



## Réactions d'oxydoréduction

### Prérequis

Étudier l'avancement final d'une réaction : cas équilibré, cas quasi-totale et cas d'une rupture d'équilibre	C1
Quotient de réaction ( $Q_r$ ), activité d'une espèce ( $a(X)$ ) et constante d'équilibre ( $K^\circ$ )	C1
Dosage, titrage	Lycée & TP

## I Oxydant et réducteur

### I.A Définitions

#### À connaître

Définir le vocabulaire suivant oxydant, réducteur, oxydation et réduction.

#### Savoir-faire

Identifier l'oxydant et le réducteur dans une demi-équation électronique

### I.B Nombre d'oxydation

#### À connaître

- Propriété du nombre d'oxydation :
  1. le nombre d'oxydation d'une espèce est égal à sa charge totale ;
  2. le nombre d'oxydation de l'hydrogène (H) vaut  $+I$  sauf pour  $H_2$  ;
  3. le nombre d'oxydation de l'oxygène vaut  $-II$  sauf pour  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$ , ... ;
- Entre deux espèces, l'oxydant est l'espèce qui possède un élément au degré d'oxydation le plus élevé.

#### Savoir-faire

Déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce donnée : appliquer les trois propriétés précédentes dans l'ordre (les propriétés suivantes pouvant ne pas être respectées).

#### Application 1 : nombre d'oxydation

##### Énoncé

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

1. du Fe dans  $\text{Fe}^{2+}$ ;
2. du Fe dans  $\text{Fe}^{3+}$ ;
3. du Cl dans  $\text{Cl}^{1-}$ ;
4. du Cu dans  $\text{Cu}^{2+}$ ;
5. du Fe dans  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ;
6. du Cu dans  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ;
7. du H dans  $\text{H}_2$ ;
8. du O dans  $\text{H}_2\text{O}$ ;
9. du Mn dans  $\text{MnO}_4^{1-}$ ;
10. du I dans  $\text{IO}_3^{1-}$ ;

**Solution**

1.  $n.o.(\text{Fe}/\text{Fe}_2) = +II$ ;
2.  $n.o.(\text{Fe}/\text{Fe}_3) = +III$ ;
3.  $n.o.(\text{Cl}/\text{Cl}_1) = -I$ ;
4.  $n.o.(\text{Cu}/\text{Cu}_2) = +II$ ;
5.  $n.o.(\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2) = +II$ ;
6.  $n.o.(\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2) = +II$ ;
7.  $n.o.(\text{H}/\text{H}_2) = 0$ ;
8.  $n.o.(\text{O}/\text{H}_2\text{O}) = -II$ ;
9.  $n.o.(\text{Mn}/\text{MnO}_4) = +VII$ ;
10.  $n.o.(\text{I}/\text{IO}_3) = +V$ ;

**Application 2 : qui est l'oxydant ?****Énoncé**

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

1.  $\text{I}_2$  et  $\text{IO}_3^-$
2.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{Cr}^{3+}$
3.  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{Mn}^{2+}$
4.  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

**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.

**I.C Exemples à connaître**

Nom de l'espèce	Formule	Couple(s) ox/red
Eau oxygénée	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$
Ion thiosulfate	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Ion permanganate	$\text{MnO}_4^-$	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$
Ion hypochlorite	$\text{ClO}^-$	$\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$

**II Réaction d'oxydoréduction****II.A Équilibrer une demi-équation****Savoir-faire**

Méthode d'équilibrage d'une demi-équation

1. écrire la demi-équation sous la forme :  $a\text{Ox} + b\text{e}^- = d\text{Red}$ , où a, b, d sont des coefficients inconnus ;

2. équilibrer tous les éléments sauf O et H (vous ne devez modifier que  $a$  et  $d$ ) ;
3. équilibrer les oxygènes (O) par l'ajout d'eau ( $H_2O$ ) dans avec le nombre nécessaire (sans se soucier des H) ;
4. équilibrer les hydrogènes (H) par l'ajout de  $H^+$  sans se soucier des charges ;
5. équilibrer les charges en modifiant le coefficient  $b$  ;

à ce stade votre demi-équation est équilibrée : il existe une dernière étape (souvent facultative) suivant qu'on se trouve en milieu acide ou basique :

6. (option acide) : transformer les  $H^+$  en  $H_3O^+$  avec la réaction  $H^+ + H_2O = H_3O^+$  ;
6. (option basique) : transformer les  $H^+$  en  $HO^-$  avec la réaction  $H^+ + HO^- = H_2O$  ;

## II.B Réaction d'oxydoréduction

### Savoir-faire

Déterminer l'équation de réaction à partir des demi-équations par élimination des électrons.

