Transformation de la matière TM5 Oxydoréduction

I Présentation 2
1.) Les couples oxydant-réducteur 2
2.) La réaction d'oxydoréduction 2
3.) Equilibrage des réactions d'oxydoréduction 2
II Potentiels d'électrode 4
1.) la pile Daniell : Zn^{2+} / $Zn_{(s)}$ et Cu^{2+} / $Cu_{(s)}$ 4
2.) Potentiel d'oxydoréduction d'un couple redox 5
3.) Formule de Nernst 6
III Prévision des réactions d'oxydoréduction 8
1.) Concurrence entre deux couples d'oxydoréduction 8
2.) Détermination d'une constante d'équilibre 9
3.) Les différents types d'électrode (ou de demi-piles) 9
4.) Domaines de prédominance à 25°C 11
IV Facteurs modifiant la prévision d'une réaction 11
1.) Influence du pH 11
2.) Influence de la précipitation 11
V Dosage d'oxydoréduction par potentiométrie : Dosage de Fe^{2+} par Ce^{4+} 11
1.) Dispositif expérimental 11
2.) Etude préliminaire à 25°C 11
3.) Etude théorique E = f(x) 11
4.) Courbe expérimentale E = f(x) 12

Walther Hermann Nernst *(1864-1941) est un physicien et chimiste allemand, lauréat du prix Nobel de chimie de 1920. Il a mené de nombreuses recherches dans les domaines de l'électrochimie, de la thermodynamique, de la chimie du solide et de la photochimie. Ses découvertes incluent également l'équation qui porte son nom.*

Né à Briesen, en Prusse, Nernst est l'un des fondateurs de la chimie physique moderne. Après des études à Zurich, à Graz (Autriche) et à Würzburg (Allemagne), Nernst devient, en 1887, l'assistant de Wilhelm Ostwald, qui, avec Jacobus Van't Hoff et Svante Arrhenius, était en passe de faire de la chimie-physique une discipline indépendante. En 1890, il est appelé au département de physique de l'université de Göttingen (Allemagne). Il se rend en 1905 à Berlin, où il dirige, de 1924 à 1933, l'Institut de physique expérimentale. Ses recherches sur les cellules galvaniques, sur la thermodynamique de l'équilibre chimique, sur le mécanisme de la photochimie, sur les propriétés des vapeurs à haute température et sur celles des solides à basse température ont eu d'importantes applications industrielles et scientifiques. Il a reçu en 1920 le prix Nobel de chimie pour sa formulation de la troisième loi de la thermodynamique qui peut se résumer de la façon suivante : au zéro absolu, l'entropie de tout système peut être considérée comme nulle. Auteur d'un manuel fondamental de chimie théorique, publié en 1893, Nernst s'intéresse également à la recherche appliquée : il invente un système d'éclairage électrique amélioré et un piano à amplification électronique. Il consacre ses dernières années à l'astrophysique théorique. Il est mort le 18 novembre 1941 près de Muskau (Allemagne).

I Présentation

1.) Les couples oxydant-réducteur

Un réducteur est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de donner un ou plusieurs électrons.
Un oxydant est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.
Une demi-équation redox caractérise un couple oxydant-réducteur.
Une oxydation est une perte d'électrons. Une réduction est un gain d'électrons.

Ox /Red $\quad Ox + ne^- \underset{\text{oxydation}}{\overset{\text{réduction}}{\rightleftharpoons}} Red$

Accepteur / Donneur

⚠ Acide/Base

Acide Donneur $\quad$ Base accepteur

2.) La réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction au cours de laquelle il y a échange d'électrons entre deux couples.
Remarque : Les électrons n'existent pas à l'état libre en solution. Les demi-équations ne correspondent donc pas à un réel équilibre chimique. Ce ne sont que des intermédiaires d'écriture. Pour trouver l'équation bilan, on combine donc les demi-équations redox de façon à ce que les électrons disparaissent.

