

UE1 : Chimie – Chimie physique

Chapitre 7 :
**Solutions aqueuses 2 :
réactions d'oxydo-réduction**

Pierre-Alexis GAUCHARD
Agrégé de chimie, Docteur ès sciences

Année universitaire 2010/2011

Université Joseph Fourier de Grenoble - Tous droits réservés.

Chapitre 7.
Solutions aqueuses 1 :
Réactions d'oxydo-réduction

I. Couple d'oxydo-réduction

II. Réactions d'oxydo-réduction

III. Potentiel redox

IV. Prévisions des réactions d'oxydo-réduction

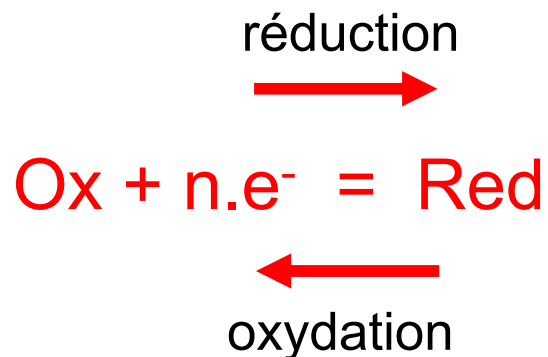
I. Couple d'oxydoréduction

I.1) Définitions

I.2) Nombre d'oxydation

I.1) Définitions

Un oxydant est une espèce susceptible de gagner un ou des électrons.
Un réducteur est une espèce susceptible de perdre un ou des électrons.



Ox et Red sont dits conjugués

Ils forment un couple d'oxydo-réduction **Ox/Red** dit **couple redox**

Une oxydation est une perte d'électrons

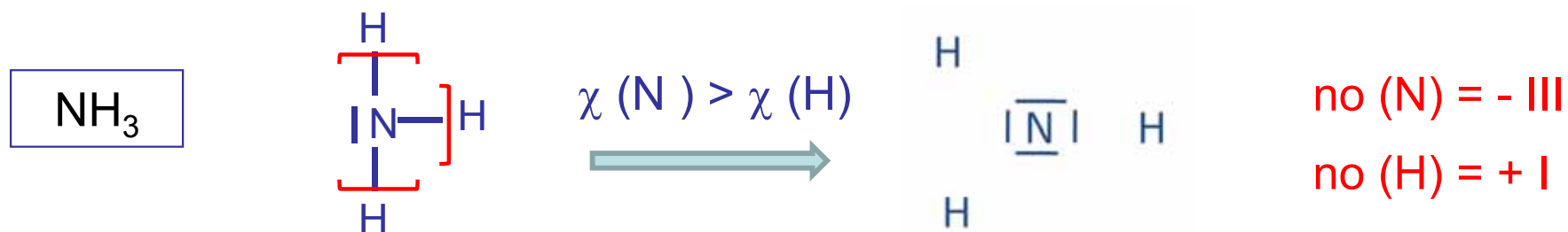
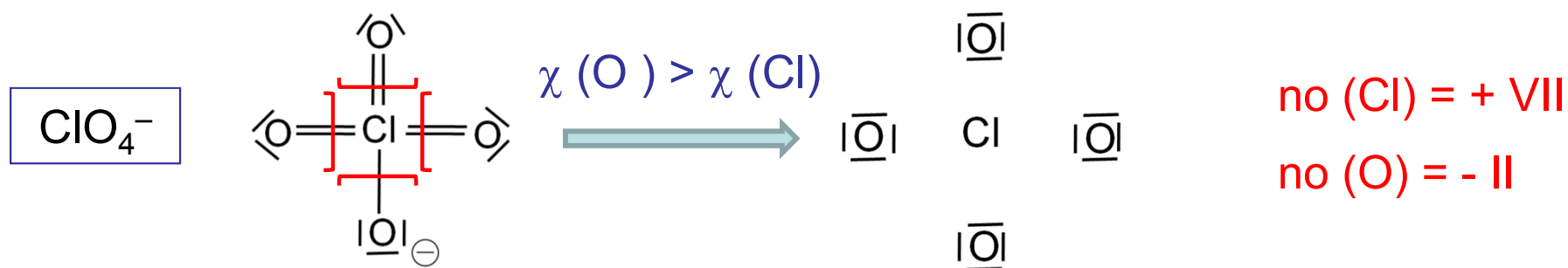
Une réduction est un gain d'électrons

Pour qu'il y ait échange d'électrons, il faut qu' au moins un élément constitutif de l'espèce change de no.

