

## RÉACTIONS RÉDOX ET DIAGRAMMES E-PH

### Tester les bases

#### Exercice REDOX1.1 : réaction rédox

##### ✍ Méthode :

⇒ Pour **écrire une équation rédox**, il faut :

- Commencer par regarder les données afin de connaître les deux membres des deux **couples rédox** mis en jeu.
- **Équilibrer** les deux **demi-équations** rédox.
- Trouver la **bonne combinaison linéaire** entre ces deux demi-équations rédox afin d'**éliminer tous les électrons** dans l'équation bilan.
- Écrire la réaction issue de cette combinaison linéaire. **Vérifier qu'elle est équilibrée** en éléments et en charges.

⇒ Pour **calculer la constante thermodynamique** d'équilibre de cette réaction, il faut :

- Représenter ces couples sur un axe gradué en **potentiel rédox standard**  $E^\circ$ .
- Entourer les réactifs présents dans la solution.
- Relier ces deux réactifs : de l'oxydant vers le réducteurs, donnant un réduction et un oxydant.
- Deux cas possibles :

\* Si le  $\gamma$  formé est « à l'endroit », la constante thermodynamique d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ = 10^{\frac{n}{0,06} |\Delta E^\circ|}$$

\* Si le  $\gamma$  formé est « à l'envers », la constante thermodynamique d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ = 10^{-\frac{n}{0,06} |\Delta E^\circ|}$$

1.  $3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})} + 2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + 16\text{H}^+_{(\text{aq})} = 3\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + 4\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 11\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$   
 $K^\circ = 10^{258}$
2.  $\text{I}^-_{3(\text{aq})} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} = 3\text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}$   $K^\circ = 10^{15,3}$
3.  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})} = \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}$   $K^\circ = 10^{11,2}$
4.  $3\text{ClO}^-_{3(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} = \text{HClO}_{(\text{aq})} + 2\text{ClO}^-_{4(\text{aq})}$   $K^\circ = 10^{16}$

#### Exercice REDOX1.2 : calcul de nombre d'oxydation

✍ Méthode : La **détermination** du **nombre d'oxydation** (no) d'un élément autre que O ou H nécessite de résoudre l'équation suivante :

$$\sum_i \text{no}_i = \text{charge formelle totale de l'édifice}$$

- Établir le schéma de LEWIS de l'entité chimique.
- Pour chacune des **liaisons covalentes** de l'entité, **attribuer le ou les doublet(s) liant(s) à l'atome le plus électronégatif**.
- La **charge** alors attribuée à chaque élément correspond à son **nombre d'oxydation**.

Quelques cas particuliers :

- Le nombre d'oxydation d'un élément au sein d'un corps simple neutre est nul (*Exemple* :  $\text{no}(\text{Pb})_{\text{Pb}_{(\text{s})}} = 0$ ).
- Le nombre d'oxydation d'un élément au sein d'un ion monoatomique est égal à sa charge (*Exemple* :  $\text{no}(\text{Pb})_{\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}} = +\text{II}$ ).

1.  $\text{no}(\text{Pb})_{\text{Pb}_{(\text{s})}} = 0$  (corps simple neutre).
2.  $\text{no}(\text{Pb})_{\text{PbO}_{(\text{s})}} + \underbrace{\text{no}(\text{O})_{\text{PbO}_{(\text{s})}}}_{=-2} = 0$  donc  $\text{no}(\text{Pb})_{\text{PbO}_{(\text{s})}} = +\text{II}$ .
3.  $\text{no}(\text{Pb})_{\text{PbO}_2_{(\text{s})}} + 2 \times \underbrace{\text{no}(\text{O})_{\text{PbO}_2_{(\text{s})}}}_{=-2} = 0$  donc  $\text{no}(\text{Pb})_{\text{PbO}_2_{(\text{s})}} = +\text{IV}$ .
4.  $3 \times \text{no}(\text{Pb})_{\text{Pb}_3\text{O}_4_{(\text{s})}} + 4 \times \underbrace{\text{no}(\text{O})_{\text{Pb}_3\text{O}_4_{(\text{s})}}}_{=-2} = 0$  donc  $\text{no}(\text{Pb})_{\text{Pb}_3\text{O}_4_{(\text{s})}} = +\frac{8}{3}$ .
5.  $\text{no}(\text{Pb})_{\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}} = +\text{II}$  (ion monoatomique).
6.  $\text{no}(\text{Pb})_{\text{HPbO}_2^-_{(\text{aq})}} + 2 \times \underbrace{\text{no}(\text{O})_{\text{HPbO}_2^-_{(\text{aq})}}}_{=-2} + \underbrace{\text{no}(\text{H})_{\text{HPbO}_2^-_{(\text{aq})}}}_{=+1} = -1$  donc  $\text{no}(\text{Pb})_{\text{HPbO}_2^-_{(\text{aq})}} = +\text{II}$ .

$$7. \text{no(Pb)}_{\text{PbO}_3^{2-}} + 3 \times \underbrace{\text{no(O)}_{\text{PbO}_3^{2-}}}_{=-2} = -2 \text{ donc } \text{no(Pb)}_{\text{PbO}_3^{2-}} = +\text{IV}.$$

### Exercice REDOX1.3 : relation de NERNST

#### ✍ Méthode :

Pour écrire le potentiel de Nernst d'un système, il faut :

- **Écrire** et **ajuster** la **demi-équation rédox** du couple considéré. Préciser en particulier les **états physiques** de chaque espèce physicochimique.
- Appliquer la relation de NERNST :

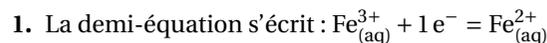
$$E = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT \ln(10)}{n \cdot \mathcal{F}} \log(Q_{r,\text{ox}})$$

avec  $Q_{r,\text{ox}}$  le quotient réactionnel de la demi-équation **dans le sens de l'oxydation** :  $\text{Red} \longrightarrow \text{Ox} + n\text{e}^-$ . Lorsque la température vaut  $T = 298 \text{ K} = 25^{\circ}\text{C}$ , la relation de NERNST se simplifie :

$$E(25^{\circ}\text{C}) = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log(Q_{r,\text{ox}})$$

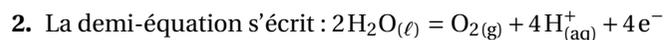
car  $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) \approx 0,06 \text{ V}$  à 298 K.

**Attention** : il ne faut **jamais** se lancer dans l'écriture de la **relation de Nernst sans avoir écrit la demi-équation** rédox auparavant.



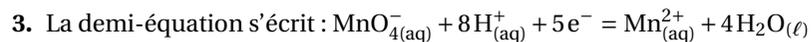
Le potentiel de NERNST de cette équation s'écrit donc :

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



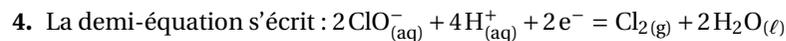
Le potentiel de NERNST de cette équation s'écrit donc :

$$E = E_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}}^{\circ} + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{p^{\circ} (c^{\circ})^4}\right)$$



Le potentiel de NERNST de cette équation s'écrit donc :

$$E = E_{\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{-}/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,06}{5} \log\left(\frac{[\text{MnO}_4^{-}] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}] (c^{\circ})^8}\right)$$



Le potentiel de NERNST de cette équation s'écrit donc :

$$E = E_{\text{ClO}^{-}/\text{Cl}_2}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{p^{\circ} [\text{ClO}^{-}]^2 [\text{H}^+]^4}{p_{\text{Cl}_2} (c^{\circ})^6}\right)$$