



Réaction d'oxydo-réduction

Prérequis



Chimie

C1 à C3



Réaction d'oxydo-réduction

Lycée

1 Oxydants et Réducteurs

1.1 Définition

Définition d'un oxydant et d'un réducteur : $aOx + ne^+ = bRed$ 

Définition de l'oxydation et de la réduction



Identifier dans une demi-équation l'oxydant du réducteur. Reconnaître dans un couple l'oxydant du réducteur : Ox/Red

1.2 Nombre d'oxydation

Calculer le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce : $n.o.(X/R) = \pm valeur$ 

Le nombre d'oxydation d'une espèce est égale à sa charge totale.

Le nombre d'oxydation de l'hydrogène est $n.o.(H/R) = +I$ sauf dans le dihydrogène $n.o.(H/H_2) = 0$ Le nombre d'oxydation de l'oxygène est $n.o.(O/R) = -II$ sauf dans l'eau oxygénée $n.o.(O/H_2O_2) = -I$ et dans le dioxygène $n.o.(O/O_2) = 0$ 

Application 1 : Nombre d'oxydation

Énoncé

Donner le nombre d'oxydation de l'élément indiqué dans les espèces suivantes :

1. du Fe dans Fe^{2+} ;6. du Cu dans $Cu(OH)_2$;2. du Fe dans Fe^{3+} ;7. du H dans H_2 ;3. du Cl dans Cl^{1-} ;8. du O dans H_2O ;4. du Cu dans Cu^{2+} ;9. du Mn dans MnO_4^{1-} ;5. du Fe dans $Fe(OH)_2$;10. du I dans IO_3^{1-} ;

Solution

- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| 1. $n.o.(Fe/Fe_2) = +II$; | 6. $n.o.(Cu/Cu(OH)_2) = +II$; |
| 2. $n.o.(Fe/Fe_3) = +III$; | 7. $n.o.(H/H_2) = 0$; |
| 3. $n.o.(Cl/Cl_1) = -I$; | 8. $n.o.(O/H_2O) = -II$; |
| 4. $n.o.(Cu/Cu_2) = +II$; | 9. $n.o.(Mn/MnO_4) = +VII$; |
| 5. $n.o.(Fe/Fe(OH)_2) = +II$; | 10. $n.o.(I/IO_3) = +V$; |

Application 2 : Qui est l'oxydant ?

Énoncé Parmi les couples suivants, indiquer quelle espèce est l'oxydant et quelle espèce est le réducteur :

1. I_2 et IO_3^{1-}
2. $Cr_2O_7^{2-}$ et Cr^{3-}
3. MnO_4^{1-} et Mn^{2-}
4. Cu^{1+} et $Cu(OH)_2$

Solution Calculer le nombre d'oxydation de l'élément autre que H et O pour chaque espèce du couple. Celle qui a le n.o le plus élevé est l'oxydant.

1.3 Exemples à connaître

 Les espèces suivantes sont à connaître (nom, formule) : ion thio-sulfate, ion permanganate, hypochlorite, peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée)

2 Réaction d'oxydo-réduction

2.1 équilibrer une demi-équation

 Méthode d'équilibrage :

1. écrire la réaction sous la forme $?Ox + ?e^- + ? = ?Red + ?$: vous aller compléter les "?" par des nombres et des molécules ;
2. tous les éléments sauf O et H ;
3. équilibrer O par ajout de H_2O ;
4. équilibrer H par ajout de H^+ ;
5. équilibrer les charges avec le nombre d'électrons ;
6. (option) en milieu acide : équilibrer avec $H^+ + H_2O = H_3O^+$
7. (option) en milieu basique : équilibrer avec $H^+ + HO^- = H_2O$

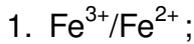
2.2 Réaction d'oxydo-réduction

 Déterminer l'équation bilan à partir des demi-équations par élimination des électrons

Application 3 : équations bilans

Énoncé

① Écrire les 1/2 équations des couples suivants :



② Écrire l'équation bilan de la réaction de Cr^{3-} avec Fe^{3+}

③ Donner les couples de l'eau. Écrire les demi-équations associées. Donner la réaction de l'eau sur elle-même. Comment appelle-t-on ce type de réaction ?

Solution Appliquer la méthode !

2.3 Cas de l'eau

☑ Couples de l'eau : $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_{2(\text{g})}$ (aussi notée $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$)

⚙ Écrire les demi-équations de l'eau

2.4 Dismutation et médirotation

☑ Dismutation : réaction d'oxydo-réduction dans laquelle une espèce est à la fois oxydée et réduite.

☑ Médirotation : réaction d'oxydo-réduction dans laquelle une même espèce est formée par la réduction et l'oxydation.

3 Piles électrochimiques

3.1 Piles et demi-piles

☑ Pile électrochimique : ensemble de deux demi-piles liées par un pont salin. Oxydation à l'anode, réduction à la cathode. $fem = E_+ - E_-$.

⚙ Retrouver le signe à l'anode (négatif) et à la cathode (plus) par analyse du débitage des électrons.

