

# Réactions d'oxydoréduction

## Tester le cours

<p>Oxydants à connaître : donner leur formule et le couple ox/red</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>◇ ion permanganate</li> <li>◇ ion dichromate</li> <li>◇ peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée)</li> <li>◇ dichlore</li> <li>◇ ion hypochlorite</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◇ ion permanganate : <math>\text{MnO}_4^-</math> Couple <math>\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}</math></li> <li>◇ ion dichromate : <math>\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}</math> Couple <math>\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}</math></li> <li>◇ peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) : <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> Couple <math>\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>◇ dichlore : <math>\text{Cl}_2(\text{g})</math> Couple <math>\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-</math></li> <li>◇ ion hypochlorite : <math>\text{ClO}^-</math> Couple <math>\text{ClO}^-/\text{Cl}^-</math></li> </ul> <p>L'ion hypochlorite est la base conjuguée de l'acide hypochloreux <math>\text{HClO}</math> (un des constituants de l'eau de javel).</p>
<p>Réducteurs à connaître : donner leur formule et le couple ox/red</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>◇ sodium métallique</li> <li>◇ magnésium métallique</li> <li>◇ ion thiosulfate</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◇ sodium métallique : <math>\text{Na}(\text{s})</math> couple <math>\text{Na}^+/\text{Na}(\text{s})</math></li> <li>◇ magnésium métallique : <math>\text{Mg}(\text{s})</math> couple <math>\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}(\text{s})</math></li> <li>◇ ion thiosulfate : <math>\text{S}_2\text{O}_3^{2-}</math> couple <math>\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}</math></li> </ul>
<p>Définir un oxydant. Définir un réducteur.</p>	<p>Un oxydant est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons. Un réducteur est une espèce susceptible de fournir un ou plusieurs électrons.</p>
<p>A quoi correspond le nombre d'oxydation ?</p>	<p>Le nombre d'oxydation correspond à la charge que porterait un atome d'une molécule (ou d'un ion) si les électrons de chaque liaison étaient attribués à l'atome le plus électronégatif.</p>
<p>Quel est le nombre d'oxydation pour un atome</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>◇ d'un corps pur simple</li> <li>◇ d'un ion monoatomique</li> <li>◇ d'une molécule ou d'un ion</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◇ d'un corps pur simple : <math>no = 0</math></li> <li>◇ d'un ion monoatomique : charge de l'ion</li> <li>◇ d'une molécule ou d'un ion : charge fictive portée par l'élément (en général, +I pour H ou -II pour O)</li> </ul>
<p>Quels sont les nombres d'oxydation envisageables pour un élément chimique ?</p>	<p>→ forme la plus oxydée : perte de l'intégralité des électrons de valence. → forme la plus réduite : saturation de la couche de valence de l'atome.</p>
<p>Qu'appelle-t-on un ampholyte oxydoréducteur ?</p>	<p>C'est un espèce se comportant comme un donneur d'électrons dans un couple et comme un accepteur d'électrons dans un autre couple. Exemple : <math>\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}</math> et <math>\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{s})</math></p>
<p>Qu'est-ce qu'une réaction de dismutation ?</p>	<p>une réaction de dismutation voit le nombre d'oxydation d'un même élément augmenter et diminuer simultanément. Exemple : <math>\text{Cu}^+</math> dans <math>\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+</math> et <math>\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{s})</math></p>
<p>A quelle électrode a lieu l'oxydation ? la réduction ?</p>	<p>oxydation : anode réduction : cathode</p>

