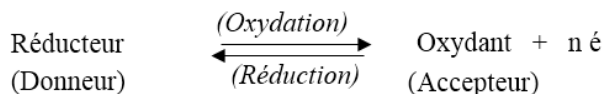


Equilibre Oxydoréduction

I. Réactions d'oxydoréduction

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 :



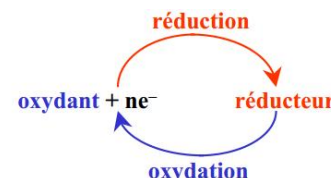
I.1. Notion d'oxydation et de réduction

* **Oxydation** : réaction au cours de laquelle une espèce chimique perd un ou plusieurs électrons. Cette espèce est appelé le réducteur. **Ex** : $\text{Cu}_{(s)} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}^-$

* **Réduction** : réaction au cours de laquelle une espèce chimique gagne un ou plusieurs électrons. Cette espèce est appelé l'oxydant. **Ex** : $\text{Ag}^+ + 1 \text{ e}^- \longrightarrow \text{Ag}_{(s)}$

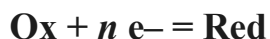
* **Un oxydant** est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

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



Dans ces réactions, le réducteur s'oxyde en gagnant des électrons, tandis que l'oxydant se réduit en perdant des électrons.

Ces deux dernières définitions sont complémentaires : à tout oxydant **Ox** correspond un réducteur **Red** selon le schéma formel, appelé demi-équation d'oxydoréduction ou demi-équation électronique :



Cette écriture traduit la possibilité de passage de *Ox* à *Red* et réciproquement par transfert d'électrons. Cette écriture est formelle puisque les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse.

A chaque oxydant correspond un réducteur, et inversement. Ils forment ensemble **un couple oxydo - réducteur** ou couple redox noté oxydant/réducteur. Il est traditionnellement noté sous la forme *Ox/Red*.

Exemple : $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$; $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

I.2. Degré d'oxydation (nombre d'oxydation n.o.):

Le nombre d'oxydation "**n.o**" d'un atome est la charge électrique entière, positive, négative ou nulle, que cet atome prend ou tend à prendre, au sein d'une molécule. Ce dernier est lié à l'électronégativité d'un élément, c'est à dire à la tendance de cet élément à attirer vers lui les électrons de la liaison chimique.

Le n.o. d'un atome que l'on écrit habituellement en chiffres romains se calcule à l'aide des règles suivantes :

Détermination du nombre d'oxydation : Le n.o. d'un élément dans un :

1- Corps pur simple atomique ou moléculaire est égal à zéro.

Ex : Cu ; H ; Na: n.o. = 0, H₂; O₂; N₂: n.o. = 0

2- ion monoatomique est égal à la charge de cet ion.

Ex: O⁻: n.o. (O) = -II, Ca⁺⁺; Pb⁺⁺ (+II), Cl⁻ (-I), Cr⁺³ (+III).

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

- *une molécule neutre est égale à 0.* Ex: H₂O : n.o. (O) + 2 n.o. (H) = 0

- *un ion est égal à la charge de cet ion.* Ex: NO₃⁻ : Σn.o. = -1 = n.o. (N) + 3 n.o.(O), SO₄²⁻: Σn.o. = -2

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.*

Ex: NaCl : n.o. (Na) + n.o. (Cl) = 0 comme n.o. (Na) = +I, n.o. (Cl) = - I

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

Ex: CaF₂ : n.o. (Ca) + 2n.o. (F) = 0 comme n.o. (Ca) = +II, n.o. (F) = -I

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

- le nombre d'oxydation de O est égale à -II sauf : dans O₂: n.o. (O) = 0 dans OF₂: n.o. (O) = +II et dans les peroxydes (H₂O₂) n.o. (O) = -I
- le n.o. de H est égale à +I sauf dans H₂: n.o. (H) = 0 ;

MH : n.o. (H) = -I; MH: Hydrures, M : Li, Na, K, Cs...

Ces résultats peuvent s'expliquer en étudiant la structure de Lewis des molécules et à partir de l'électronégativité des éléments (cours sur l'architecture de la matière).

