

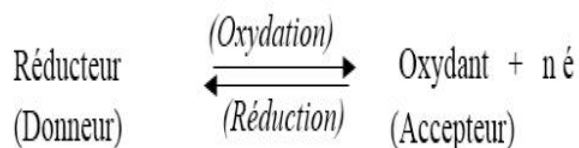
CHAPITRE II OXYDO-REDUCTION

Les réactions d'oxydoréduction sont à la base de la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. Elles sont exploitées dans les diverses batteries (Nickel-Cadmium, Nickel-Metal Hybride, piles à hydrogène) que l'on utilise quotidiennement pour les téléphones portables, lecteurs MP3 etc...,

I – REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

1- 1 Introduction

Les réactions d'oxydoréduction sont des réactions d'échange d'électrons faisant intervenir des accepteurs et des donneurs de cette particule : les oxydants ont le pouvoir de fixer des électrons, les réducteurs peuvent en céder. La réaction qui définit la relation entre un réducteur et un oxydant est :



La plupart des réactions d'oxydoréduction ne nécessitent pas la présence de dioxygène. Par exemple, dans la réaction $2\text{Na}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)} = 2\text{NaCl}_{(s)}$, un métal (qui a tendance à perdre un électron) réagit avec un non métal (qui a tendance à gagner un électron).

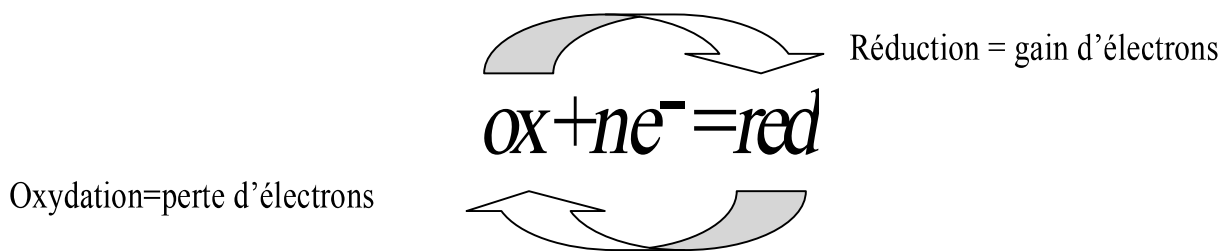
L'élément métallique (le sodium) cède un électron au non métal (le dichlore). Par définition, une **oxydation** est une perte d'électrons et une **réduction** est un gain d'électrons.

1- 2 Couple oxydant - réducteur

Nous allons donner la définition d'un oxydant et la définition d'un réducteur.

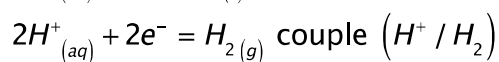
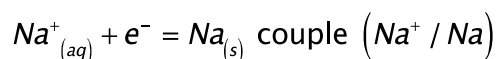
- Un **réducteur** est une espèce atomique, ionique ou moléculaire susceptible de **céder** un ou plusieurs électrons.
- Un **oxydant** est une espèce atomique, ionique ou moléculaire susceptible de **gagner** un ou plusieurs électrons.

On peut retenir cette définition en écrivant de façon symbolique une demi-équation d'oxydoréduction (ou rédox) de la façon suivante :



A chaque oxydant correspond un réducteur, on a un **couple oxydant - réducteur** (on retrouve l'analogie déjà mentionnée avec les autres équilibres, couple accepteur/donneur).

Exemple :



1-3 L'état d'oxydation, le nombre d'oxydation

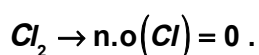
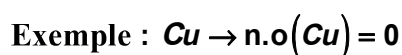
a) Règle d'attribution

Dans une réaction d'oxydoréduction entre un métal et un non métal, il est facile de « suivre » le transfert d'électrons entre le réducteur et l'oxydant. Cela est plus difficile lorsque la réaction met en jeu deux non métaux. Pour « suivre » le transfert d'électrons, les chimistes ont construit un outil commode qui fait appel **au nombre (ou degré) d'oxydation**. Ce dernier permet de savoir si un élément chimique peut être réduit (il a gagné un ou des électrons) ou oxydé (il a perdu ou gagné un électron) qu'il soit seul ou engagé dans un édifice moléculaire ou ionique.