### Application 3 : Demi-équation et équation redox

#### Énoncé

① Écrire les 1/2 équations des couples suivants :

1.  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ;
2.  $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$  ;
3.  $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$

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

#### Solution

Applique la méthode !

## II.C Cas de l'eau

### À connaître

Couples ox/red de l'eau :  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$  et  $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$  (aussi noté  $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ )

### Savoir-faire

Écrire les demi-équations des couples de l'eau, calculer le nombre d'oxydation de tous les éléments

### Application 4 : à propos de l'eau

#### Énoncé

- ① Rappeler les couples de l'eau.
- ② Déterminer le nombre d'oxydation de chaque élément dans toutes les espèces.
- ③ Écrire les demi-équations d'oxydoréduction.

**Solution**① Cours :  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$  et  $H_{2O_{(l)}/H_{2(g)}}$ 

②

$$n.o(O/H_2O) = -II$$

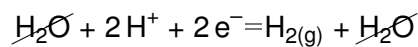
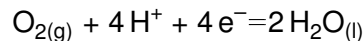
$$n.o(H/H_2O) = I$$

$$n.o(O/O_2) = 0$$

$$n.o(H/H_2) = 0$$

Donc  $O_2$  est l'oxydant et  $H_2O$  le réducteur pour le couple  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$  ; et  $H_2O$  est l'oxydant et  $H_2$  le réducteur pour le couple  $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$  ;

③

**II.D Dismutation et médimutation****À connaître**

Définition de dismutation et de la médimutation (aussi appelée rétro-dismutation) :

- dismutation : une même espèce joue le rôle d'oxydant et de réducteur (ex :  $H_2O$ ) ;
- médimutation : réaction opposée à la dismutation : une même espèce est formée (ex :  $O_2$  et  $H_2$  forment de l'eau).

**III Piles électrochimiques****III.A Définition d'une pile****À connaître**

- Représenter une pile électrochimique : électrolyte, électrode, pont salin ;
- Demi-pile : couple oxydant / réducteur  $\leftrightarrow$  électrolyte / électrode ;
- Sens de déplacement des électrons : vers les zones de haut potentiel (V) ;
- Maîtrise du vocabulaire : anode (oxydation), cathode (réduction), fem (force électromotrice) ou tension à vide :  $fem = V_{cath} - V_{ano}$  ( $\Delta$  pour une pile).

**Savoir-faire**

Déterminer les demi-équations ayant lieu à chaque demi-pile. Connaissant la cathode et l'électrode en déduire le sens de déplacement des électrons. Représenter une pile.

**Application 5 : pile Daniell****Énoncé**

Nous étudions une pile Daniell entre le couple du zinc  $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}$  et le couple du cuivre  $Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}$ .

① Représenter la pile. Vous préciserez le nom de chaque élément.

② Sachant qu'à l'électrode de zinc a lieu une oxydation et une réduction à l'électrode de cuivre, donner les demi-équations à chaque électrode. Préciser quelle demi-pile est l'anode et la cathode.

③ Indiquer le sens de circulation des électrons et du courant. Préciser quelle est la borne positive et la borne négative de la pile.

#### Solution

① Schéma d'une pile. Vocabulaire attendu : électrode, électrolyte, pont salin.

② Oxydation du zinc :  $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$  Réduction du cuivre :  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$   
Oxydation = anode et réduction = cathode (⚠ l'anode / cathode est lié à la réaction qui a lieu, pas à la polarité !)

③ Les électrons sont produits à l'électrode de zinc et circulent jusqu'à l'électrode de cuivre. Le sens du courant est opposé au sens des électrons (sens de déplacement des charges positives). La borne du cuivre (cathode) est la borne positive (courant sort) tandis que la borne du zinc est la borne négative (courant rentre).