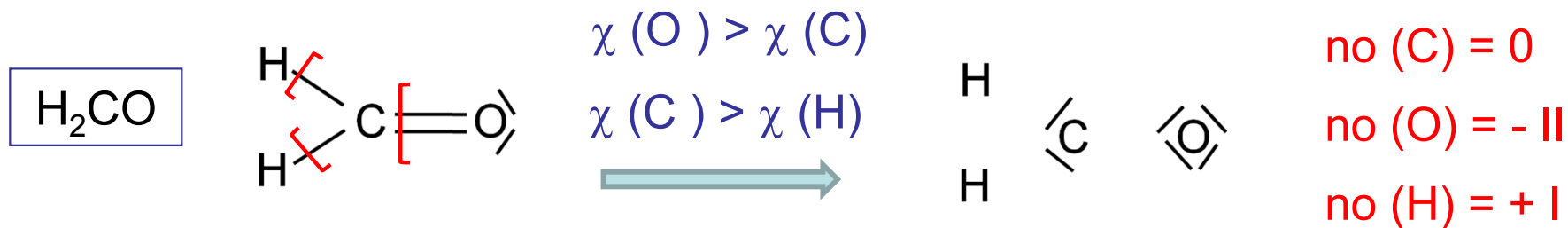
I.2) Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation (ou degré d'oxydation) d'un atome correspond à la différence d'électrons de valence entre l'atome isolé et l'atome lorsque l'édifice est formé, toutes les liaisons étant considérées comme purement ioniques.

La somme des nombres d'oxydation est égale à la charge de l'espèce.



I.2) Nombre d'oxydation



Généralisation

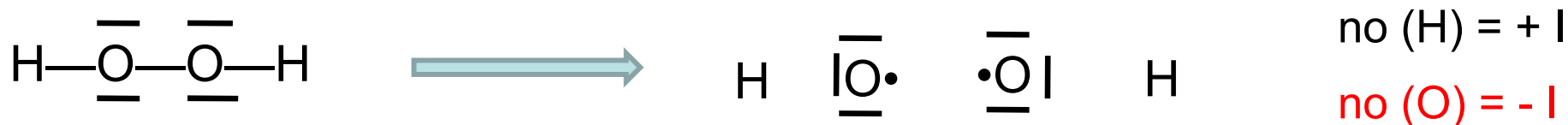
→ dans la grande majorité des composés, $\text{no}(\text{H}) = +\text{I}$ et $\text{no}(\text{O}) = -\text{II}$.

→ on en déduit le no des autres atomes en utilisant le fait que la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge de l'espèce.

Exemple : ion hydrogénosulfate HSO_4^-

→ $\text{no}(\text{S}) + \text{no}(\text{H}) + 4 \times \text{no}(\text{O}) = -1$ soit $\text{no}(\text{S}) + 1 - 8 = -1$ d'où $\text{no}(\text{S}) = +\text{VI}$.

Exception : exemple



I.2) Nombre d'oxydation

Suivant le composé dans lequel il est considéré, un élément peut prendre de très nombreuses valeurs de no.

									no (N)
									→
-III NH ₃ NH ₄ ⁺	-II H ₂ N-NH ₂	-I H ₂ NOH	0 N ₂	+I N ₂ O	+II NO	+III HNO ₂ , NO ₂ ⁻	+IV NO ₂	+V HNO ₃ , NO ₃ ⁻	


no de l'azote dans H₂N-NH₂ ?

$$\rightarrow 2 \times \text{no}(\text{N}) + 4 \times \text{no}(\text{H}) = 0$$

$$\rightarrow 2 \times \text{no}(\text{N}) = -4$$

$$\rightarrow \text{no}(\text{N}) = -II$$

I.2) Nombre d'oxydation

no (N) 


-III NH ₃ NH ₄ ⁺	-II H ₂ N-NH ₂	-I H ₂ NOH	0 N ₂	+I N ₂ O	+II NO	+III HNO ₂ , NO ₂ ⁻	+IV NO ₂	+V HNO ₃ , NO ₃ ⁻
---	---	--------------------------	---------------------	------------------------	-----------	--	------------------------	--

Pour qu'il y ait échange d'électrons, il faut qu' (au moins) un élément constitutif de l'espèce change de no.