exp: $Na^+/Na_{(s)}$
$Cl_{2(g)}/Cl^-$

$(\cdot\ Na_{(s)} = Na^+ + e^-\ ) \times 2$

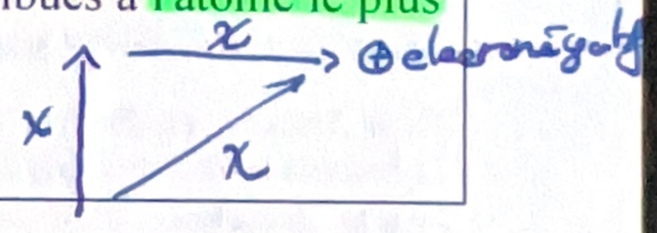
$\cdot\ Cl_{2(g)} + 2e^- = 2Cl^-$

$\Rightarrow 2Na_{(s)} + Cl_{2(g)} = 2Na^+ + 2Cl^-$

3.) Equilibrage des réactions d'oxydoréduction

a.) Nombre d'oxydation (noté n.o.):

Le nombre d'oxydation d'un élément dans une entité chimique est la charge qui serait présente sur un atome de cet élément si les électrons des liaisons aboutissant à cet élément étaient attribués à l'atome le plus électronégatif.
Oxyder un élément revient à augmenter son n.o. du nombre d'électrons échangés.
Réduire un élément revient à diminuer son n.o. du nombre d'électrons échangés.



- Corps simple neutre (S, Fe, Cu) : n.o.=0
- Ion simple : n.o.=charge de l'ion. Ex : n.o.(H^+) = +I, n.o.(S^{2-}) = -II.
- Molécule : Σn.o.=0.
- Ion composé : Σn.o.= charge de l'ion.

n.o.(H dans H_2O) = +I $\quad$ n.o.(O dans H_2O) = -II $\quad$ pris comme valeurs de référence.
n.o.(H dans H_2) = 0 $\quad$ n.o.(O dans O_2) = 0
Exception: **Eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène $H_2O_{2(aq)}$** n.o.(H) = +I $\quad$ n.o.(O) = -I.

ex: H_2O $\quad$ H-O-H

$\chi(O) > \chi(H$ $\quad$ $H \rightarrow O \leftarrow H$

O attire les e^- $\quad$ $H^+ O^{2-} H^+$

n°(O dans H_2O) = -II
n°(H dans H_2O) = +I

H-H → H··H → H H
n°(H dans H_2) = 0
O-O → O O
n°(O_2 dans O_2) = 0
H-O-O-H
$H^+ O^- O^- H^+$
n°(H dans H_2O_2) = I
n°(O dans H_2O_2) = -I

b.) Equilibrage des demi-réactions redox : (sans utiliser les nombres d'oxydation):

- Equilibrer l'élément concerné par l'oxydation ou la réduction.
- Equilibrer les atomes O par des molécules d'eau.
- Equilibrer les atomes H par des ions H^+.
- Equilibrer les charges par des électrons.
- Vérifier par les n.o.

c.) Ecriture de l'équation bilan :

Il s'agit d'éliminer entre les deux demi-équations redox les électrons, afin qu'ils n'apparaissent pas dans l'équation bilan. L'équation bilan sera écrite avec des ions hydronium H_3O^+ (ou des ions hydroxyde OH^-, suivant l'acidité ou la basicité du milieu). Par défaut, on équilibre en milieu acide.

Exemples : **ion hypochlorite ClO^-** / Cl^-; **ion permanganate MnO_4^-** / Mn^{2+}; $S_4O_6^{2-}$ / **$S_2O_3^{2-}$ ion thiosulfate**

Réaction bilan de ClO^- sur Mn^{2+}

ex : ClO^-/Cl^-

Ox → réduction → Red

· $ClO^- + 2H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$

+I → gain $2e^-$ → −I

n.o(Cl dans ClO^-) : n.o(Cl) + n(O) = −I (charge ion)

=> n.o(Cl) = −I − n(O)

= −I + II

= +I

MnO_4^-/Mn^{2+}

· $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$

+VII ; −5e⁻ ; +II

n.o(Mn dans MnO_4^-) : n.o(Mn) + 4n.o(O) = −I

=> n.o(Mn) = −I − 4n.o(O)

=> n.o(Mn) = +VII

ClO^-/Cl^- : $ClO^- + 2H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$

MnO_4^-/Mn^{2+} : $Mn^{2+} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$

=> $5ClO^- + 10H^+ + 2Mn^{2+} + 8H_2O = 2MnO_4^- + 16H^+ + 5Cl^- + 5H_2O$

=> $5ClO^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O = 2MnO_4^- + 5Cl^- + 6H^+$