### III.B Potentiel d'électrode et potentiel de Nernst

#### À connaître

Lorsque l'oxydant et le réducteur d'un même couple sont présents en solution, le potentiel du couple est donné par la formule de *Nernst* :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{RT \ln(10)}{n_{e,ech} \mathcal{F}} \log \left( \frac{\prod_{i=\text{coté Ox}} a_i^{\nu_i}}{\prod_{j=\text{coté Red}} a_j^{\nu_j}} \right)$$

Souvent le sujet imposera  $RT \ln(10) / \mathcal{F} = 0,06$ , nous pouvons retenir cette valeur. avec :

- ↪  $R$  est la constante de gaz parfait ;
- ↪  $T$  la température ;
- ↪  $n_{e,ech}$  le nombre d'électrons échangés par la demi-équation ;
- ↪  $\mathcal{F}$  la constante de Faraday  $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$ , correspond à la quantité de charge contenue dans une mole ;
- ↪  $E_{Ox/Red}^{\circ}$  le potentiel standard du couple : valeur tabulée et fournie (ou déductible) par le sujet.

#### Savoir-faire

Calculer le potentiel d'un couple. Déterminer un potentiel standard à partir d'autres potentiels standard.

#### Application 6 : Utilisation de la formule de Nernst

##### Énoncé

- ① Déterminer le potentiel de *Nernst* pour une solution à l'équilibre contenant du cuivre, et des ions  $\text{Cu}^{2+}$  à la concentration  $C = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .
- ② Déterminer le potentiel de *Nernst* pour une solution de  $pH = 5$  à l'équilibre avec du dioxy-

gène sous la pression  $P_{O_2} = 2 \text{ bar}$

Données :

$$\rightsquigarrow E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34 \text{ V}$$

$$\rightsquigarrow E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,23 \text{ V}$$

$$\rightsquigarrow RT \ln(10)/\mathcal{F} = 0,06 \text{ à } 298 \text{ K}$$

### Solution

①

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{C}{C^{\circ}} \right)$$

A.N  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,26 \text{ V}$

②

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^{\circ} + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P^{\circ}} \right) + 0,06pH$$

A.N  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,52 \text{ V}$  ;

### Application 7 : Combinaison linéaire

#### Énoncé

Soit  $E_1^{\circ}$  le potentiel standard du couple  $\text{Br}_{2(\text{aq})}/\text{Br}^{-}(\text{aq})$  et  $E_2^{\circ}$  le potentiel standard du couple  $\text{BrO}_3^{-}(\text{aq})/\text{Br}^{-}(\text{aq})$ .

① Écrire les demi-équations liées à chaque couple.

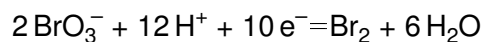
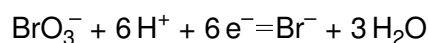
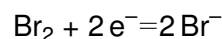
② Écrire les formules de *Nernst* pour chaque couple

③ Par combinaison linéaire, montrer que le potentiel standard du couple  $\text{BrO}_3^{-}(\text{aq})/\text{Br}_{2(\text{aq})}$  est :

$$E_3^{\circ} = \frac{12E_2^{\circ} - 2E_1^{\circ}}{10}$$

#### Solution

①



②

$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^{-}]^2} \right)$$

$$E_2 = E_2^{\circ} + \frac{0,06}{6} \log \left( \frac{[\text{BrO}_3^{-}] [\text{H}^{+}]^6}{[\text{Br}^{-}]} \right)$$

$$E_3 = E_3^{\circ} + \frac{0,06}{10} \log \left( \frac{[\text{BrO}_3^{-}]^2 [\text{H}^{+}]^{12}}{[\text{Br}_2]} \right)$$

③

Nous observons que  $12L_2 - 2L_1 = 10L_3$  où les  $L_i$  indiquent les différentes lignes.

Et, par unicité du potentiel dans une solution chimique :  $E_1 = E_2 = E_3$ ,

Ainsi :

$$12E_2^\circ - 2E_1^\circ = 10E_3^\circ$$

D'où nous tirons le résultat demandé.

Remarque 1 : la bonne combinaison linéaire se "voit" ici facilement à partir de la solution proposée dans le sujet. Sinon, il faut la trouver en faisant apparaître dans les lignes 1 et 2 les termes du log de la ligne 3.