Exemple: Calcul du n.o. dans les composés :

H₂O: n.o. (O) = -II, n.o (H) = +I;

NO₂: n.o. (O) = - II soit x le n.o. de N alors : x + 2(-II) = 0 ⇒ x = +IV ; NaCl : n.o. (Na) = +I, n.o. (Cl) = -I;

KH: n.o. (H) = -I, n.o. (K) = +I ; **Cu** : n.o. (Cu) = 0, **Cu²⁺**: n.o. (Cu) = +II, **Fe³⁺**: n.o. (Fe) = +III.

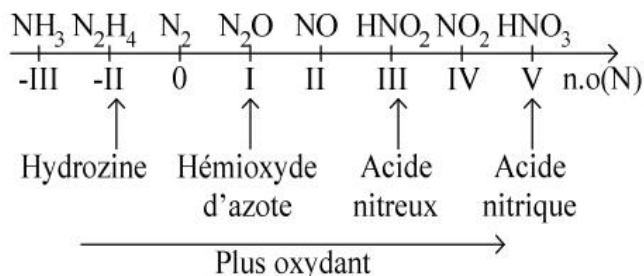
n.o. (Cl) dans HClO₄ $1 + x + 4(-2) = 0 \Rightarrow x = +7$

n.o. (Mn) dans MnO₄⁻ $x + 4(-2) = -1 \Rightarrow x = +7$

n.o. (Cr) dans Cr₂O₇⁻² $2x + 7(-2) = -2 \Rightarrow x = +6$

Suivant le composé considéré, un élément peut prendre de très nombreuses valeurs de nombre d'oxydation (Exemple : Nombre d'oxydation de l'azote).

Non métal	Nombre d'oxydation	Exemple
Fluore	-I	Mg[F] ₂
Hydrogène	+I	[H] ₂ O
Oxygène	-II	C[O] ₂
Groupe 7A	-I	C[Cl] ₄
Groupe 6A	-II	H ₂ [S]
Groupe 5A	-III	[N]H ₃



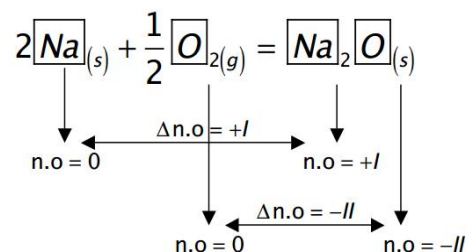
Oxydation \Leftrightarrow augmentation du nombre d'oxydation

Réduction \Leftrightarrow diminution du nombre d'oxydation

Utilisation du nombre d'oxydation: Regardons la combustion du sodium métallique dans le dioxygène de l'air :

Na₂O_(s) est un solide ionique (2Na⁺ + O²⁻).

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.



Le sodium est oxydé, son nombre d'oxydation augmente ; l'oxygène est réduit son nombre d'oxydation diminue. **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**.

Les demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples mis en jeu dans cette réaction s'écrivent :