Nous allons donc attribuer à chaque élément chimique un nombre d'oxydation en suivant les règles suivantes:

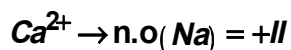
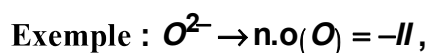
Règle 1:

Le nombre d'oxydation d'un élément dans un corps pur simple atomique ou moléculaire est égal à 0.



Règle 2:

Le nombre d'oxydation d'un élément dans un ion monoatomique est égal à la charge de cet ion.

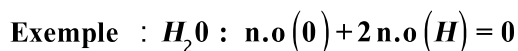


. On note en général en lettres romaines les n.o.

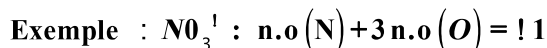
Règle 3:

La somme de tous les n.o des éléments dans :

→ une molécule neutre est égal à 0.



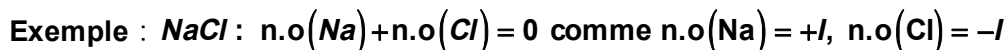
→ un ion est égal à la charge de cet ion.



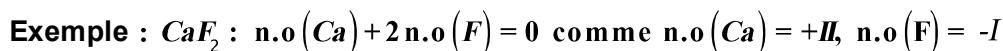
Règle 4:

Dans des composés, les éléments métalliques ont des n.o positifs :

→ les éléments du groupe 1A (alcalins) ont toujours un n.o de +I.



→ les éléments du groupe 2A (alcalino-terreux) ont toujours un n.o de +II.



Règle 5:

Dans des composés, les éléments non métalliques suivants ont les n.o indiqués dans le tableau suivant:

Non métal	Nombre d'oxydation	Exemple
Fluore	-I	$Mg\boxed{F}_2$
Hydrogène	+I	\boxed{H}_2O
Oxygène	-II	$C\boxed{O}_2$
Groupe 7A	-I	$C\boxed{Cl}_4$
Groupe 6A	-II	$H_2\boxed{S}$
Groupe 5A	-III	$\boxed{N}H_3$

Ces résultats peuvent s'expliquer en étudiant la structure de Lewis des molécules et à partir de l'électronégativité des éléments. Il faut noter des exceptions : pour l'élément oxygène, dans le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée), H_2O_2

$n.o(O) = -I$, pour l'élément hydrogène, dans les hydrures métalliques tels que LiH et NaH ,

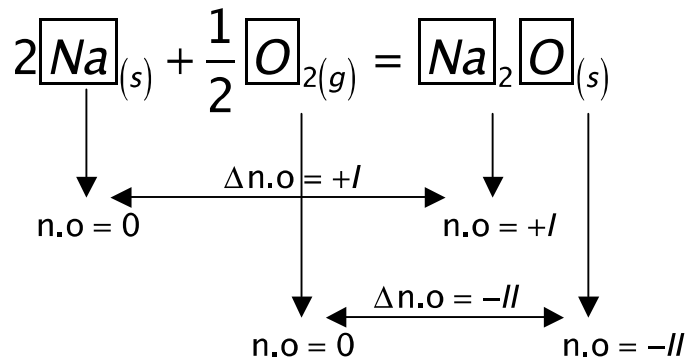
$n.o(H) = -I$.

Quand on cherche à déterminer le n.o d'un élément, il faut retenir les points suivants :

- Le n.o d'un élément dépend des autres éléments présents dans le composé à l'exception des alcalins et alcalino-terreux dont les n.o sont toujours les mêmes.
- La règle 3 est toujours vérifiée.
- Quand on veut déterminer le n.o d'un élément qui n'est pas couvert par les règles 4 et 5 (comme le carbone), il faut utiliser la règle 3.

b) Utilisation du nombre d'oxydation

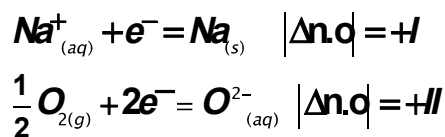
Regardons la combustion du sodium métallique dans le dioxygène de l'air.