Remarque 2 : tous les potentiels de *Nernst* doivent disparaître, sinon il y a une erreur de calcul ou d'équilibrage de demi-équation.

### III.C Capacité d'une pile

#### À connaître

Définition : quantité (nombre) de charges débitées pendant une durée donnée ( $\Delta t$ ). Unité :  $C = A \cdot s$

#### Savoir-faire

Retrouver les deux expressions de la capacité :

↪ définition du courant :  $i(t) = \frac{dq}{dt}$ , donc pour un courant constant,  $i(t) = i_0$ , nous avons  $Q = \int dq = i_0 \Delta t$

↪ à partir de la réaction chimique : soit  $N_{\text{ech}}$  le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction, et  $\xi(t)$  l'avancement, alors le nombre de moles d'électrons échangés est  $n_{e^-} = N_{\text{ech}} \xi(\Delta t)$ . Et la charge d'une mole d'électron est donnée par la constante de Faraday  $\mathcal{F}$ , ainsi :  $Q = n_{e^-} \mathcal{F} = N_{\text{ech}} \xi(\Delta t) \mathcal{F}$ .

L'égalité des deux formules, permet de déduire une inconnue du système parmi  $i_0$ ,  $N_{\text{ech}}$ ,  $n_{e^-}$  ou  $\xi(\Delta t)$ .

## IV Prévoir le sens d'une réaction d'oxydoréduction

### IV.A Diagramme de prédominance et d'existence

#### À connaître

Diagramme de prédominance = échelle de potentiel. L'oxydant domine aux potentiels forts, le réducteur domine aux potentiels faibles (à comparer par rapport au potentiel standard).

#### Savoir-faire

- tracer le diagramme d'un couple oxydant réducteur ;
- prévoir l'espèce majoritaire présente (existante) suivant la valeur du potentiel (attention aux solides !)

#### Application 8 : Diagramme de prédominance

Énoncé  
Donnée :

$$E^\circ_{\text{Fe}_3^+(\text{aq})/\text{Fe}_2^+(\text{aq})} = 0,77 \text{ V}$$

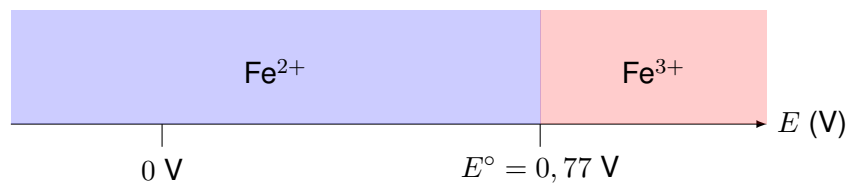
- ① Déterminer le potentiel pour lequel les ions  $\text{Fe(III)}$  et  $\text{Fe(II)}$  sont dans les mêmes proportions.
- ② Tracer le diagramme de prédominance.

#### Solution

- ① Loi de Nernst :  $E = E^\circ + 0,06 \log \left( \frac{[\text{Fe}_3^+]}{[\text{Fe}_2^+]} \right)$ .

Or les ions  $\text{Fe(III)}$  et  $\text{Fe(II)}$  ont la même proportion :  $E = E^\circ$ .

- ② Si  $[\text{Fe}_3^+]$  augmente, alors  $E$  augmente, ainsi :



## IV.B Superposition de diagramme

#### À connaître

Réaction spontanée si les domaines de coexistences sont disjoints.

#### Savoir-faire

Prédire la réaction qui se produit. Déterminer l'anode et la cathode d'une pile.

### Application 9 : Qui est l'anode d'une pile ?

#### Énoncé

Donnée :

$$\rightsquigarrow E^\circ_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})} = 0,36 \text{ V}$$

$$\rightsquigarrow E^\circ_{\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})} = -0,76 \text{ V}$$

- ① Déterminer la réaction spontanée entre les couples du cuivre et du zinc.
- ② En déduire, quel couple joue le rôle de l'anode et quel couple joue celui de la cathode.

#### Solution

①

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

Ainsi, la réaction spontanée est  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ .

(Possible à voir avec les diagrammes de prédominance).

- ② Pour utiliser la réaction spontanée, le cuivre va être réduit (cathode) et le zinc oxydé (anode).