Plus le no de l'élément considéré dans une entité donnée est élevé est plus l'élément est oxydé (= l'entité est oxydante).

Plus le no de l'élément considéré dans une entité donnée est faible est plus l'élément est réduit (= l'entité est réductrice).

I.2) Nombre d'oxydation

no (N) 

-III NH ₃ NH ₄ ⁺	-II H ₂ N-NH ₂	-I H ₂ NOH	0 N ₂	+I N ₂ O	+II NO	+III HNO ₂ , NO ₂ ⁻	+IV NO ₂	+V HNO ₃ , NO ₃ ⁻
---	---	--------------------------	---------------------	------------------------	-----------	--	------------------------	--

Pour qu'il y ait échange d'électrons, il faut qu' (au moins) un élément constitutif de l'espèce change de no.

Lorsque le no d'un élément augmente, il subit une oxydation (il perd donc des électrons).

Lorsque le no d'un élément diminue, il subit une réduction (il gagne donc des électrons).

La valeur absolue de la variation du no est égale au nombre d'électrons transférés.

II. Réactions d'oxydoréduction

II.1) Obtention des demi-équations redox

II.2) Obtention des réactions redox

II.1) Obtention des demi-équations redox

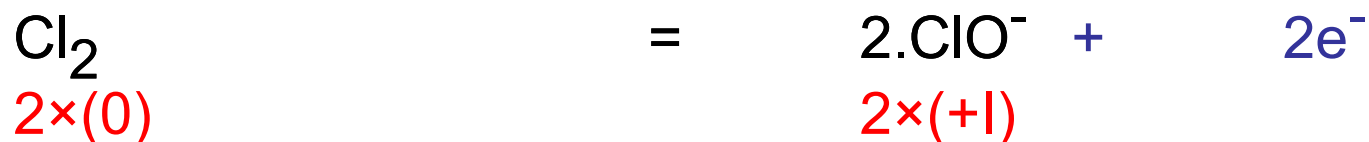
- 1) Equilibrer l'élément chimique oxydé ou réduit
- 2) Placer les électrons e^- en fonction des n.o
- 3) Equilibrer les charges avec des ions H^+ (aq) (ou des H_3O^+)
(ou avec des ions OH^- si le milieu est basique, cas moins fréquent)
- 4) Equilibrer les « H » et les « O » avec des molécules d'eau

OU

- 1) Equilibrer l'élément chimique oxydé ou réduit
- 2) Equilibrer l'élément oxygène O avec des molécules d'eau
- 3) Equilibrer l'élément hydrogène H avec des ions H^+ (aq) (ou des H_3O^+)
- 4) Equilibrer la charge (électroneutralité de demi-réaction) avec des électrons e^-

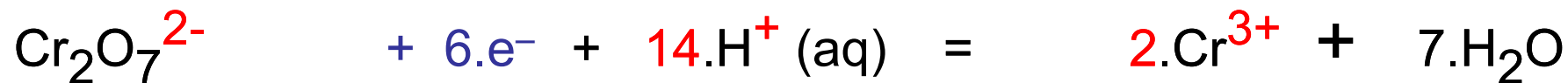
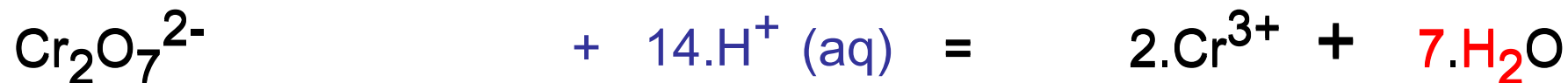
II.1) Obtention des demi-équations redox