$\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$ est un solide ionique ($2\text{Na}^+ + \text{O}^{2-}$). Le sodium a cédé un électron à l'oxygène, il s'est oxydé et on constate que son **n.o** a augmenté. L'oxygène a gagné des électrons, il s'est réduit et on constate que son **n.o** a diminué. On retiendra donc la règle générale suivante :

- Lorsqu'un élément est **oxydé**, son nombre d'oxydation **augmente**.
- Lorsqu'un élément est **réduit**, son nombre d'oxydation **diminue**.

La réaction d'oxydoréduction étudiée met en jeu les deux demi-équations suivantes :

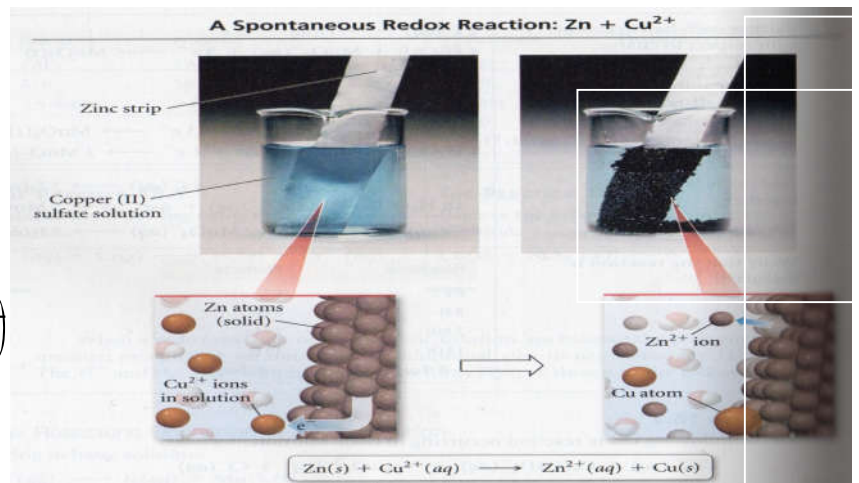
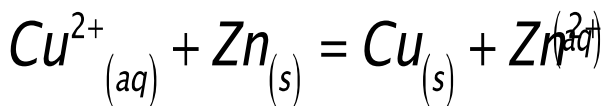
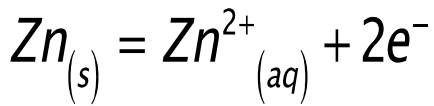
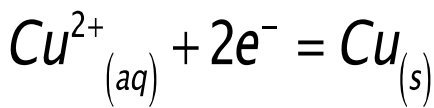


On constate, que pour chaque élément, $|\Delta \text{n.o}|$ correspond au nombre d'électrons échangés dans chaque demi-équation, ce qui est aussi très général. On remarque aussi que $2 \times \Delta \text{n.o}(\text{Na}) + \Delta \text{n.o}(\text{O}) = 0$.

1-4 Réaction d'oxydoréduction par transfert d'électrons entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple

Dans la figure ci - dessous, une plaque de zinc métallique est plongée dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) $CuSO_{4(aq)}$ de couleur bleutée. Au bout d'un certain temps, on observe un dépôt de cuivre solide sur la plaque de zinc et la solution se décolore. De plus si on verse de la soude dans la solution, on observe un précipité blanc d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_{2(s)}$.

Il s'est déroulé une réaction d'oxydoréduction en solution aqueuse. Il y a eu transfert d'électrons entre le zinc solide et l'ion cuivre (II), on peut écrire :



Le cuivre a été réduit, son **n.o** a diminué. Le zinc a été oxydé, son **n.o** a augmenté. La réaction est spontanée .

I.5 Détermination des coefficients des réactions d'oxydoréduction.