## IV.C Constante d'équilibre

## Savoir-faire

Soit une réaction entre l'oxydant d'un couple de potentiel standard  $E_1^\circ$  et le réducteur d'un couple de potentiel standard  $E_2^\circ$ , alors la constante d'équilibre est donnée par

$$K^\circ = 10^{\frac{N_{\text{ech}}}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)}$$

## Application 10 : Constante d'équilibre

## Énoncé

Donnée :

$$\rightsquigarrow E_1^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})}^\circ = 0,34 \text{ V};$$

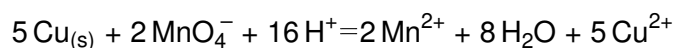
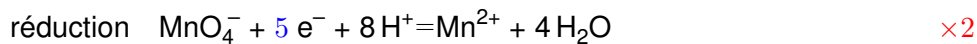
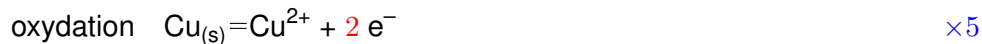
$$\rightsquigarrow E_2^\circ = E_{\text{MnO}_4^- (\text{aq})/\text{Mn}^{2+} (\text{aq})}^\circ = 1,51 \text{ V};$$

- ① Déterminer la constante d'équilibre la réaction d'oxydation du cuivre par les ions permanganates.
- ② Calculer la valeur de la constante d'équilibre. Conclure sur la réaction ? Aurait-on pu prévoir ce résultat ?

## Solution

①

Les demi-équations sont :



Et la loi de *Nernst*, qu'on écrit pour 10 = 2x5 électrons échangés

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( [\text{Cu}^{2+}] \right) \quad \times 5$$

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{10} \log \left( [\text{Cu}^{2+}]^5 \right)$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{5} \log \left( \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) \quad \times 2$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{10} \log \left( \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16}}{[\text{Mn}^{2+}]^2} \right)$$

Nous soustrayons les deux formules de *Nernst*, et par unicité du potentiel  $E_1 = E_2$ , d'où

$$0 = E_2^\circ - E_1^\circ + \frac{0,06}{10} \log \left( \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16}}{[\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{Cu}^{2+}]^5} \right)$$

$$K^\circ = 10^{\frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06} \cdot 10}$$

② A.N.  $K^\circ = 1 \times 10^{-195}$ . La réaction est (très) défavorable (elle ne se fait quasiment pas). Nous aurions pu prévoir ce résultat, car le potentiel du permanganate est plus élevé que le potentiel du cuivre.

(La réaction opposée est en revanche très favorable, elle est (quasi-) totale).

### 💡 Questions de révision

1. Comment définit-on un oxydant ? un réducteur ?
2. Quelle est la différence entre une demi-équation de réaction et une équation de réaction ?
3. Quelles sont les étapes pour équilibrer une demi-équation ?
4. À quoi correspond le nombre d'oxydation d'une espèce ? Quel est le nombre d'oxydation de l'hydrogène en général ? Quelle exception connaissez-vous ? Quel est le nombre d'oxydation de l'oxygène ? Quelle(s) exception(s) connaissez-vous ?
5. Déterminer le nombre d'oxydation du manganèse (Mn) dans  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_2$  et dans  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})$ .
6. Quel lien existe-t-il entre le nombre d'oxydation et la force d'un oxydant ?
7. Quels sont les couples de l'eau ? Écrire les demi-équations de réaction liées à chaque couple.
8. Donner les différentes étapes pour équilibrer une demi-équation. Faites un exemple avec le couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}_3^+$ .
9. Quel est le schéma d'une pile électrochimique ? Qu'est-ce qu'une demi-pile ? Donner le nom de chaque élément du montage.
10. Lier ces différents termes : oxydation, réduction, cathode, anode.
11. Qu'est-ce que la force électromotrice (fem) ?
12. Citer la relation de *Nernst* pour un couple Ox/Red. Dans quels cas n'est-elle pas valable ?
13. Qu'est-ce qu'une électrode de référence ? Comment mesure-t-on un potentiel en pratique ?
14. Comment déterminer la réaction prépondérante entre deux couples ou plus ?
15. Que signifie "capacité d'une pile" ? Montrer l'expression :  $Q = i\Delta t$  puis l'expression :  $Q = N_{ech}\xi\mathcal{F}$  en précisant les hypothèses prises.