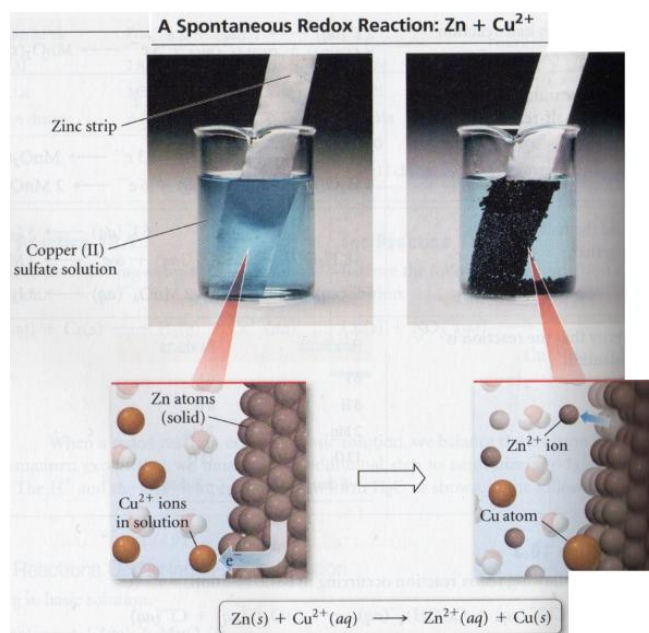


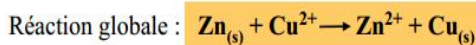
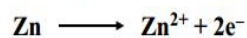
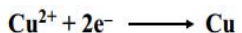
I.3. Ecriture d'une équation d'oxydoréduction

Expérience: Oxydation du zinc par les ions cuivre (II)

Une plaque de zinc métallique est plongée dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) CuSO_{4(aq)} de couleur bleutée (figure). 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 :

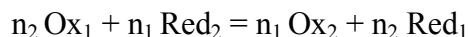
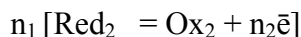




Soit un système constitué de deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 tels que :



La réaction globale est alors écrite: $n_2 [\text{Ox}_1 + n_1\text{e}^- = \text{Red}_1]$



Cette réaction traduisant le *transfert direct* d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant de l'autre couple.

L'écriture de l'équation de la réaction d'oxydoréduction se fait en combinant les demi-équations électroniques de telle façon que **les électrons transférés n'apparaissent pas dans le bilan.**

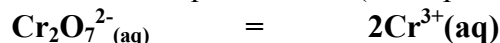
I.4. Comment équilibrer une réaction d'oxydo-réduction ?

- Repérer les éléments oxydés et réduits et calculer leur NO. Dans un même couple, l'oxydant est celui ayant le n.o. le plus élevé.
- Ecrire les équations de demi-réaction redox mises en jeu pour chaque élément.
- Ajuster les coefficients multiplicatifs de façon à ce que le nombre d'électrons mis en jeu dans chaque demi-réaction soit le même.
- Ecrire la réaction globale en additionnant les deux équations de demi-réaction (les électrons doivent disparaître).
- Equilibrer les charges, si nécessaire, avec des ions H^+ (milieu acide) ou OH^- (milieu basique) et compléter avec H_2O .

Exemple : L'écriture de la demi-équation d'un couple oxydant/réducteur en solution aqueuse (en milieu acide), sur l'exemple du couple ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ (ion bichromate/ion chrome III).

Ecriture du couple Exemple : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$

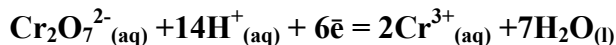
a) Conservation de l'élément chimique commun (mis à part H et O).



b) Conservation de l'élément O, en rajoutant dans l'un des deux membres autant de molécules H_2O que nécessaire.



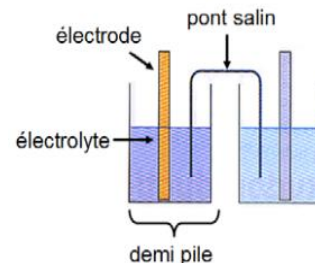
d) Conservation des charges électriques en rajoutant dans l'un des deux membres autant d'électrons que nécessaire : le membre contenant les électrons rajoutés doit être nécessairement celui de l'oxydant du couple.



I.5. Pile électrochimique : (pile de type Daniell)

Une pile électrochimique est un dispositif qui permet de générer un courant électrique en utilisant les réactions d'oxydoréduction.

Une pile est constituée de deux compartiments (**les demi-piles**), chaque demi-pile comporte **une électrode** en métal, plongeant dans une substance conductrice qui contient des ions (**un électrolyte**). Les deux demi-piles sont reliées par un **une jonction (pont salin)** assurant le passage des ions. Ce dernier est constitué d'un tube de verre en U qui contient un électrolyte fort, (nitrate de potassium KNO_3 ou chlorure de potassium KCl , Na_2SO_4 ...). Les ions positifs et négatifs contenu dans le pont salin permettent d'assurer l'électro-neutralité des deux demi-piles.