-Equilibre des réactions d'oxydoréduction :

a). Méthode des états d'oxydation

-a). Méthode des états d'oxydation

- Assigner les états d'oxydation de tous les atomes,
- Trouver quel atome est oxydé et déterminer l'augmentation de son état d'oxydation,
- Trouver quel atome est réduit et déterminer la diminution de son état d'oxydation,
- Choisir les coefficients des espèces contenant les atomes qui changent de nombre d'oxydation, de façon à ce que l'augmentation totale des nombres d'oxydation égale la diminution totale des nombres d'oxydation,
- Equilibrer le reste de l'équation par inspection

b) Méthode de la demi-réaction

- * Ecrire les équations des demi-réactions d'oxydation et de réduction
- * Pour chaque demi-réaction :
 - * Equilibrer tous les éléments sauf H et O
 - * Equilibrer les oxygènes avec H₂O
 - * Equilibrer les hydrogènes avec H⁺ (ou OH⁻)
 - * Equilibrer les charges avec l'ajouts des électrons
- * Si nécessaire, multiplier une des demi-réactions par le nombre nécessaire pour que les électrons impliqués dans chaque demi-réaction soient égaux.
- * Additionner les demi-réactions et éliminer les espèces identiques
- * Vérifier que la balance des éléments et charges est respectée.

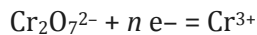
Le choix du milieu acide ou basique est très souvent lié à des contraintes expérimentales, certains hydroxydes en effet précipitent

Exemples de réaction d'oxydoréduction.

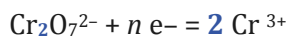
Deux méthodes peuvent être envisagées pour écrire la demi-équation d'oxydoréduction du couple Cr₂O₇²⁻ / Cr³⁺.

■ En utilisant les nombres d'oxydation

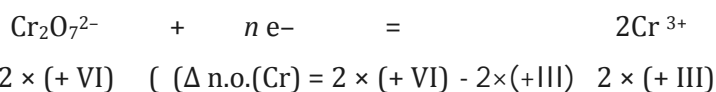
- Écrire la demi-équation électronique Ox + n e⁻ = Red:



- Assurer la conservation des éléments autres que H et O:



- Calculer la variation du nombre d'oxydation de l'élément mis en jeu:



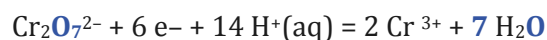
- En déduire le nombre d'électrons mis en jeu par n (e⁻) = | $\Delta \text{n.o.}$ | = **+ VI** :



- Assurer la conservation de la charge avec des protons hydratés :

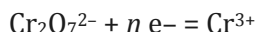


- Assurer la conservation de l'élément hydrogène avec des molécules d'eau et vérifier qu'elle assure aussi la conservation de l'élément oxygène :



■ Sans utiliser les nombres d'oxydation

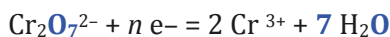
- Écrire la demi-équation électronique Ox + n e⁻ = Red :



- Assurer la conservation des éléments autres que H et O:



- Assurer la conservation de l'élément **oxygène** avec des molécules d'eau:



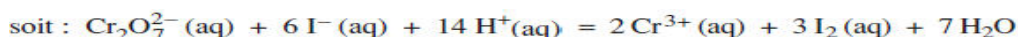
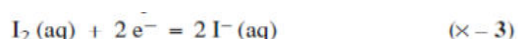
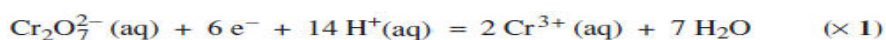
- Assurer la conservation de l'élément **hydrogène** avec des protons hydratés:



- Assurer la conservation de la charge avec les électrons :



Il est alors par exemple possible d'écrire l'équation de l'oxydation des ions iodure I⁻ par les ions dichromate Cr₂O₇²⁻, en milieu acide, en combinant les demi-équations électroniques de telle façon que les électrons n'apparaissent pas dans le bilan :



1.6 Couples oxydant/réducteur de l'eau

Dans la molécule d'eau, l'hydrogène a pour n.o. = (+I) et l'oxygène a pour n.o. = (-II) L'eau est une espèce amphotère rédox :

1.6.1 L'eau oxydante

La molécule d'eau se réduit ; H passe du n.o. = (+I) au n.o. = (0) Le couple mis en jeu est H₂O(l) / H₂(g)

En milieu acide, le couple rédox s'écrit : 2 H₃O⁺(aq) + 2 e⁻ = H₂(g) + 2 H₂O(l) ou encore plus simplement : 2 H⁺(aq) + 2 e⁻ = H₂(g)