+6 H_2O ; +6 H_2O

=> $5ClO^- + 2Mn^{2+} + 9H_2O = 2MnO_4^- + 5Cl^- + 6H_3O^+$

en milieu acide ou neutre, par défaut

⚠ En milieu basique :

+6 HO^- = +6 HO^-

$5ClO^- + 2Mn^{2+} + 6HO^- + 3H_2O = 2MnO_4^- + 5Cl^- + 6H_2O$

=> $5ClO^- + 2Mn^{2+} + 6HO^- = 2MnO_4^- + 5Cl^- + 3H_2O$

$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$

$S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$

n.o(S dans $S_2O_3^{2-}$) : 2n.o(S) + 3n.o(O) = −II

=> n.o(S) = $\frac{-II - 3n.o(O)}{2}$

= +II

n.o(S dans $S_4O_6^{2-}$) : 4n.o(S) + 6n.o(O) = −II

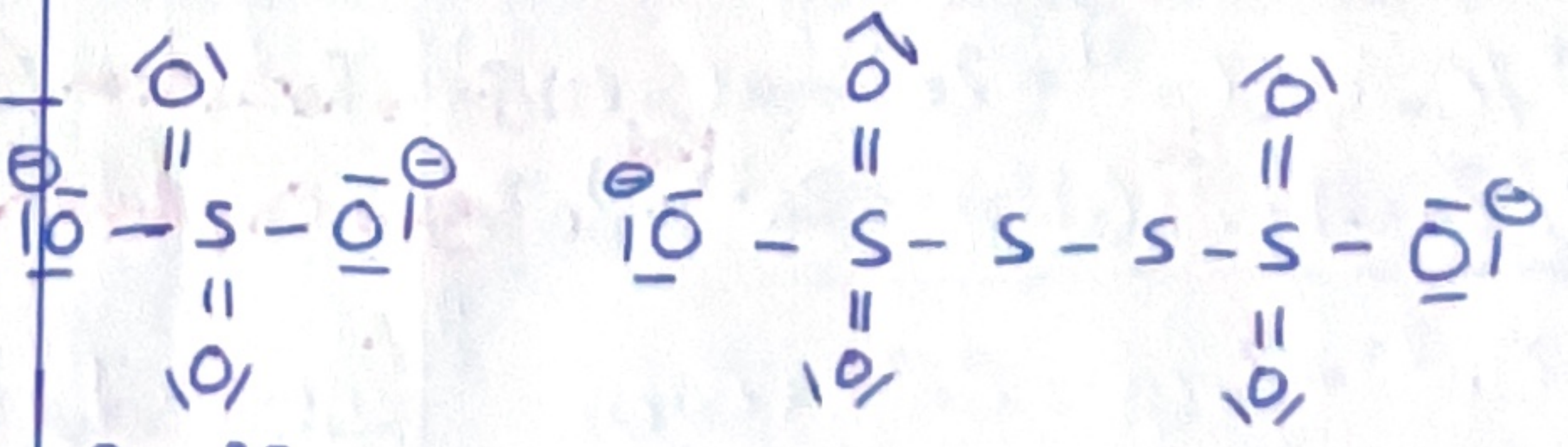
=> n.o(S) = $\frac{-II - 6n.o(O)}{4}$

= $\frac{10}{4} = \frac{5}{2}$

moyenne des n.o des 4 atomes de souffre

=> tous les S de $S_4O_6^{2-}$ n'ont pas le même n.o suivant leur position dans l'ion

=> (Revenir à la formule de Lewis)



SO_4^{2-}

d.) Place dans la classification : $5^2 p^6 d^{10} f^{14}$

Un élément chimique de la n^{ième} ligne de la classification peut :
- être oxydé en perdant au maximum tous les électrons de sa couche de valence
- être réduit en remplissant au maximum sa couche de valence.

ex: P : Z=15 $1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^3$

· P peut gagner 3 e^- sur la 3p (pour remplir sa couche externe) et acquérir la structure du gaz rare qui suit dans la classification en ($3s^2 3p^6$)