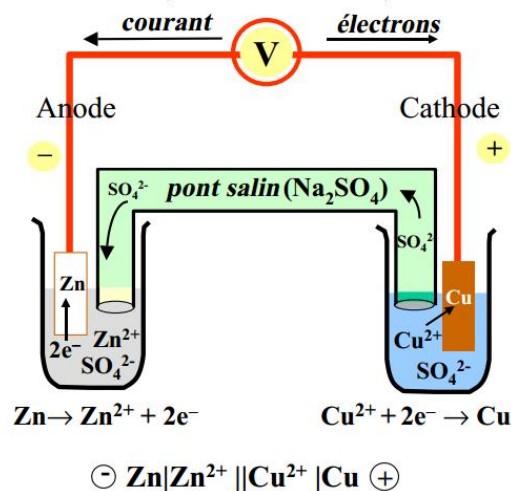
On considère la pile électrochimique ci-dessous dite pile Daniell. Cette pile est formée des éléments suivants:

- Deux électrodes métalliques : Zn et Cu plongent respectivement dans une solution de Zn^{2+} ($ZnSO_4$) et de Cu^{2+} ($CuSO_4$).

Rôle du pont salin : le pont salin assure le passage des ions SO_4^{2-} du compartiment cathodique vers le compartiment anodique.

- Le système constitue un générateur capable de faire circuler des électrons du $\ominus \xrightarrow{e^-} \oplus$ donc une circulation de courant électrique du $\oplus \xrightarrow{i} \ominus$

- Une demi-pile constituée d'une plaque de zinc solide plongée dans une solution de nitrate de zinc. On constate que l'épaisseur de la plaque de zinc diminue et que la concentration en ions Zn^{2+} dans la solution augmente.



Le zinc est donc oxydé : $Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(s)} + 2e^-$. La plaque de zinc est le siège d'une **oxydation** \Rightarrow c'est l'**anode**

- Une demi-pile constituée d'une plaque de cuivre solide plongée dans une solution de nitrate de cuivre. On constate que l'épaisseur de la plaque de cuivre augmente et que la concentration en ions Cu^{2+} diminue. Le cuivre est donc réduit: $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$. La plaque de cuivre est le siège d'une **réduction** \Rightarrow c'est la **cathode**.

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin rempli d'une solution de Na_2SO_4 .

Ainsi en reliant les deux demi-piles Zn/Zn^{2+} et Cu^{2+}/Cu on obtient la pile Daniel. La représentation schématique de la pile est : $Zn_{(s)}/Zn^{2+} // Cu^{2+}/Cu_{(s)}$. Conventionnellement, on place l'anode à gauche et la cathode à droite.

la réaction globale est : $Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

Le passage du courant électrique dans les solutions est assuré par le mouvement des ions. En particulier, les cations du pont salin vont vers la cathode et les anions vers l'anode ce qui assure la neutralité de chaque demi-pile.

I.6. Potentiels d'oxydo-réduction- Equation de Nernst

1. Potentiel normal (standard) : Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce chimique est caractérisé par son potentiel redox E^0 , E^0 est mesuré dans les conditions normales de température et de pression ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$). Notation : $E^0_{(Ox/red)}$.

Par convention: $E^0_{(H^+/H_2)} = 0 \text{ V}$. Toutes les valeurs de E^0 sont alors repérées par rapport à $E^0(H^+/H_2)$.

Exemple : $E^\circ_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0,44 \text{ V}$, $E^\circ_{(MnO_4^-/Mn^{2+})} = 1,51$, $E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = 0,77 \text{ V}$.

2. Potentiel d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydo-réduction d'un couple redox est la f.e.m. d'une pile dans laquelle l'électrode de gauche est l'électrode standard à hydrogène ($V_G = 0 \text{ V}$) et l'électrode de droite est constituée du couple considéré.