En milieu basique, le couple rédox s'écrit : 2 H₂O(l) + 2 e⁻ = H₂(g) + 2 HO⁻(aq)

1.6.2 L'eau réducteur

La molécule d'eau s'oxyde ; l'oxygène passe du n.o. = (-II) au n.o. = (0) Le couple mis en jeu est O₂ / H₂O

En milieu acide, le couple rédox s'écrit : O₂(g) + 4 H₃O⁺(aq) + 4 e⁻ = 6 H₂O(l) ou encore plus simplement : O₂(g) + 4 H⁺(aq) + 4 e⁻ = 2 H₂O(l)

En milieu basique, le couple rédox s'écrit : O₂(g) + 2 H₂O(l) + 4 e⁻ = 4 HO⁻

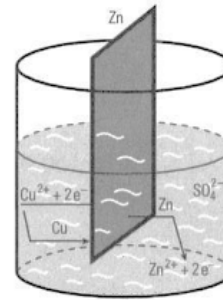
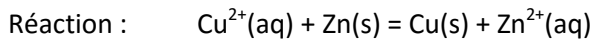
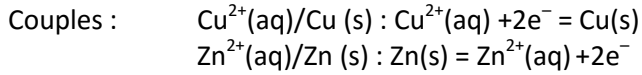
1.7 Les différents types de réactions rédox

1.7.1 Voie chimique

Il y a **contact direct des réactifs**, on ne voit pas le transfert d'électrons qui se fait de proche en proche. La réaction peut être **très rapide** (oxydation des alcalins dans l'eau) ou **très lente** (oxydation du fer par l'eau).

Exemple classique : Cu/Zn:

Une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre :



1.7.2 Voie électrochimique

Contact indirect des réactifs, le transfert d'électrons se fait grâce à un conducteur métallique et les électrons circulent donc à l'extérieur du milieu réactionnel. Un dispositif électrochimique, siège d'une réaction spontanée d'oxydo-réduction est appelé un **cellule électrochimique ou pile**

II Les cellules électrochimiques

II.1 Demi-cellule

Une **demi-cellule** est l'ensemble constitué par les deux espèces Ox et Red d'un couple rédox et d'un électrolyte en contact avec un conducteur électronique. Le conducteur peut être, ou non, une des espèces Ox ou Red du couple.

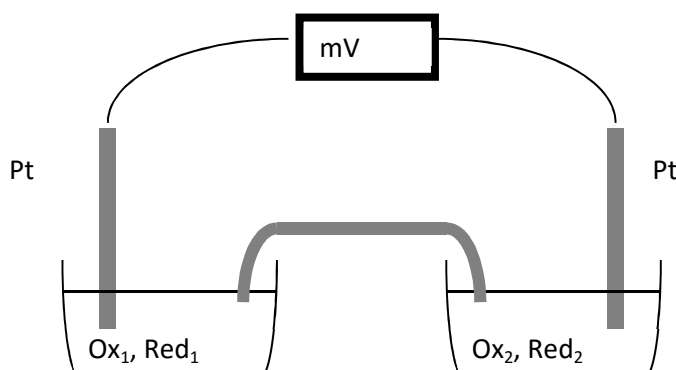
On parle également d'**électrode**.

Par définition :

- L'**anode** est le siège de l'oxydation,
- La **cathode** est le siège de la réduction

