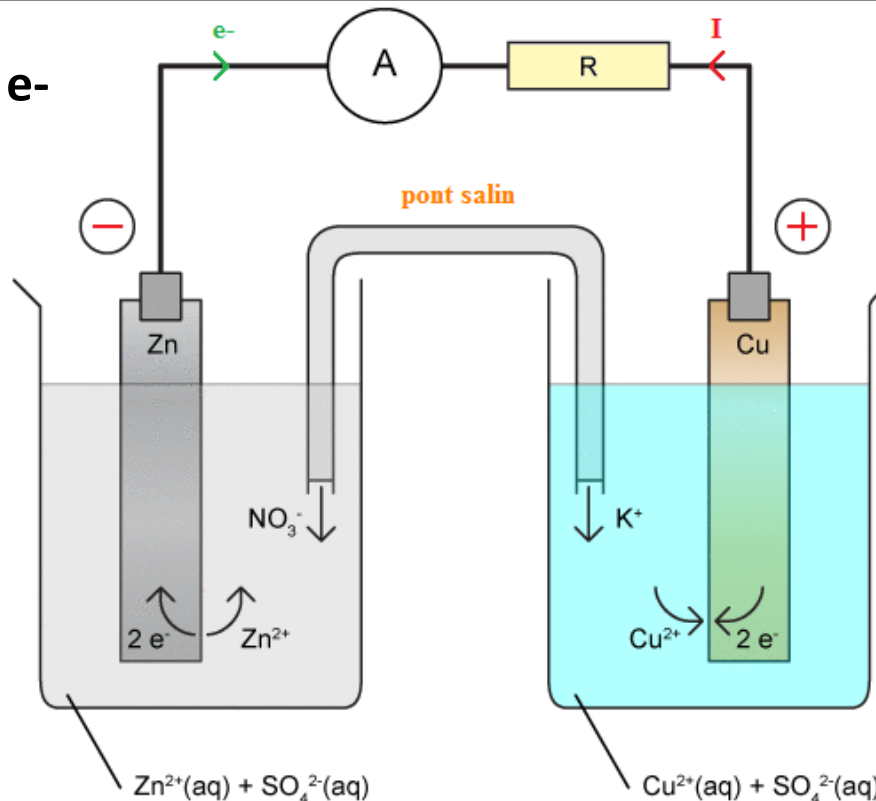


Identifier l'anode, la cathode et donner l'équation des réactions électrochimiques qui s'y déroulent. Donner le bilan de la réaction de la pile.

**Comment déterminer polarité d'une pile ?**



**Oxydation  
anode**



**Réduction  
cathode**

Principe du  
calcul de  
l'énergie stockée



## Données sur quelques piles usuelles

1868

Appellation	Pile saline Leclanché	Pile alcaline			Piles au lithium
Température de fonctionnement (°C)	-5 à 55	-18 à 55	-18 à 55	-10 à 55	-40 à 60
f.e.m. (V)	1,5V	1,5V	1,35V	1,6V	1,5 et 3V
Energie massique (Wh.kg <sup>-1</sup> )	100	100	123	136	32 à 260
Energie volumique (W.h.cm <sup>-3</sup> )	0,18	0,24	0,50	0,55	0,34 à 0,50
Coût	Faible	Moyen	Elevé	Elevé	Elevé
Autodécharge par an à 20°C	6%	3%	3%	3%	1%
Utilisation	Jouets, télécommandes, radios, réveils...	Radios, jouets, lampes, appareils photos...	Piles boutons : montres, calculatrices.... Les piles au mercure sont maintenant interdites en Europe et aux USA (depuis Décembre 1998).		Photos, téléphones cellulaires, ordinateurs...



