

Réactions d'oxydo-réduction

Sommaire

I Oxydants et réducteurs	2
I/A Couples oxydo-réducteurs	2
I/B Distribution des espèces d'un couple	4
II Réactions entre couples	5
II/A Sens de réaction	5
II/B Calcul de constantes d'équilibre	7
III Piles électrochimiques	8
III/A Présentation	8
III/B Force électromotrice	9
III/C Charge totale d'une pile	10

Capacités exigibles

- ☐ 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.
- ☐ Relier la position d'un élément dans le tableau périodique avec le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant et prévoir les nombres d'oxydation extrêmes de cet élément.
- ☐ 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.
- ☐ Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode.

L'essentiel

Définitions

☐ TM6.1 : Oxydant et réducteur	2
☐ TM6.2 : Nombre d'oxydation	3
☐ TM6.3 : Constante de FARADAY	4
☐ TM6.4 : Force oxydants et réducteurs	5
☐ TM6.5 : Réaction d'oxydoréduction	5
☐ TM6.6 : Dismutation et médiamutation	6
☐ TM6.7 : Piles électrochimiques	9
☐ TM6.8 : Potentiel d'électrode et f.e.m.	9
☐ TM6.9 : Électrodes de référence	10

Propriétés

☐ TM6.1 : Nombre d'oxydation	3
☐ TM6.2 : Formule de NERNST	4
☐ TM6.3 : Constante d'équilibre redox	7
☐ TM6.4 : Quantité d'électricité d'une pile	10

Applications

☐ TM6.1 : Équilibrage d'une équation rédox	2
☐ TM6.2 : Calculs de nombres d'oxydation	4
☐ TM6.3 : Expression de potentiels	4
☐ TM6.4 : Équilibrage d'équations rédox	6
☐ TM6.5 : Stabilité dis- ou médiamutation	7
☐ TM6.6 : Calcul de constante d'équilibre	8
☐ TM6.7 : f.e.m. de la pile DANIELL	9
☐ TM6.8 : Charge de la pile DANIELL	10

Démonstrations

☐ TM6.1 : Constante d'équilibre redox	7
☐ TM6.2 : Quantité d'électricité d'une pile	10

Exemples

☐ TM6.1 : Couples simples	2
☐ TM6.2 : Couples à connaître	3
☐ TM6.3 : Illustrations nombre d'oxydation	3
☐ TM6.4 : n.o. et tableau périodique	3
☐ TM6.5 : Pile DANIELL	8
☐ TM6.6 : Demi-piles usuelles	9

Points importants

☐ TM6.1 : Équilibrer une demi-réaction	2
☐ TM6.2 : Règles de calcul n.o.	3
☐ TM6.3 : Diagramme de prédominance	5
☐ TM6.4 : Sens spontané de réaction	6
☐ TM6.5 : Méthode de calcul de constantes	7
☐ TM6.6 : Production et réception des électrons	9

Erreurs communes

☐ TM6.1 : Utilisation des diagrammes rédox	5
☐ TM6.2 : Réactions d'oxydoréduction	6
☐ TM6.3 : Calcul de constantes	7

I Oxydants et réducteurs

I/A Couples oxydo-réducteurs

♥ Définition TM6.1 : 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/Red**¹, est associé *via* la **demi-équation** électronique :

Exemple TM6.1 : Couples simples

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

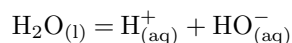
Important TM6.1 : Équilibrer une demi-réaction

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



Application TM6.1 : Équilibrage d'une équation rédox

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

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

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

♥ Exemple TM6.2 : Couples à connaître

- ◇ Ions tétrathionate/ion thiosulfate
- ◇ Ion permanganate/ion manganèse II
- ◇ Ion hypochlorite/ion chlorure
- ◇ Ion dichromate/ion chrome III
- ◇ Peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée)/eau
- ◇ dioxygène/eau
- ◇ dioxygène/péroxyde d'hydrogène
- ◇ Eau/dihydrogène

Remarque TM6.1 : 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.