- 1) Equilibrer l'élément chimique oxydé ou réduit
- 2) Placer les électrons e^- en fonction des n.o
- 3) Equilibrer les charges avec des ions H^+ (ou des H_3O^+)
(ou avec des ions OH^- si le milieu est basique, cas moins fréquent)
- 4) Equilibrer les « H » et les « O » avec des molécules d'eau



II.1) Obtention des demi-équations redox

- 1) Equilibrer l'élément chimique oxydé ou réduit
- 2) Equilibrer l'élément oxygène O avec des molécules d'eau
- 3) Equilibrer l'élément hydrogène H avec des ions H⁺
- 4) Equilibrer la charge (électroneutralité de demi-réaction) avec des électrons e⁻



II.1) Obtention des demi-équations redox

Couples de l'eau



Caractère réducteur de l'eau



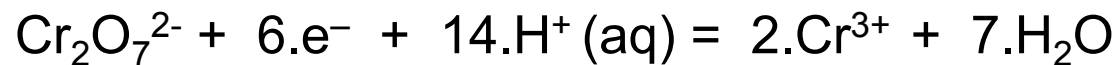
Caractère oxydant de l'eau



II.2) Obtention des équations redox



Demi-équation A



Demi-équation B

Réaction de l'oxydation des ions Fe^{2+} par les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$?

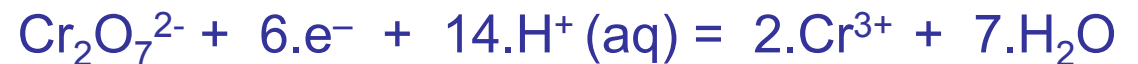
Combiner 2 demi-équations en éliminant les électrons
(qui n'existent pas dans l'eau)

Demi-équation A $\times (-6)$



⊕

Demi-équation B $\times (1)$



III. Potentiel redox

III.1) Les piles

III.2) Potentiel redox

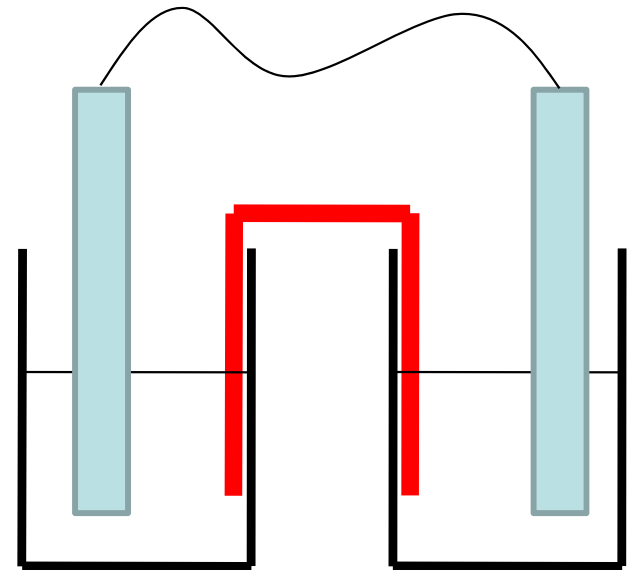
III.3) Formule de Nernst

III.1) Les piles

i) Généralités



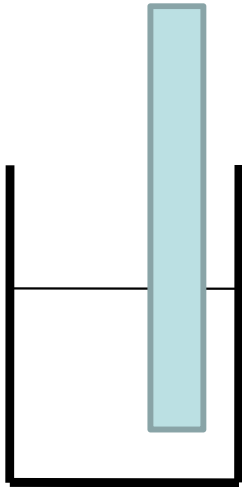
<http://www.arts-et-metiers.net/>



Une pile est un générateur électrique qui résulte de l'association par une jonction électrolytique (pont salin, paroi poreuse, électrolyte fixé dans un gel...) de 2 **demi-piles**. Chaque **demi-pile** est siège soit d'une oxydation soit d'une réduction

III.1) les piles

ii) Demi-pile



Une demi-pile est l'ensemble constitué par les deux espèces Ox et Red d'un couple redox en contact avec un conducteur (le conducteur peut éventuellement être l'une des espèces Ox ou Red du couple considéré).