☑ Demi-pile : électrolyte, électrode. Elle est caractérisée par son potentiel d'électrode

☑ Capacité d'une pile : capacité débitée par une pile pendant une durée Δt : $Q = i\Delta t = n_{\text{ech}}\xi(t)\mathcal{F}$. $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e$ est la constante de Faraday, donne la charge d'une mole d'électron. Plutôt que de la connaître, il faut savoir la retrouver.

3.2 Potentiel d'électrode et formule de Nernst

Formule de Nernst :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,06}{n_{\text{ech}}} \log \left(\frac{\prod_i a_i(\text{coté Ox})^{\nu_i}}{\prod_j a_j(\text{coté Red})^{\nu_j}} \right)$$

Application 4 : Utilisation de la formule de Nernst

Énoncé

- ① Rappeler la formule de Nernst : on prendra $\frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} = 0,06$.
- ② Pour les couples suivants, donner la demi-équation associée.
 1. $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34 \text{ V}$ et $[\text{Cu}] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$;
 2. $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, $E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 1,19 \text{ V}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et $pH = 4$;
 3. $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$, $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,23 \text{ V}$ et $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$, $pH = 5$ et O_2 est le seul gaz présent ;
- ③ Pour chaque couple, calculer le potentiel d'électrode à la température.

Solution

- ① Cf cours.
- ② Cf Application 3.
- ③

$$1. E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_0}{C^{\circ}} \right). \text{ A.N } E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,26 \text{ V} ;$$

$$2. E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ} + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]_0}{C^{\circ}} \right) - 0,18pH. \text{ A.N } E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}^{2+}} = 0,30 \text{ V} ;$$

$$3. E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^{\circ} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^{\circ}} \right) + 0,06pH. \text{ A.N } E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,52 \text{ V} ;$$

4 Prévoir une réaction d'oxydo-réduction

4.1 Diagramme de prédominance

Tracer un diagramme de prédominance à partir du potentiel standard

4.2 Superposition de diagramme

La réaction se fait spontanément entre l'oxydant le plus fort (potentiel standard le plus élevé) et le réducteur le plus fort (potentiel standard le plus faible)

Application 5 : Pile-Daniell

Énoncé Soit une pile Daniell formée de deux demi-piles :

1. $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$, $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$;
2. $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})}$, $E^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0,76 \text{ V}$.

Donnée : $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 9,65 \text{ C mol}^{-1}$.

① Représenter la pile Daniell sous forme de schéma. Indiquer les électrodes, les électrolytes et le pont salin.

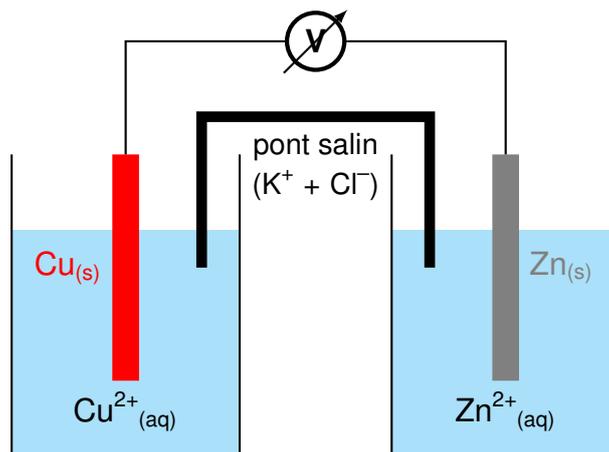
② Écrire les demi-équations de la pile Daniell ayant lieu à chaque électrode.

③ Quelle réaction à lieu spontanément ? Préciser quelle électrode est l'anode et quelle électrode est la cathode. Donner le sens du courant dans la pile et les bornes + et -.

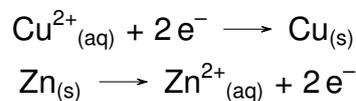
④ Nous donnons la concentration des espèces ioniques : $C_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Chaque béccher contient un volume $V = 100 \text{ mL}$ de solution. Les solides sont en excès. Quelle est la capacité de la pile Daniell ?

Solution

①



②



③ Comme le potentiel standard du couple du cuivre est supérieur à celui du couple du zinc, le cuivre est réduit (cathode) et le zinc est oxydé (anode). Le sens du courant est de la cathode (+, le cuivre) vers l'anode (-, le Zinc).

④

$$Q = 2C_0V\mathcal{F} = 1870 \text{ C}$$

Application 6 : Quelle réaction a lieu ?

Énoncé

① On verse une solution de permanganate de potassium KMnO_4 sur de la poudre de cuivre ($\text{Cu}_{(s)}$). Une réaction a-t-elle lieu ? Si oui, écrire l'équation bilan de la réaction.
Données :

$$\rightsquigarrow E_{\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}}^\circ = 1,51 \text{ V};$$

$$\rightsquigarrow E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}}^\circ = 0,34 \text{ V};$$

② Montrer que l'ion Cu^{1+} est instable.

Solution

① Comparaison des potentiels standards (identifier les espèces présentes!), puis écriture des 1/2 équations et équation bilan.

② Idem.

4.3 Constante d'équilibre de réaction d'oxydoréduction

⚙️ Savoir retrouver la formule $K^\circ = 10^{\frac{n_{\text{ech}}}{0,06}(E_2^\circ - E_1^\circ)}$