Définition TM6.2 : Nombre d'oxydation

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

Exemple TM6.3 : Illustrations nombre d'oxydation

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

♥ Propriété TM6.1 : 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.** ↗ ; lors d'une **réduction**, **n.o.** ↘.

Exemple TM6.4 : n.o. et tableau périodique

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

alcalins alcalino-terreux								chalcogènes halogènes gaz nobles	
		(H)							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		

Important TM6.2 : Règles de calcul n.o.

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

Application TM6.2 : Calculs de nombres d'oxydation

$$\diamond \text{n.o.}(\text{Cu} \in \text{Cu}) =$$

$$\diamond \text{n.o.}(\text{Cu} \in \text{Cu}^{2+}) =$$

$$\diamond \text{n.o.}(\text{Fe} \in \text{Fe}^{3+}) =$$

$$\diamond \text{H}_2\text{O}_2 :$$

$$\diamond \text{IO}_3^- :$$

$$\diamond \text{S}_2\text{O}_3^{2-} :$$

I/B Distribution des espèces d'un couple**♥ Définition TM6.3 : Constante de FARADAY**

Pour traduire l'effet électrique des échanges d'électrons entre couples d'une réaction rédox, on définit **la charge électrique absolue d'une mole d'électrons** :

♥ Propriété TM6.2 : Formule de NERNST

Soit une demi-équation :

la formule de NERNST donne le potentiel électrique de la solution :

Unités

E
 N
 R
 T
 $\mathcal{F}$

avec N le nombre d'électrons échangés (égal à la variation du degré d'oxydation).

On trouve le plus souvent l'approximation suivante, à $T = 298 \text{ K}$:

Remarque TM6.2 : Autour de la formule de NERNST

$\diamond$ Faites attention au passage du logarithme en base e ($\ln$) au logarithme décimal :

$\diamond$ 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

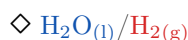
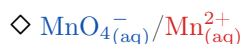
$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)}) = 0 \text{ V}$$

Application TM6.3 : Expression de potentiels

Exprimer les potentiels de NERNST des couples suivants :

$$\diamond \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$$

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



Important TM6.3 : Diagramme de prédominance

Pour

on a

Contrairement aux couples acide-base, les activités ne sont **pas toujours des concentrations**. Il n'est alors **pas évident de parler de domination**. On utilisera alors une **convention de tracé** donnant la valeur de $(a^\beta)/(a^\alpha)$ à la limite pour trouver E_{lim} , afin de tracer le diagramme de prédominance :



FIGURE TM6.1 – Diagramme de prédominance générique

Attention TM6.1 : Utilisation des diagrammes rédox

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 TM6.4 : Force oxydants et 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		

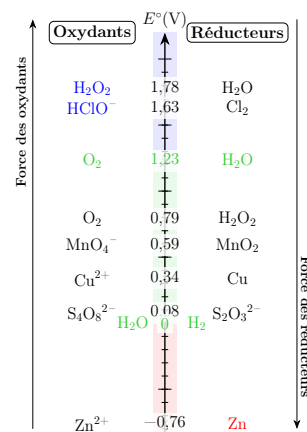


FIGURE TM6.2

II Réactions entre couples

II/A Sens de réaction

Définition TM6.5 : 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 TM6.2 : Réactions d'oxydoréduction

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

Application TM6.4 : Équilibrage d'équations rédox

- 1) Écrire et équilibrer la réaction entre $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ 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) Idem 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)

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 TM6.4 : 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 TM6.4.

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 TM6.3.