On appelle **électrode** le conducteur assurant la jonction avec le circuit extérieur

Exemples :

- ✓Lame d'argent plongeant dans un solution contenant des ions Ag^+
- ✓Fil de platine plongeant dans une solution contenant des ions Fe^{3+} et Fe^{2+}
- ✓Fil de platine plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique dans laquelle barbote du H_2 (g)

Dans une pile

oxyd**A**tion

Électrode = **A**node

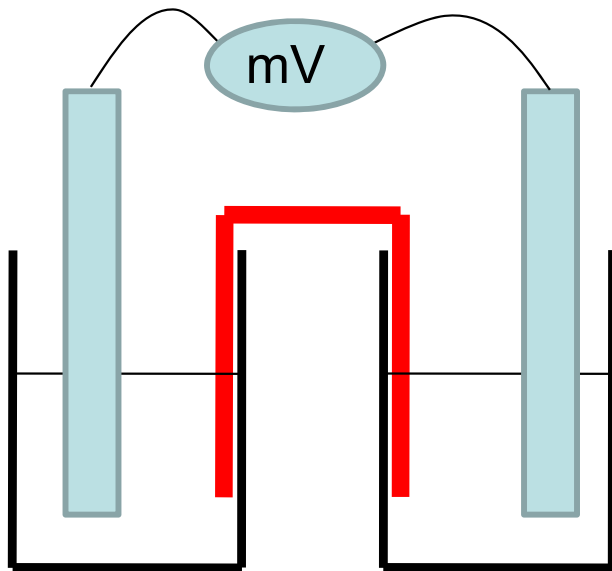
rédu**C**tion

Électrode = **C**athode

III.1) les piles

iii) Force électromotrice f.e.m

La f.e.m d'une pile, notée e , est la différence entre les deux potentiels des électrodes de la pile à courant nul.



Se mesure avec un voltmètre à haute impédance

Lorsque tous les constituants de la pile sont dans les conditions standard, la f.e.m e est la force électromotrice standard, notée e^0 .

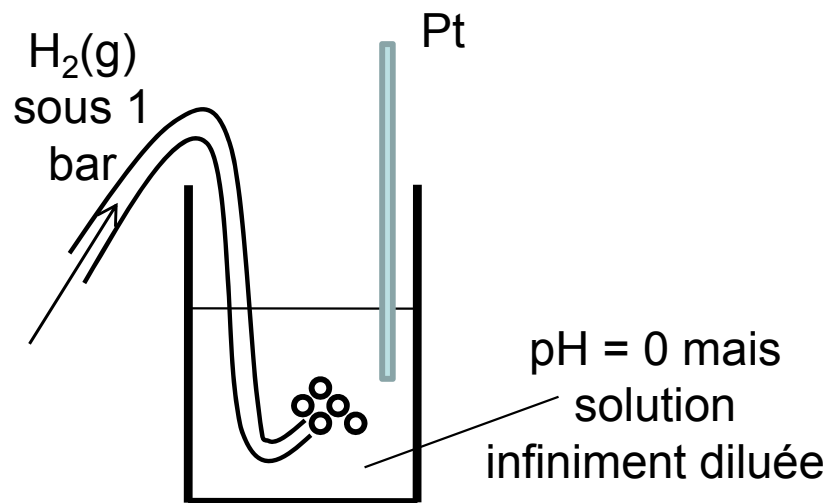
Un système est dans les conditions standard lorsque les activités de tous les constituants de la pile sont égales à 1.

III.2) potentiel redox

i) Définition

Le potentiel d'oxydo-réduction d'un couple **E**, aussi appelé potentiel d'électrode ou **potentiel redox** est égal à la f.e.m d'une pile dans laquelle :

- ✓ Une demi-pile est celle du couple redox considéré
- ✓ L'autre demi-pile est une demi-pile de référence dite **électrode standard à hydrogène (ESH)**.



électrode standard à hydrogène (ESH) : lame de platine plongeant dans une solution de pH=0 mais se comportant comme une solution diluée , et dans laquelle barbote du di-hydrogène $H_2 (g)$ à la pression de 1 bar.

Electrode théorique

III.2) potentiel redox

ii) Potentiel standard E^0

C'est le potentiel redox lorsque tous les constituants de la demi-pile du couple redox sont dans leur état standard.