$n_{o\,min}(P) = -III$ exp: PH_3

· P peut perdre 5 e^- max (en vidant $3s^0 3p^0$) de façon a acquerir la structure du gaz rare qui précède dans la classification ($2s^2 2p^6$)

$n_{o\,max}(P) = +V$ exp: PO_4^{3-}

ex: S : Z=16 $1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^4$

· S peut gagner max $2e^-$:

$n_o\,min(S) = -II$ (H_2S)

· S peut perdre au max $6e^-$:

$n_o\,max(S) = +VI$ (SO_3)

ex: Cl Z=17 $1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^5$

· Cl peut gagner $1e^-$: $n_o\,min(Cl) = -I$ (Cl^-)

· Cl peut perdre $7e^-$: $n_o\,max(Cl) = +VII$ (ClO_4^-)

ex: F Z=9 $1s^2 2s^2 2p^5$

· F peut gagner un e^- : $n_{o\,min}(F) = -I$

· F doit pouvoir perdre $7e^-$ $n_o\,max\,th(F) = +VII$

Or $n_o\,max(F) = 0$ (F_2)

F est le plus électronégatif, personne ne peut lui prendre ses e^-.

II Potentiels d'électrode

1.) la pile Daniell : $Zn^{2+}/Zn_{(s)}$ et $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$

Expérimentalement : la plaque de zinc se recouvre spontanément de cuivre (rouge).
La solution de sulfate de cuivre (bleue) se décolore.

$Cu^{2+}/Cu_{(s)}$: $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$ ⊕ → Reduction (cathodique) de Cu^{2+}

$Zn^{2+}/Zn_{(s)}$: $\overset{Ox}{Zn_{(s)}} \longrightarrow \overset{Red}{Zn^{2+}} + 2e^-$ ⊖ → Oxydation (anodique) de Zn

exp $Cu^{2+} + Zn_{(s)} = Zn^{2+} + Cu_{(s)}$

Pour observer le transfert d'e^-, on crée une pile.

Cu^{2+} capte des e^- => e^- arrivent sur la demie pile avec Cu^{2+}

e^- de charge <0 => Courant I>0 en sens inverse

e^- attirés par une electrode ⊕ => signe des electrodes

⚠ En solution acqueuse le courant correspond à un déplacement d'ions.

Dans les métaux, le courant correspond à un déplacement d'e^-

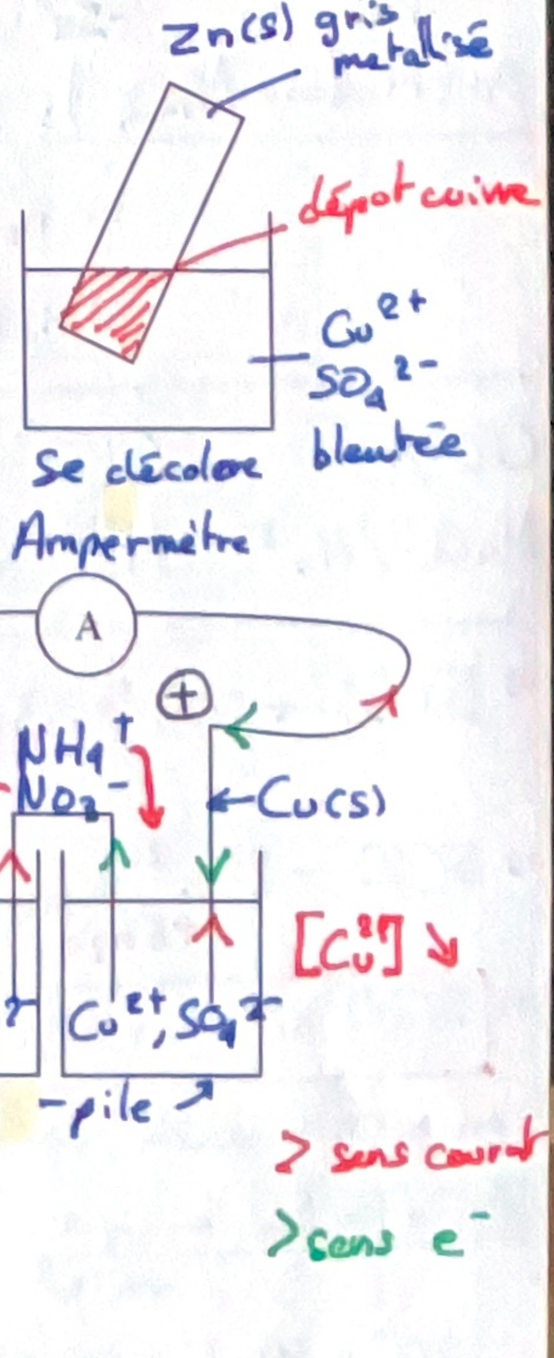


Schéma de la pile :