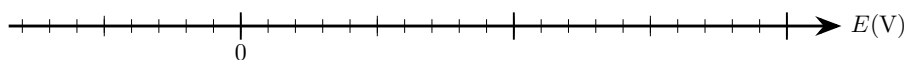
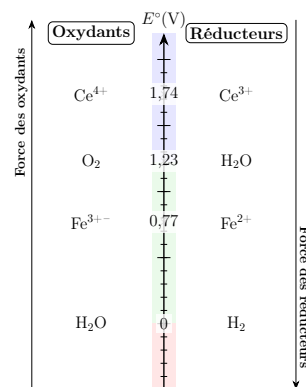


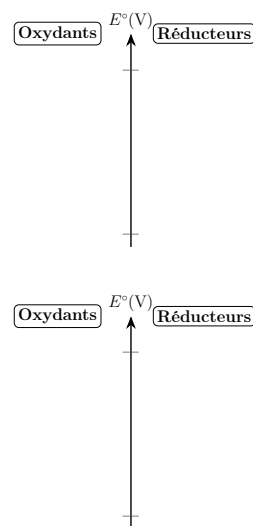
FIGURE TM6.3 – Domaines disjoints.

FIGURE TM6.4 – Échelle E° **Définition TM6.6 : Dismutation et médiamutation****Dismutation**

Une réaction dans laquelle le **réactif** est **à la fois oxydant et réducteur** est appelée **dismutation**. On la schématise par la règle du gamma ci-contre, et on écrit cette réaction

Médiamutation

Une réaction dans laquelle le **produit** est **à la fois oxydant et réducteur** est appelée **médiamutation**. On la schématise par la règle du gamma ci-contre, et on écrit cette réaction



Application TM6.5 : Stabilité dis- ou médiamutation

Montrer que l'eau oxygénée H_2O_2 est instable et que l'eau est stable. On donne $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,78 \text{ V}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$.

II/B Calcul de constantes d'équilibre**♥ Propriété TM6.3 : Constante d'équilibre redox**

Il y a **unicité du potentiel** en solution : en présence de plusieurs couples rédox dans la solution, les potentiels des différents couples sont **égaux à l'équilibre**. Ainsi, pour une réaction :

♥ Démonstration TM6.1 : Constante d'équilibre redox**Attention TM6.3 : Calcul de constantes**

- ◇ Ne vous précipitez pas avec les formules, s'il est demandé de **déterminer l'expression** il faut faire le calcul !
- ◇ De même, ne vous trompez pas de sens dans la soustraction : tout dépend du sens de la réaction étudiée.
- ◇ On retrouvera la même chose que pour les réactions acide-base avec $\pm|\Delta E^\circ|$ selon que la réaction est favorisée ou non.

Important TM6.5 : Méthode de calcul de constantes

- 1 Écrire les demi-réactions électroniques ;
- 2 Écrire la réaction en les multipliant pour éliminer les électrons si nécessaire : on obtient N_{tot} le nombre total d'électrons échangés ;
- 3 Écrire **ensuite** les formules de NERNST **sur les équations multipliées** ;
- 4 Utiliser l'unicité du potentiel à l'équilibre ;

- 5 Faire apparaître et isoler K° ;
- 6 Souvent, K° est trop grand pour être calculé : on calculera alors $\log K^\circ$.

Application TM6.6 : Calcul de constante d'équilibre

Calculer la constante de réaction entre l'eau oxygénée et l'ion permanganate.

$$E_1^\circ = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V} \text{ et } E_2^\circ = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}.$$

III Piles électrochimiques

III/A Présentation

♥ Exemple TM6.5 : Pile DANIELL

En imposant que le transfert d'électrons d'un couple se fasse par un **circuit électrique extérieur** à la solution, on pourra utiliser cette énergie en réalisant une pile. Pour les couples $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$, on obtient

FIGURE TM6.5 – Présentation de la pile DANIELL : $\text{Cu}_{(\text{s})}^{2+} + \text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$

Définition TM6.7 : Piles électrochimiques

Une pile électrochimique est constituée de :

- ◇ Deux demi-pile :
- ◇ Une électrode :
- ◇ Un pont salin :

Dans chaque demi-pile se produit un processus d'oxydation ou de réduction :

- ◇ La cathode est le siège de _____ ;
- ◇ L'anode est le siège de _____.

Exemple TM6.6 : Demi-piles usuelles

Demi-pile Cu^{2+}/Cu

Demi-pile $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Demi-pile $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$

Si l'une des espèces du couple n'est pas métallique et donc ne peut être l'électrode, on utilisera une électrode d'un autre métal peu oxydable pour assurer l'échange d'électrons au sein de la solution, par exemple le platine.