- Nécessairement défini en chimie à $\text{pH} = 0$ (EN CHIMIE !!)
- Dépend pour un couple donné de la température

iii) Origine des potentiels standard

Par convention, et pour toute température, $E^0 (\text{H}^+ (\text{aq}) / \text{H}_2 (\text{g})) = 0$
 $E (\text{ESH}) = 0$.

III.2) potentiel redox

iv) Exemples de potentiel standard

	Oxydant	Réducteur	E^0 (V)
Oxydant de + en + fort	F_2 (g)	F^-	+2,87
	H_2O_2	H_2O	+1,77
	MnO_4^-	Mn^{2+}	+1,51
	$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	+1,33
	O_2 (g)	H_2O	+1,23
	CH_3COOH	CH_3CH_2OH	0,05
	H^+ (aq)	H_2 (g)	0,00
	Pb^{2+}	Pb (s)	-0,13
	Ni^{2+}	Ni (s)	-0,26
	Fe^{2+}	Fe (s)	-0,44
Réducteur de + en + fort	Al^{3+}	Al (s)	-1,68
	Mg^{2+}	Mg (s)	-2,36
	Li^+	Li (s)	-3,04

III.3) Formule de Nernst

i) Ecriture

Permet d'accéder, par le calcul, à la valeur du potentiel redox d'un couple dans des conditions données, dès lors qu'est connu le potentiel standard du couple.



$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \left(\frac{(a(\text{Ox}))^{\alpha}}{(a(\text{Red}))^{\beta}} \right)$$

R = 8,314 J/K/mol (constante des gaz parfaits)

T : température en Kelvin (T = 273,16 + t(°C))

F = 96500 c/mol (constante de Faraday)

Autre écriture strictement équivalente

$$\ln(x) = -\ln(1/x) \quad \longrightarrow \quad E = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \left(\frac{(a(\text{Red}))^{\beta}}{(a(\text{Ox}))^{\alpha}} \right)$$

III.3) Formule de Nernst

ii) Approximations numériques

R = 8,314 J/K/mol (constante des gaz parfaits)

T : température en Kelvin ($T = 273,16 + t(^{\circ}\text{C})$)

F = 96500 c/mol (constante de Faraday)

A 25°C ($\approx 298\text{K}$) :

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,0256}{n} \cdot \ln \left(\frac{(a(Ox))^{\alpha}}{(a(Red))^{\beta}} \right)$$

$$\ln(x) = \ln 10 \times \log(x) \approx 2,3 \times \log(x)$$

$$\text{A } 25^{\circ}\text{C } (\approx 298\text{K}) : E = E_{Ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \left(\frac{(a(Ox))^{\alpha}}{(a(Red))^{\beta}} \right) \approx E_{Ox/red}^0 + \frac{0,06}{n} \cdot \log \left(\frac{(a(Ox))^{\alpha}}{(a(Red))^{\beta}} \right)$$

III.3) Formule de Nernst

iii) Exemples d'écriture



$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{R.T}{F} \cdot \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \approx E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \cdot \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$



$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^0 + \frac{R.T}{2 \times F} \cdot \ln ([\text{Cu}^{2+}]) \approx E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^0 + \frac{0,06}{2} \cdot \log ([\text{Cu}^{2+}])$$



$$E = E_{\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^{-}}^0 + \frac{R.T}{2 \times F} \cdot \ln \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^{-}]^2} \right) \approx E_{\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^{-}}^0 + \frac{0,06}{2} \cdot \log \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^{-}]^2} \right)$$



$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{R.T}{6 \times F} \cdot \ln \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^{+} (\text{aq})]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$



$$E \approx E_{\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{5} \cdot \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^{-}] \times [\text{H}^{+} (\text{aq})]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

IV. Prévisions des réactions d'oxydo-réduction

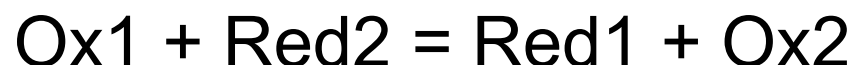
III.1) Evolution d'un système comprenant plusieurs couples redox

III.2) "Règle du gamma"

IV.1) Evolution d'un système comprenant plusieurs couples redox

Couple Ox1/Red1 : E_1 (par équation de Nernst)

Couple Ox2/Red2 : E_2 (par équation de Nernst)



La réaction spontanée qui se produit est la réaction de l'oxydant du couple de E le plus élevé avec le réducteur du couple de E le plus faible.