II.2 Cellule électrochimique

II.2.1 Présentation



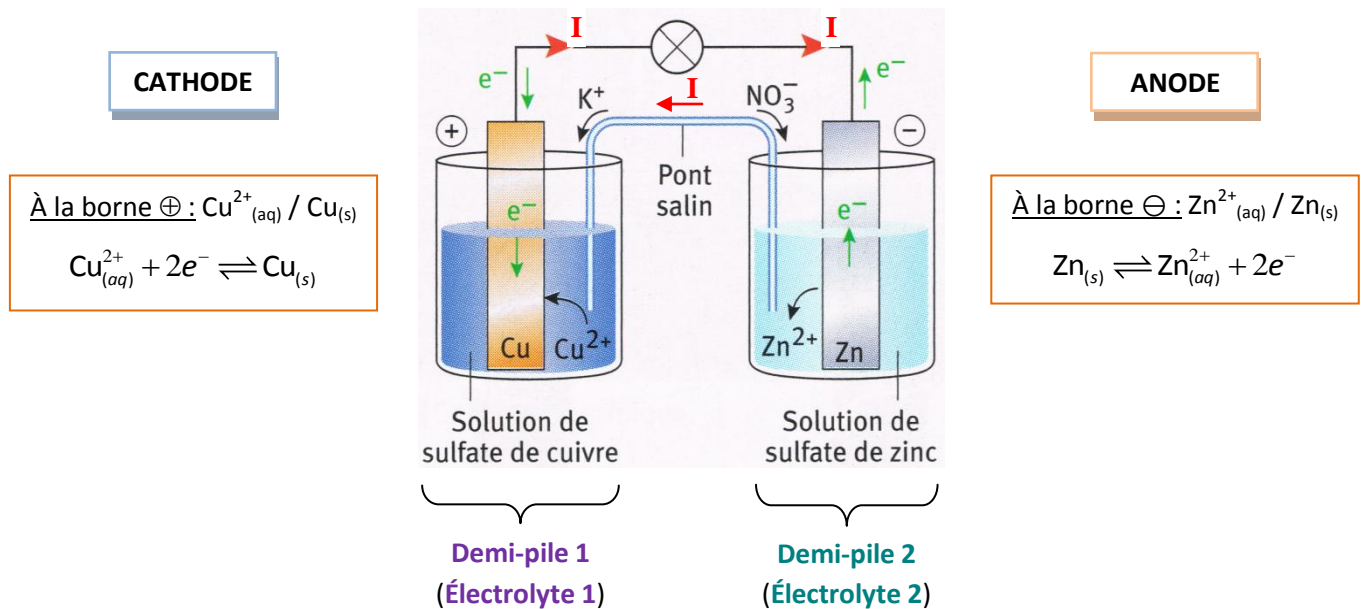
Une **cellule électrochimique** (ou « cellule galvanique ») est l'ensemble constitué par deux demi-cellules. On parlera :

- De « **pile** » si elle transforme une énergie chimique en énergie électrique (générateur électrique)
- d'**électrolyseur** (ou « cellule électrolytique ») dans le cas contraire (récepteur électrique).

Dans le cas où la réaction directe peut avoir lieu entre les différentes espèces, on sépare les demi-piles pour obliger les électrons à circuler par le circuit extérieur. On ajoute alors une séparation entre les demi-piles qui doit assurer la conduction du courant (c'est-à-dire l'égalité des potentiels des solutions en l'absence de courant) en assurant l'électroneutralité des électrolytes par échange d'ions. On parle de jonction électrolytique, ou de pont salin, où l'électrolyte est fixé dans un gel, paroi poreuse. Le pont salin se comporte comme une résistance.

Exemple : La pile Daniell

En 1836, John Frederic Daniell mit au point une pile à deux compartiments. Cette « pile Daniell » fut utilisée pendant plusieurs décennies et servit même de pile étalon de tension électrique car à 25°C, elle fournit toujours une tension stable de 1,1 V. Facile à étudier au laboratoire, elle n'est cependant plus utilisée de nos jours car l'électrolyte qu'elle contient est liquide.

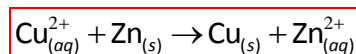


Borne ⊕ (REDUCTION)
Lame de cuivre trempant dans une solution de sulfate de cuivre (II) : $(\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)})$
Réaction à l'électrode :
$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$

Pont salin :
Gel de nitrate de potassium ou de nitrate d'ammonium

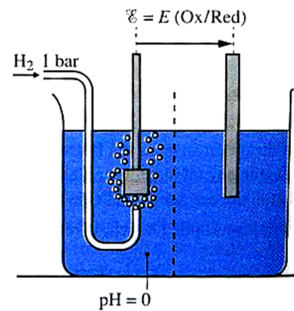
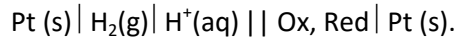
Borne ⊖ (OXYDATION)
Lame de zinc trempant dans une solution de sulfate de zinc (II) : $(\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)})$
Réaction à l'électrode :
$\text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

