

Oxydoréduction

SAVOIR-FAIRE

Savoir-faire 1 - Calculer le nombre d'oxydation d'un élément dans un composé

- La somme des nombres d'oxydation des éléments constitutifs d'une espèce chimique est égale à la charge de cette espèce. Pour Fe^{3+} , le nombre d'oxydation du fer est donc de +III.
- Par le même argument, le nombre d'oxydation du cuivre dans le cuivre (II) est de +II.
- De même encore, le nombre d'oxydation du fer (élément) dans le fer solide (espèce chimique) est de 0.
- La molécule considérée présente une liaison double entre les atomes d'oxygène. Nous devons donc dresser la structure de Lewis d'une molécule de dioxygène :



Chaque oxygène récupère deux électrons en tout. Il se trouve ainsi entouré fictivement de 6 électrons, soit sa configuration de valence. Son nombre d'oxydation est donc de 0.

- Dans la structure de Lewis de l'ion permanganate, l'atome de manganèse est central, il n'y a donc pas d'exceptions pour les atomes d'oxygène. On peut ainsi considérer que le nombre d'oxydation de l'oxygène est de -II.

La somme des nombres d'oxydation des éléments constitutifs du permanganate étant égale à -1, on obtient :

$$4n.o.(O) + n.o.(Mn) = -1$$

D'où, un nombre d'oxydation de +VII pour le manganèse.

- L'atome d'azote est central dans la configuration de Lewis de la molécule d'ammoniac. On peut donc en déduire que le nombre d'oxydation de l'élément hydrogène est de +I. On obtient alors :

$$3n.o.(H) + n.o.(N) = 0$$

D'où un nombre d'oxydation de +III pour l'élément azote.

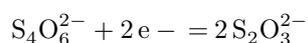
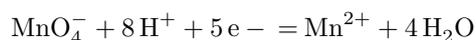
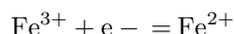
- L'oxygène ayant un nombre d'oxydation de -II dans l'oxyde de fer, on en déduit :

$$4n.o.(O) + 3n.o.(Fe) = 0$$

D'où, un nombre d'oxydation de l'élément fer de +8/3 ou +VIII/III.

Attention, les nombres d'oxydation demi-entiers ne sont pas tout à fait rigoureux. En réalité, chaque noyau de fer correspond à un nombre d'oxydation différent, on fait simplement une moyenne qui n'est pas très rigoureuse. Ici, je vous donne cette question à titre d'exemple mais dans la plupart des cas, vous n'aurez qu'à gérer des entiers et les méthodes vues en cours sont celles que vous avez à utiliser dans le cadre du programme.

Savoir-faire 2 - Écrire la demi-équation associée à un couple redox



Savoir-faire 3 - Écrire la formule de Nernst associée à un couple

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \underbrace{\frac{0,06}{5}}_{0,012} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

$$E(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \right) = E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) + \underbrace{\frac{0,06}{2}}_{0,03} \log \left(\frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \right)$$

Savoir-faire 4 - Écrire l'équation-bilan associée à une transformation d'oxydoréduction

1/ L'acide hypochloreux forme un couple avec le dichlore dont la demi-équation est :



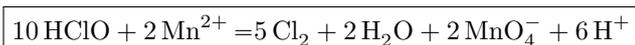
On sait que la demi-équation du couple associé à l'ion manganèse est :



La combinaison linéaire 5(1)-2(2) permet d'éliminer les électrons de l'équation et donne :



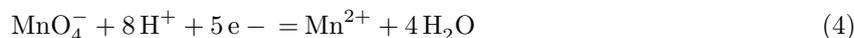
Soit



2/ L'ion ferrique forme un couple avec l'ion ferreux dont la demi-équation est :



On sait que la demi-équation du couple associé à l'ion manganèse est :



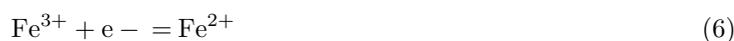
La combinaison linéaire 5(3)-(4) permet d'éliminer les électrons de l'équation et donne :



3/ L'ion chlorure forme un couple avec le dichlore dont la demi-équation est :



L'ion ferreux est le réducteur du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ on a ainsi la demi-équation suivante :



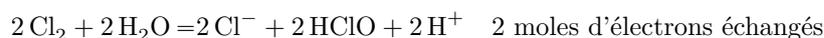
L'équation-bilan est donc :



4/ Le dichlore intervient comme oxydant ET réducteur, il se dismute, donc on utilise les deux demi-équations suivantes :



D'où l'équation-bilan :



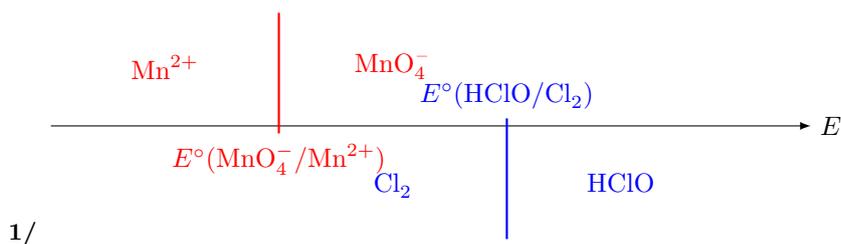
Soit :