Potentiel d'oxydoréduction et formule de Nernst	<p>Le potentiel d'oxydoréduction correspond au potentiel d'équilibre d'une électrode au contact d'un couple oxydant/réducteur donné.</p> $E = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{(Ox)}^{\alpha} a_{(A)}^a}{a_{(Red)}^{\beta} a_{(B)}^b} \right)$ <p>à 25 °C : <math>\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V}</math></p> $E = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n} \log \left( \frac{a_{(Ox)}^{\alpha} a_{(A)}^a}{a_{(Red)}^{\beta} a_{(B)}^b} \right)$
Qu'appelle-t-on électrode de première espèce ?	Demi-piles constituées d'une électrode métallique au contact de l'un de ses ions en solution ou bien d'électrodes à gaz engageant un gaz au contact d'un ion correspondant à une forme oxydée ou réduite du gaz. Electrodes standard à hydrogène, électrodes métalliques.
Qu'appelle-t-on électrode de deuxième espèce ?	Demi-pile faisant intervenir : <ul style="list-style-type: none"> <li>◇ un métal</li> <li>◇ un composé peu soluble (précipité) contenant un cation du métal de l'électrode</li> <li>◇ solution contenant l'anion du précipité.</li> </ul> Exemple : électrode au calomel saturé.
Qu'appelle-t-on électrode de troisième espèce ?	Des électrodes sont aussi qualifiées d'électrodes rédox. Elles sont constituées d'un seul métal inerte (platine) trempant dans une solution contenant simultanément les formes oxydées et réduites d'un couple oxydant/réducteur Électrode de platine dans une solution contenant $Fe^{3+}$ et $Fe^{2+}$ . <ul style="list-style-type: none"> <li>◇ métal</li> <li>◇ un composé peu soluble (précipité) contenant un cation du métal de l'électrode</li> <li>◇ solution contenant l'anion du précipité.</li> </ul> Exemple : électrode au calomel saturé.

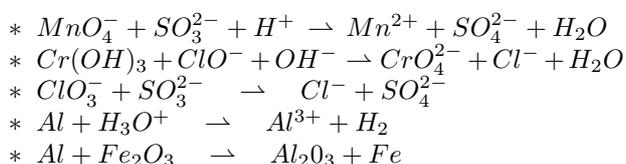
## Tester les Bases

### TLB<sub>MtE</sub> 1 Nombre d'oxydation

Déterminer les nombres d'oxydation de chaque élément dans les composés suivants :  $LiH$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $P_2O_5$ ,  $Na^+$ ,  $HCl$ ,  $Br_2$ ,  $SO_2$ ,  $HNO_3$ .

### TLB<sub>MtE</sub> 2 Équilibrer une réaction d'oxydo-réduction

Équilibrer les réactions suivantes, en utilisant les nombres d'oxydation :



### TLB<sub>MtE</sub> 3 Pile

On considère la pile suivante



avec  $c = 0,18 \text{ mol/L}$  et  $c' = 0,30 \text{ mol/L}$ .

1. Quelle est la polarité de la pile, et quelle est sa fém ?
2. Quelle est l'équation-bilan correspondant à son fonctionnement ? Calculer sa constante d'équilibre

$$E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^{\circ}_{Ag^+/Ag} = 0,80 \text{ V}$$

### TLB<sub>MtE</sub> 4 Couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$

Calculer le potentiel d'une solution de  $pH = 2$  dans laquelle les concentrations sont  $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en les ions dichromate  $Cr_2O_7^{2-}$  et  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en les ions chrome  $Cr^{3+}$ . On donne le potentiel standard du couple  $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$  :  $1,33 \text{ V}$ .

## Exercices

**Ex 1** Influence du pH

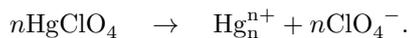
On considère le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .

- Calculer le potentiel standard de ce couple sachant que
  - $E_2^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2(s)) = 1,70 \text{ V}$ ,
  - $E_1^\circ(\text{MnO}_2(s)/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$ .
- Le potentiel apparent est le terme dans l'expression de Nernst qui regroupe le potentiel standard et un terme dépendant du pH.
  - Donner l'expression du potentiel standard apparent  $E_3^{\circ'}$  pour le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .
  - Comment varie le pouvoir oxydant des ions permanganate en fonction du pH ?

**Ex 2** Pile de concentration

Une pile de concentration est une pile dans laquelle les deux demi-piles sont constituées des mêmes couples mais avec des concentrations différentes en espèces dissoutes.