Important TM6.6 : Production et réception des électrons

Les électrons sont produits par _____, donc _____, et sont reçus *via* _____, donc _____.

Notation TM6.1 : Pile schématique

Schématiquement et sur l'exemple de la pile DANIELL, on peut les représenter par

III/B Force électromotrice**♥ Définition TM6.8 : Potentiel d'électrode et f.e.m.**

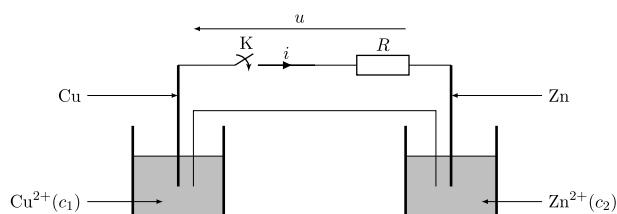
La force électromotrice (f.e.m.) e est la **tension** mesurée aux bornes d'une pile **qui ne débite pas** :

Unité

avec E_1 et E_2 les **potentiels d'électrode**. Elle traduit le **déséquilibre chimique** d'une réaction spontanée.

Application TM6.7 : f.e.m. de la pile DANIELL

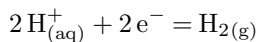
On prépare une pile DANIELL avec les concentrations c_1 en ions Cu^{2+} et c_2 en ions Zn^{2+} , et on relie les électrodes par une résistance (ou une ampoule). Au début de l'établissement du courant, quelle est la tension de la pile ? On donne $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $c_1 = c_2 = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Définition TM6.9 : Électrodes de référence

On ne mesure jamais directement le potentiel d’une unique électrode : on **ne mesure que des différences de potentiel**. On utilise pour cela des électrodes de référence dont on connaît les potentiels par définition.

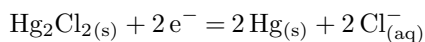
- ◇ **L’électrode standard à hydrogène (ESH)** : il s’agit de la référence absolue, siège du couple de l’eau $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)}$:



avec $[\text{H}^+] = c^\circ = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $p_{\text{H}_2} = p^\circ = 1\text{ bar}$; fil de platine en solution. Ainsi,

$$E_{\text{ESH}} = 0,00\text{ V}$$

- ◇ **L’électrode au calomel saturé (ECS)** : dans la pratique, on utilise souvent cette électrode, siège du couple :



Pour garder la concentration en Cl^- constante, on sature la solution en chlorure de potassium $\text{KCl}_{(s)}$, d’où son nom. Ainsi,

$$E_{\text{ECS}} = 0,24\text{ V}$$

- ◇ On trouve également une électrode au chlorure d’argent avec le couple $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}$ avec une solution saturée en ions Cl^- .

III/C Charge totale d’une pile

Tant que la pile débite, la réaction se fait dans le sens direct jusqu’à atteindre l’équilibre chimique, i.e. $Q_{r,f} = Q_{r,\text{eq}} = K^\circ$, ou jusqu’à rupture d’équilibre. Durant ce temps total, elle aura délivré une certaine quantité d’électricité.

♥ Propriété TM6.4 : Quantité d’électricité d’une pile

La quantité d’électricité q d’une pile est la charge qu’elle peut délivrer jusqu’à épuisement, et s’exprime :

avec

la charge électrique dans une mole d’électrons.

♥ Démonstration TM6.2 : Quantité d’électricité d’une pile

Équation		+	=	+	
Initial	$\xi = 0$				
Interm.	ξ				
Final	ξ_f				

Ainsi,

Application TM6.8 : Charge de la pile DANIELL

Soit une pile DANIELL constituée de $c_1 = c_2 = c = 0,01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cu^{2+} et de Zn^{2+} ayant chacun un volume $V = 100\text{ mL}$. Déterminer sa charge totale en coulomb d’abord, puis en A·h ensuite.

Équation		+	→	+	
Initial	$\xi = 0$				
Final	ξ_f				