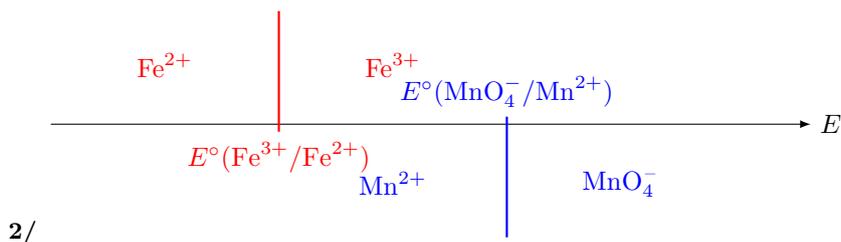
On essaie de minimiser les coefficients stoechiométriques. Ainsi, on ramène le plus possible les coefficients à 1. Il faut donc faire attention ici car les demi-équations mettent en jeu 2 moles électrons mais la réaction finale ne met en jeu qu'une mole d'électron...

Savoir-faire 5 - Prévoir qualitativement l'évolution d'un système chimique en utilisant un diagramme de prédominance

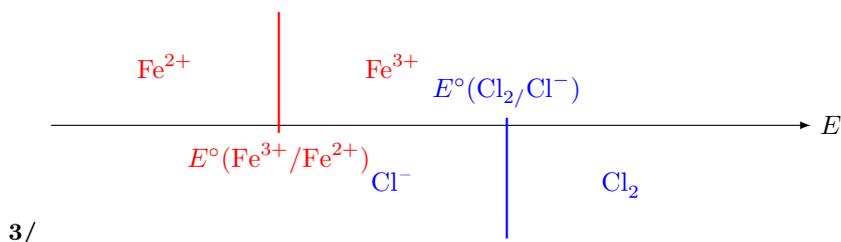
Pour traiter ce SF, il faut tracer des diagrammes de prédominance pour prévoir le comportement des espèces considérées en utilisant les données de potentiels standard.



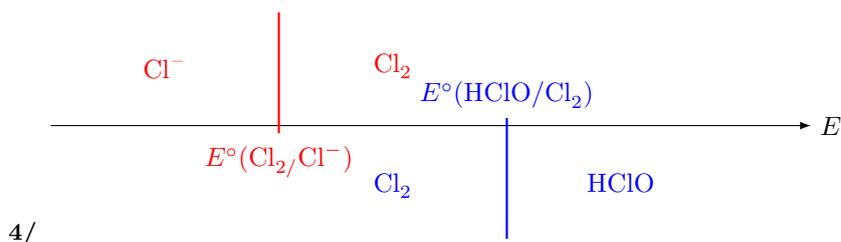
L'acide hypochloreux et l'ion manganèse n'ont pas de zone commune de prédominance. Ce sont donc des espèces chimiques **incompatibles**, le système va donc évoluer dans le sens direct. La différence de potentiels standard est inférieure à 0,2 V, la transformation n'est pas nécessairement totale.



L'ion manganèse et l'ion ferrique ont une zone commune de prédominance. Le système va donc préférentiellement évoluer dans le sens indirect. La différence de potentiels standard est largement supérieure à 0,2 V, la transformation peut être raisonnablement considérée comme quasi-nulle.



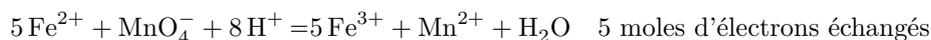
L'ion ferreux et le dichlore sont deux espèces **incompatibles** car elles n'ont pas de zone de prédominance commune. Le système évolue donc dans le sens direct et la transformation peut être considérée comme totale au vu de la différence de potentiels standard.



Le dichlore est stable en solution aqueuse, en effet, en tant qu'oxydant et en tant que réducteur il possède des zones de prédominance communes. La transformation considérée est donc favorisée dans le sens inverse. C'est d'ailleurs le sens de la médiamutation du dichlore, réaction qualifiée de manière très peu féministe de « réaction des ménagères » car elle symbolise l'action d'un acide sur les ions hypochlorites.

Savoir-faire 6 - Établir l'expression de la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

Cette réaction correspond à la réaction inverse de la réaction 2/ du SF4, soit :



La constante d'équilibre de cette réaction est la suivante :

$$K^\circ = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

Les formules de Nernst ont été établies au SF 3 :

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + 0,012 \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

Les deux couples partageant la même solution, dont le potentiel est unique, leurs potentiels d'oxydoréduction sont les mêmes à l'équilibre. Ainsi :

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$$

Soit :

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + 0,012 \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

On peut ainsi isoler les potentiels standard d'un côté de l'équation :

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 0,012 \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) - 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

Multiplions cette équation par 5 et divisons par 0,06 :

$$\frac{5}{0,06} (E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})) = \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) + 5 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

En utilisant les propriétés du logarithme, on obtient :

$$\frac{5}{0,06} (E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})) = \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5} \right)$$

On reconnaît ainsi :

$$K^\circ = 10^{\frac{E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}{0,012}}$$

L'application numérique donne ainsi : $K^\circ = 6,8 \cdot 10^{60}$.

La réaction est totale, comme prévu dans le SF 5.

On notera de plus qu'on retrouve l'expression $K^\circ = 10^{\frac{n}{0,06}(E_1^\circ - E_2^\circ)}$ pour se rassurer ! ouf...