**Pile (électrochimique)**

**Réaction d'oxydoréduction**

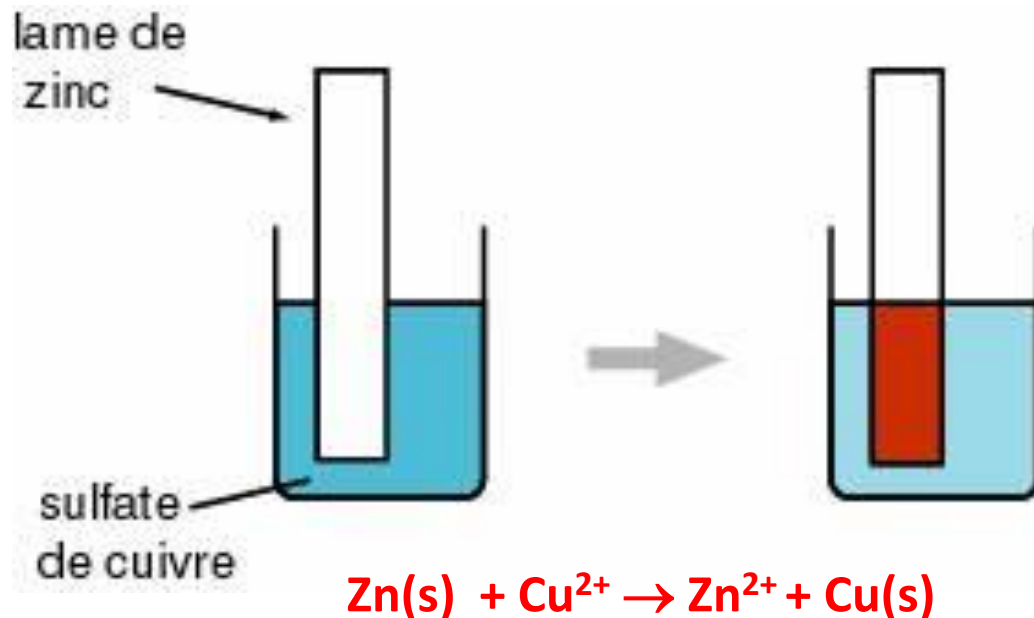
Compétence lycée sauf n.o.

**Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction**

**Prévision du sens d'évolution d'une réaction redox. Calcul de la constante d'équilibre**

**Influence du pH**

## Réaction d'oxydoréduction



Réaction d'oxydoréduction : échange **formel**  
d'électrons entre 2 couples redox



*définitions : oxydant, réducteur, oxydation, réduction, dismutation, retrodismutation ou médiamutation.*

## Comment «équilibrer» une réaction d'oxydoréduction ?

*Ecrire de bilan de la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique,  $C_6H_5CH_2OH$ , par l'ion permanganate,  $MnO_4^-$  en milieu basique.*

*Couples impliqués :  $C_6H_5COO^- / C_6H_5CH_2OH$ ,  $MnO_4^- / MnO_{2(s)}$ .*

### Méthode de Pourbaix

Equilibrer chaque demi-équation rédox :

- Equilibrer en l'élément qui est oxydé ou réduit
- O par  $H_2O$
- H par  $H^+$
- Charge par  $e^-$

Combiner les deux demi-équations de telle sorte que le nombre d'électrons gagnés par l'un des couples soit égal au nombre d'électrons cédés par l'autre couple

Tenir compte du pH : en milieu basique, ce sont les ions  $OH^-$  qui sont prépondérants.

Voilà ce que sait un (excellent) élève de terminale !

## Nombre d'oxydation (n.o) ou degré d'oxydation (D.O) d'un élément

### Propriétés

Plus n.o est élevé plus l'élément est oxydé.

Si l'élément est oxydé (réduit) son n.o augmente (diminue).

### Définition

Le n.o d'un élément chimique (au sein d'une molécule, d'un ion ou d'un radical) est la charge réelle ou fictive portée par cet élément si on considère que l'élément :

- Possède tous les électrons des liaisons établies avec des atomes moins électronégatifs que lui
- Ne possède aucun des électrons des liaisons établies avec des atomes plus électronégatifs que lui.

*Donner la formule de Lewis des espèces suivantes :  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ,  $SO_2$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ . En déduire le nombre d'oxydation de chacun des atomes.*

**Comment prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément ?**

## Règles pratiques de calcul du n.o.

Soit une espèce constituée de plusieurs éléments

$$- \sum_{\text{espèce}} \text{n.o.}(Xi) = \text{charge de l'espèce}$$

En général

- n.o(O) = -II (sauf dans O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- n.o(H) = +I (Sauf dans H<sub>2</sub> et NaH, NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub> ...)

*Indiquer, parmi les couples suivants, ceux qui constituent un couple redox.  
Identifier, s'il y a lieu, l'oxydant et le réducteur du couple : CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, I<sub>3</sub><sup>-</sup> et I<sup>-</sup>.*