pont salin

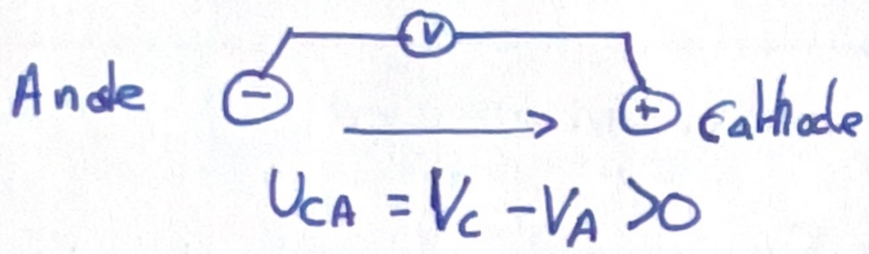
⊖ Zn(s) | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu(s) ⊕

ou

⊖ Zn(s) | Zn^{2+} ¦ Cu^{2+} | Cu(s) ⊕

A connaître

Rq : On remplace Ⓐ par Ⓥ voltmètre pour mesurer la tension à vide (i=0) aux bornes de la pile



Pont électrochimique ou pont salin : Tube en verre (ou simple papier filtre) contenant un électrolyte, c'est à dire une solution permettant le passage du courant dans un gel : K^+, Cl^- ou NH_4^+, NO_3^-.
Le pont permet la fermeture du circuit électrique en évitant le mélange des solutions.

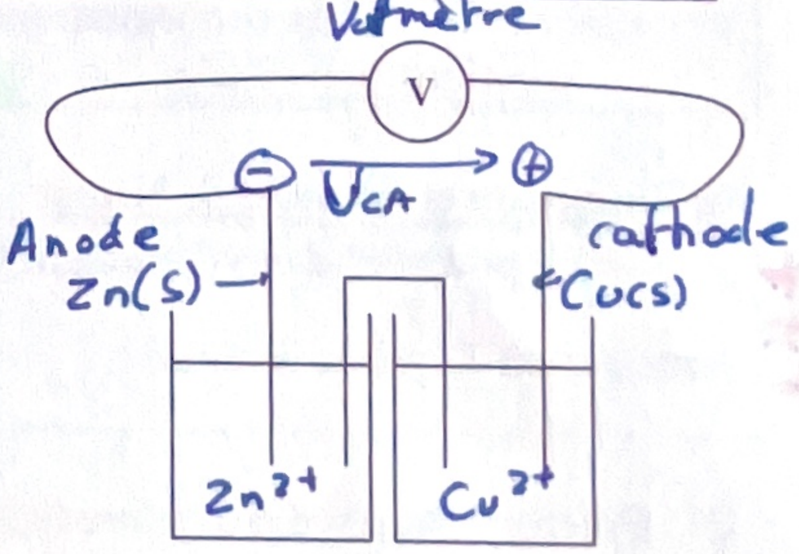
Cathode :	Borne à laquelle se produit la réduction. Réduction cathodique.
Anode:	Borne à laquelle se produit l'oxydation. Oxydation anodique.

2.) Potentiel d'oxydoréduction d'un couple redox

a) Force électromotrice d'une pile (f.é.m)

Demi-pile : Association d'une électrode et d'une solution aqueuse.
Force électromotrice : Tension à vide aux bornes de la pile (i=0).