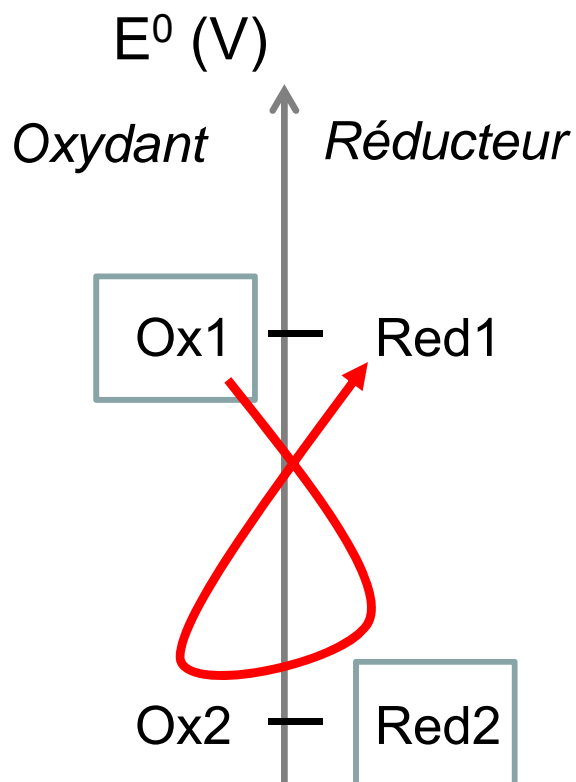
La réaction se poursuit tant que les deux potentiels sont différents. Elle s'arrête dès lors que l'on a égalité des potentiels (sauf si un des réactifs a été introduit en défaut).

IV.2) Règle “du gamma”

Evolution spontanée (ou non) liée à la différence de potentiel ΔE

→ Q_r lié à ΔE

En fait K° est liée à ΔE^0



Oxydant	Réducteur	E^0 (V)
F_2 (g)	F^-	+2,87
H_2O_2	H_2O	+1,77
MnO_4^-	Mn^{2+}	+1,51
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	+1,33
O_2 (g)	H_2O	+1,23
CH_3COOH	CH_3CH_2OH	0,05
H^+ (aq)	H_2 (g)	0,00
Pb^{2+}	Pb (s)	-0,13
Ni^{2+}	Ni (s)	-0,26
Fe^{2+}	Fe (s)	-0,44
Al^{3+}	Al (s)	-1,68
Mg^{2+}	Mg (s)	-2,36
Li^+	Li (s)	-3,04

Oxydant de + en + fort

Réducteur de + en + fort

CQFR

- I) Très important
- II) Savoir équilibrer des demi-équations et des équations d'oxydo-réduction
- III) Partie sur les piles : partie introductive à la notion de potentiel redox et de potentiel standard.
Formule de Nernst
- IV) Savoir prédire le sens de réactions redox

Exercices

Question 1. Donner les nombres d'oxydation du chlore dans ClO_4^- , du soufre dans HSO_4^- , et dans SO_2 , du manganèse dans MnO_4^- , de l'aluminium dans Al_2O_3 . On ne cherchera pas à écrire les représentations de Lewis de ces entités.

Question 2. Écrire les demi-équations redox des couples $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$, $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{Al}(\text{s})$.

Question 3. Écrire les équations de Nernst associées aux couples précédents.

Question 4. On donne les potentiels standard suivants à 298 K:

$$E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} ; E^0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}.$$

En appliquant la règle du gamma, montrer que l'ion permanganate MnO_4^- n'est pas stable en solution aqueuse dans les conditions standard. Écrire la réaction chimique de réduction du permanganate en solution aqueuse.