- La demi-pile A contient du mercure liquide au contact d'une solution acide (pour éviter l'hydrolyse des ions mercure (I)) de perchlorate de mercure (I) de concentration  $c_1 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  en ions perchlorate  $\text{ClO}_4^-$  provenant de



- La demi-pile B contient du mercure liquide au contact d'une solution acide (pour éviter l'hydrolyse des ions mercure (I)) de perchlorate de mercure (I) de concentration  $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  en ions perchlorate  $\text{ClO}_4^-$ .

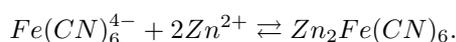
Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin supposé ne pas introduire de différence de potentiel entre les demi-piles. A  $25^\circ\text{C}$ , on mesure la fém de la pile  $e = E_B - E_A = 18,2 \cdot 10^{-3} \text{ V}$ .

- Déterminer  $n$  ( $n$  est un entier).
- On donne à  $25^\circ\text{C}$  :  $E_1^\circ(\text{Hg}_n^{n+}/\text{Hg}) = 0,798 \text{ V}$  et  $E_2^\circ(\text{Hg}^{n+}/\text{Hg}_n^{n+}) = 0,91 \text{ V}$ . Calculer  $E_3^\circ(\text{Hg}^{n+}/\text{Hg})$ .
- En solution les ions  $\text{Hg}^{n+}$  réagissent avec le mercure liquide Hg pour donner des ions  $\text{Hg}_n^{n+}$ . Calculer la constante d'équilibre à  $25^\circ\text{C}$ .

**Ex 3** Déplacement par précipitation

On donne le potentiel standard du couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$   $E_1^\circ = 0,35 \text{ V}$  et celui du couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$  :  $E_2^\circ = 0,62 \text{ V}$ .

- Les ions hexacyanoferrate (III)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  peuvent-ils oxyder les ions iode  $\text{I}^-$  ?
- Lorsqu'on introduit du chlorure de zinc  $\text{ZnCl}_2$  dans la solution, il se forme le précipité  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  selon l'équation



Le produit de solubilité du précipité vérifie l'équation  $pK_s = 15,4$ .

- Calculer le potentiel standard du nouveau couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  noté  $E_3^\circ$ .
- L'oxydation est-elle maintenant possible ? Ecrire l'équation de la réaction observée ?
- Comment le visualiser expérimentalement ?

**Ex 4** Contrôle d'alcoolémie

Peu après avoir consommé, l'alcool (éthanol de formule  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) passe dans le sang au niveau de l'intestin grêle. Ensuite, des échanges gazeux s'effectuent dans les alvéoles pulmonaires : le sang se charge en dioxygène et se libère du dioxyde de carbone ainsi que d'une partie de l'alcool. Ces vapeurs sont expirées dans l'air avec une concentration en alcool 2100 fois inférieure à celle du sang.

Les alcootests jetables sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1 L et d'un tube en verre contenant des cristaux jaunes de dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool.

- Ecrire l'équation responsable du changement de couleur.
- Quelle est l'espèce oxydée, quelle est l'espèce réduite ?
- Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter.
  - Déterminer la quantité de matière d'alcool expirée par litre d'air dans l'hypothèse d'une alcoolémie de  $0,50 \text{ g}$  d'alcool par litre de sang.
  - En déduire la masse de dichromate de potassium devant être placée avant le trait de jauge afin que celui-ci indique le seuil limite des  $0,50 \text{ g}$  d'alcool par litre de sang.

Données :

- \*  $E_1^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ ,
- \*  $E_2^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,19 \text{ V}$
- \*  $M_C = 12,0 \text{ g/mol}$
- \*  $M_H = 1,0 \text{ g/mol}$
- \*  $M_K = 39,1 \text{ g/mol}$
- \*  $M_{Cr} = 52,0 \text{ g/mol}$

**Ex 5** Titration des ions ferreux

On souhaite effectuer le dosage du chlorure de fer (II) par le dichromate de potassium.