$\mathcal{E}_{CA} = U_{CA}(i = 0) = (V_C - V_A)_{(i=0)}$



b) Electrode standard à hydrogène ESH (ou Electrode normale à hydrogène ENH)

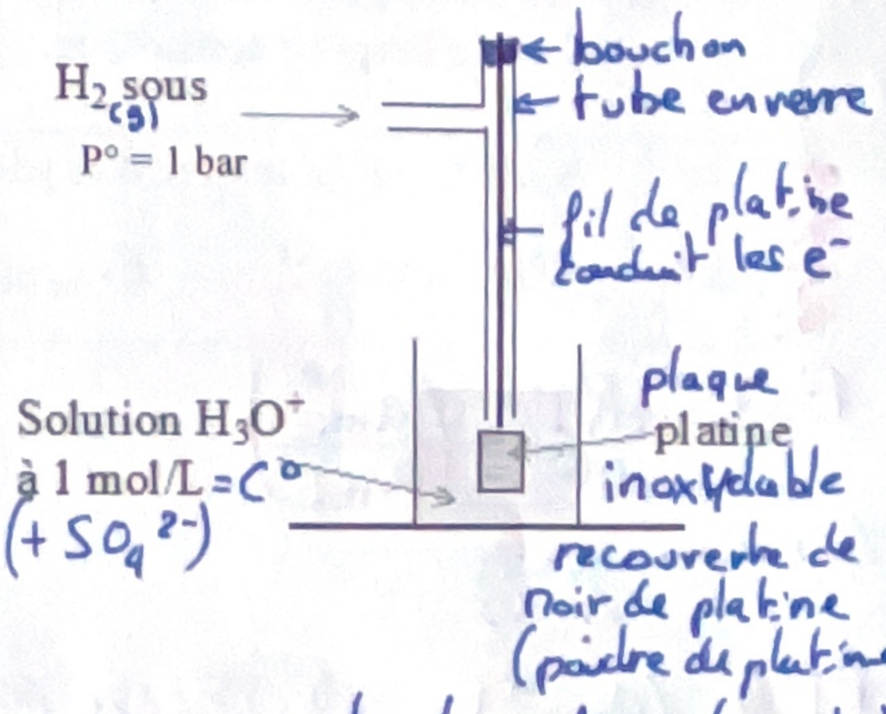
On peut mesurer la différence de potentiel entre deux électrodes, mais pour associer la valeur d'un potentiel à une demi-pile, il faut choisir une demi-pile de référence.
Tous les potentiels seront mesurés à partir de cette demi-pile.

$H^+/H_2(g)$: $2H^+ + 2e^- = H_2(g)$
$+2H_2O$ $+2H_2O$

$\Rightarrow 2H_3O^+ + 2e^- = H_2(g) + 2H_2O$

$pH = -\log a_{H_3O^+}$ où $a_{H_3O^+} = \frac{[H_3O^+]}{c^\circ}$

en solution aqueuse diluée
⇒ formule donnant le pH n'est pas exacte.
Jamais utilisée en pratique
* dangereux (H_2 explosif, H_3O^+ à 1 mol.L^{-1} très corrosif)
* pH ≃ 0

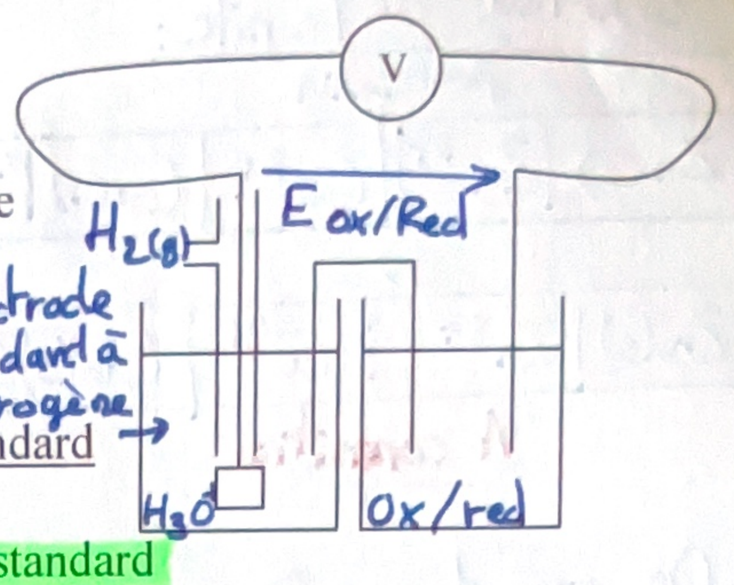


⇒ on augmente la surface de contact

⚠ E n'est pas un champ électrique
Energie totale

c) Définition du potentiel d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction ou potentiel d'électrode d'un couple oxydant-réducteur est la force électromotrice de la pile constitué de la demi-pile du couple redox considéré et de l'ESH.