Réaction globale d'oxydoréduction :



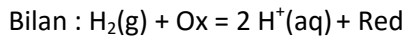
II.3 Définition du potentiel d'électrode

Le potentiel rédox d'un couple rédox (ou potentiel d'électrode) est égal à la ddp d'une cellule électrochimique dans laquelle l'électrode de gauche est l'E.S.H. et la demi-pile à étudier est à droite :



La réaction associée est :

- Oxydation pour le couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$: $\text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$
- Réduction pour le couple étudié : $\text{Ox} + \text{ne}^- = \text{Red}$



Le potentiel d'oxydo-réduction est un potentiel relatif à l'E.S.H. ; c'est une **grandeur algébrique**.

Par construction, à toute température, le potentiel de Nernst de l'E.S.H est égal à 0,000V car on mesure la différence de tension avec elle-même.

II.4 Relation de Nernst

On peut montrer que le potentiel d'électrode d'un couple rédox Ox/Red échangeant n électrons s'exprime par la relation suivante :

Le tout est appelé **relation de Nernst** :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^o + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(\text{Ox})^{V_{\text{Ox}}}}{a(\text{Red})^{V_{\text{Red}}}} \right)$$

Dans le cas d'un système à 298 K, le terme $\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(\text{Ox})^{V_{\text{Ox}}}}{a(\text{Red})^{V_{\text{Red}}}} \right)$ peut être exprimé sous la

$$\text{forme } \frac{RT}{nF} \ln 10 \times \log \left(\frac{a(\text{Ox})^{V_{\text{Ox}}}}{a(\text{Red})^{V_{\text{Red}}}} \right) = \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox})^{V_{\text{Ox}}}}{a(\text{Red})^{V_{\text{Red}}}} \right).$$

A 298 K, la relation de Nernst s'écrit :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^o + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox})^{V_{\text{Ox}}}}{a(\text{Red})^{V_{\text{Red}}}} \right)$$

4.4 Prédiction du sens d'évolution par comparaison des valeurs de E°

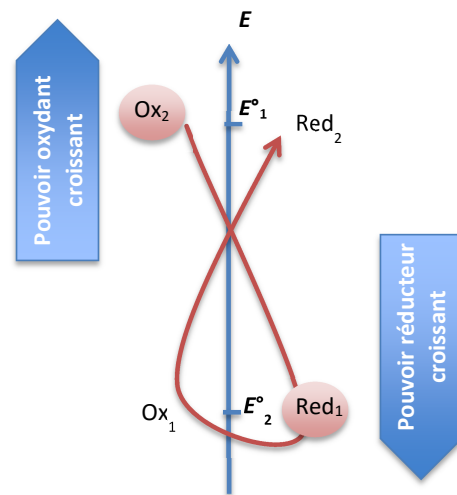
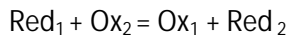
Nous venons de voir qu'en toute rigueur, il faut donc comparer les valeurs des potentiels de Nernst pour prédire le sens d'évolution d'une réaction. Il faudrait donc utiliser un axe vertical gradué en E pour classer les couples et déterminer qui est l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort.

Mais, parce que les valeurs de E° sont plus facilement accessibles (car tabulées) que celles de E (qu'il faut calculer avec les conditions spécifiques à chaque situation), nous allons voir que l'on peut, en première approximation et dans certains cas, se limiter à la comparaison des E° .

La RP est donc bien la réaction qui fait réagir l'oxydant avec le E° le plus élevé avec le réducteur avec le E° le plus faible.

La réaction spontanée qui se produit est entre l'oxydant du couple de E le plus élevé avec le couple de

réducteur de E le plus faible :



Exemples de potentiel standard

	Oxydant	Réducteur	E° (V)
<p>Oxydant de + en + fort</p> <p style="text-align: right;">Réducteur de + en + fort</p>	F_2 (g)	F^-	+2,87
	H_2O_2	H_2O	+1,77
	MnO_4^-	Mn^{2+}	+1,51
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}	+1,33
	O_2 (g)	H_2O	+1,23
	CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	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