On donne à 25 °C et à  $pH = 0$  :

- ◇  $E_1^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ ,
- ◇  $E_2^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41 \text{ V}$ ,
- ◇  $E_3^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ ,
- ◇  $E_4^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ ,

**Partie n°1:** Réaction de titrage

1. Quels sont les couples rédox qui interviennent lors de cette réaction d'oxydoréduction, les réactifs étant le sulfate ferreux et le dichromate de potassium ?
2. Ecrire les demi-équations électroniques correspondant à chaque couple rédox.
3. En déduire l'équation de la réaction de titrage rédox et calculer sa constante d'équilibre. Conclure.

**Partie n°2:** Titration potentiométrique

On prend 10 mL d'une solution de chlorure de fer (II) de concentration  $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$  en milieu acide (acide sulfurique) et on ajoute 90 mL d'eau. On verse ensuite un volume  $V$  d'une solution de dichromate de potassium de concentration  $c$  contenue dans une burette. On mesure la fem  $e$  entre une électrode de platine plongeant dans la solution et une électrode au calomel saturée. On en déduit le potentiel  $E$  de l'électrode de platine.

4. Faire un schéma du montage.
5. Soit  $V_{\text{eq}} = 10 \text{ mL}$  le volume  $V$  versé à l'équivalence. Calculer  $c$ .
6. Quelles sont les valeurs du potentiel  $E$  de l'électrode de platine pour  $V = 0, 3, 5, 7, 10, 15, 20 \text{ mL}$ . On tiendra compte de la dilution.
7. Donner l'allure de la courbe  $E = f(V)$ .

**Ex 6** Titration

On place  $V_0 = 10 \text{ mL}$  d'une solution de sulfate de fer(II) ( $\text{Fe}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$ ) de concentration  $C_0$  à déterminer dans un bécher. On y plonge une électrode de platine et une électrode au calomel saturé reliées à un voltmètre. Dans la burette, on introduit une solution de sulfate cérique ( $\text{Ce}^{4+}, 2\text{SO}_4^{2-}$ ) de concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

1. Comment mesure-t-on le potentiel  $E$  de la solution ?
2. Comment justifier l'utilisation de cette réaction pour un titrage ?
3. On détermine  $V_{\text{eq}} = 7,3 \text{ mL}$ . Déterminer la concentration  $C_0$ .
4. Donner les expressions du potentiel avant et après l'équivalence en fonction des potentiels standard et de  $C, C_0$  et  $V$  où  $V$  est le volume de solution titrante versé.
5. Quelle est la valeur du potentiel de l'électrode de platine à la demi-équivalence ? Commenter.

- ★  $E_1^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ .
- ★  $E_2^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,74 \text{ V}$ .

**Données**

- ◇  $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\circ = -0,403 \text{ V}$
- ◇  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ = -0,44 \text{ V}$
- ◇  $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = 1,36 \text{ V}$
- ◇  $E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2}^\circ = 1,63 \text{ V}$
- ◇  $E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^\circ = -0,29 \text{ V}$
- ◇  $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\circ = -0,25 \text{ V}$

**Exercices pour s'entraîner et/ou pour aller plus loin****Ex 7** Accumulateur Lithium métal

On étudie l'accumulateur lithium-oxyde de manganèse qui représente environ 80 % du marché des batteries au lithium. La première électrode est en dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$ , la deuxième en lithium  $\text{Li}$ . Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions  $\text{Li}^+$ .

- ◇ Masse molaire du lithium :  $M = 5,9 \text{ g/mol}$ .
- ◇ Potentiels standard :  $E_1^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}(s)) = -3,03 \text{ V}$  et  $E_2^\circ(\text{MnO}_2/\text{LiMnO}_2(s)) = 0,65 \text{ V}$ .

1. Donner la configuration électronique du lithium. Indiquer

sa position dans la tableau périodique. Pourquoi choisir un électrolyte plutôt que de l'eau ?

2. Ecrire les réactions aux électrodes lorsque l'accumulateur fonctionne en générateur, ainsi que la réaction globale de fonctionnement.
3. La pile contient-elle un pont salin, ou équivalent ? Pourquoi ?
4. Déterminer la force électromotrice de la pile.
5. Déterminer la capacité  $C$  de la pile en  $\text{A} \cdot \text{h}$  pour une masse initiale de 2 g de lithium.