$E_{Ox/Red} = (V_{Ox/Red} - V_{ESH})_{(i=0)}$

Si les constituants de la demi-pile sont dans leur état standard (P°= 1,00 bar, c°= 1,00 mol.L^{-1}), la fém est le potentiel standard d'oxydoréduction.

$E°_{Ox/Red} = (V_{Ox/Red} - V_{ESH})_{(i=0)}$ où Ox et Red sont dans les conditions standard

Par convention : $\forall T\ E°(H_3O^+/H_{2(g)}) = (V_{H_3O^+/H_{2(g)}} - V_{ESH})_{(i=0)} = 0$ *pour l'ESH* (electrode standard hydrogène)

3.) Formule de Nernst

a) Rappel sur les activité de différents corps

- Pour un gaz supposé parfait : $a_i = \frac{P_i}{P°}$ P_i est la pression partielle, exprimée en bar. $P_i = x_i P$

où $x_i = \frac{n_i}{n_{tot.gaz}}$ est la fraction molaire de l'espèce étudiée. $n_{tot.gaz} = \sum_{gaz.i} n_i$

P°= 1,00 bar est la pression standard de référence (1bar = 10^5 Pa)

- Pour un corps pur condensé, (solide ou liquide), seul dans sa phase, $a_i = 1$.
- Pour les équilibres en phase liquide :

Solutions diluées $a_i = 1$ pour le solvant.

$a_i = 1$ pour tout précipité.

$a_i = \frac{c_i}{c°}$ pour les solutés

c_i est la concentration molaire, supposée faible, de l'espèce en solution, exprimée en mol.L^{-1}.

c°= 1,00 mol.L^{-1} est la concentration standard de référence

Solutions non diluées $a_i = x_i$.

b) Enoncé de la Formule de Nernst

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple Ox/Red tel que : $\alpha_i\ Ox + ne^- = \beta_i\ Red$ est donné, à la température T, par la formule : $E_{Ox/Red} = E°_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} ln\left(\frac{\prod_{cote\ Ox} a_{ox}^{\alpha i}}{\prod_{cote\ Red} a_{Red}^{\beta i}}\right)$

E° : Potentiel standard d'oxydoréduction, à la température T (en Volt), **donné à pH =0**.
R = 8,314 J.K^{-1} .mol^{-1}. Constante des gaz parfaits
T : Température en Kelvin
F = N_A.e = 96 500 C.mol^{-1} Constante de Faraday
n : nombre d'électrons échangés entre l'oxydant et le réducteur.
a_i : activité de l'espèce considérée.

A 25°C, le potentiel d'oxydoréduction d'un couple Ox/Red tel que : $\alpha_i\ Ox + ne^- = \beta_i\ Red$ est donné par la formule : $E_{Ox/Red} = E°_{Ox/Red} + \frac{0.06}{n} log\left(\frac{\prod_{cote\ Ox} a_{ox}^{\alpha i}}{\prod_{cote\ Red} a_{Red}^{\beta i}}\right)$

$E = E° + \frac{RT}{nF} Ln\left(\frac{a_{ox}^{\alpha}}{a_{red}^{\beta}}\right)$

$Log\ x = \frac{Ln\ x}{Ln\ 10}$

$\frac{RT}{nF} Ln\left(\frac{a_{ox}^{\alpha}}{a_{red}^{\beta}}\right) = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{Ln\ 10}{Ln\ 10} \cdot Ln\left(\frac{a_{ox}^{\alpha}}{a_{red}^{\beta}}\right)$

$= \frac{RT}{nF} Ln\ 10 \times log\left(\frac{a_{ox}^{\alpha}}{a_{Red}^{\beta}}\right)$

$= \frac{0,06}{n} log\left(\frac{a_{ox}^{\alpha}}{a_{Red}^{\beta}}\right)$

où $\frac{RT}{F} Ln\ 10 = 0,06$ pour T = 25° = 298,15 K