Exercices

Question 1. Avec $\text{no}(\text{O}) = -\text{II}$ et $\text{no}(\text{H}) = +\text{I}$ et comme la somme des no est égale à la charge de l'édifice, $\text{no}(\text{Cl}) = +\text{VII}$ dans ClO_4^- , $\text{no}(\text{S}) = +\text{VI}$ dans HSO_4^- , et $+\text{IV}$ dans SO_2 , $\text{no}(\text{Mn}) = +\text{VII}$ dans MnO_4^- , $\text{no}(\text{Al}) = +\text{III}$ pour chaque atome d'aluminium dans Al_2O_3 .

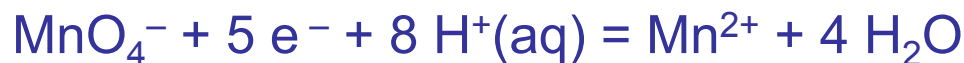
Questions 2 et 3.



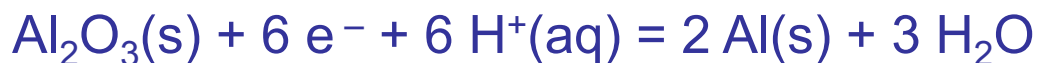
$$E = E_{\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{8F} \times \ln \left(\frac{[\text{ClO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Cl}^-]} \right) \approx E_{\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,06}{8} \times \log \left(\frac{[\text{ClO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Cl}^-]} \right)$$



$$E = E_{\text{HSO}_4^-/\text{SO}_2(\text{g})}^0 + \frac{RT}{2F} \times \ln \left(\frac{[\text{HSO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^3}{P_{\text{SO}_2}} \right)$$



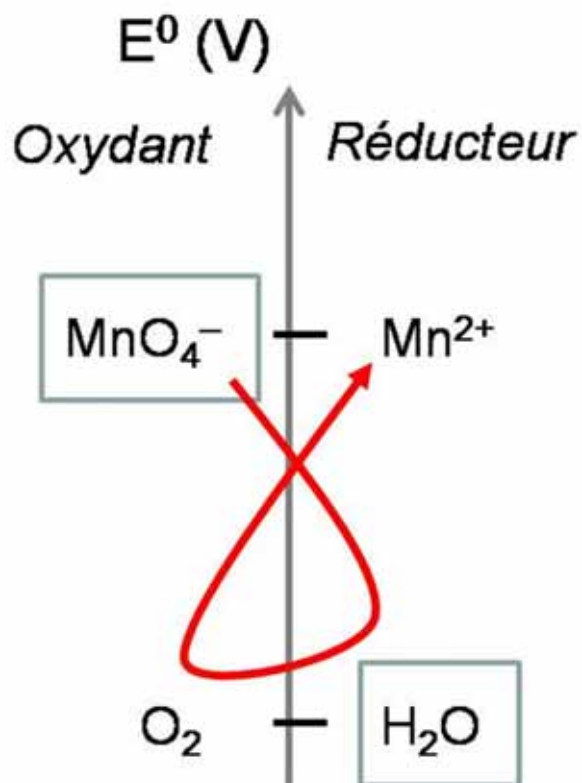
$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \times \ln \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$



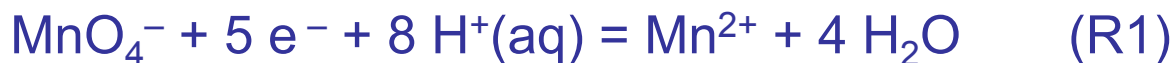
$$E = E_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{Al}(\text{s})}^0 + \frac{RT}{6F} \times \ln \left([\text{H}_3\text{O}^+]^6 \right) = E_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{Al}(\text{s})}^0 + \frac{RT}{F} \times \ln \left([\text{H}_3\text{O}^+] \right)$$

Exercices

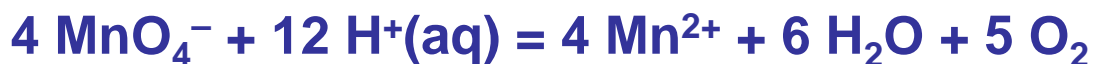
Question 4.



Dans les conditions standard,
 MnO_4^- réagit avec l'eau de
manière spontanée.



$$4 \times (\text{R1}) - 5 \times (\text{R2}) :$$



Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'université Joseph Fourier de Grenoble.

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits en 1^{ère} année de Médecine ou de Pharmacie de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.