Exemple : $-ESH // Cu^{2+}/Cu + E = 0,34 \text{ V} \Rightarrow E(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$
 $-ESH // Zn^{2+}/Zn + E = -0,76 \text{ V} \Rightarrow E(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$

Ce potentiel dépend de la température et de la concentration de toutes les espèces intervenants dans les demi-équations électroniques. Lorsque ces espèces sont dans un état particulier dit état standard ($C = 1 \text{ mol/L}$, $pH = 0$, $P = 1 \text{ bar}$), le potentiel mesuré est le potentiel standard du couple, on le note $E^\circ(Ox/Red)$. La relation entre le potentiel d'électrode et la concentration de toutes les espèces intervenant dans les demi-équations électroniques est donnée par la **loi de Nernst**.

3) Equation de Nernst : La relation de Walther Nernst (1864-1941) permet de déterminer le potentiel rédox d'un couple d'oxydoréduction en fonction de l'activité des espèces, de la température et du potentiel rédox standard. C-à-d que : Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce dépend non seulement de E° mais aussi des concentrations en solution. **$aOx + ne \rightleftharpoons b red$**

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n.F} \ln \left(\frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \right)$$

- $E^\circ (Ox/Red)$ le potentiel standard rédox du couple considéré à la température T .
- $R=8,318 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (constante des gaz parfaits) ;
- T : température en Kelvin $T=273,16+t(^{\circ}C)$
- $F \approx 96500 \text{ Cb.mol}^{-1}$ (constante de Faraday) ; n : nombre d'électrons mis en jeu.

Approximations numériques :

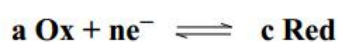
A $25^{\circ}C (\approx 298K)$ tout en prenant en considération que : $\frac{R.T}{n} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$. $\ln (X) = \ln 10 \cdot \log X \approx 2,3 \cdot \log X$

L'équation précédente, devient alors: $E_{Ox/Red} = E^\circ_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \approx E^\circ_{Ox/Red} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$

Exemples d'écriture (à $25^{\circ}C \approx 298K$)

Les métaux et les espèces précipitées (étant des solides purs) ont toujours une activité = 1. On parle d'activité lorsque les solutions ne sont pas diluées et de concentration lorsque elles sont diluées.

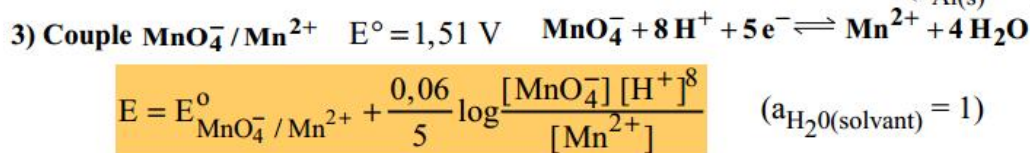
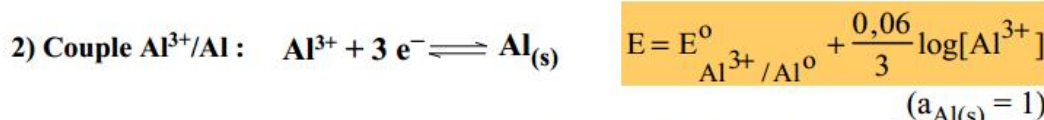
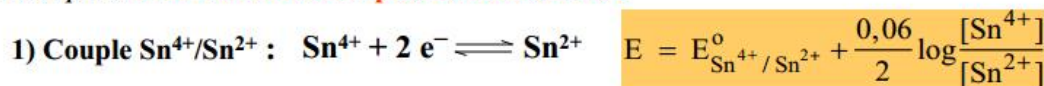
Formule de Nernst : Cas d'un couple redox (équivalent à une électrode) :



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^c}$$

Potential d'électrode

Exemples: **Formule de Nernst pour une électrode :**



Loi de Nernst, f.e.m. et potentiel d'électrode E.

Cas d'une réaction d'oxydo-réduction entre deux couples redox (équivalent à une pile) :



E = f.e.m. d'une pile = différence entre deux potentiels d'électrode E_1 et E_2

$E = E_1 - E_2$ (avec $E_1 > E_2$) soit : $E = E_{(\text{Cu})} - E_{(\text{Zn})}$ dans la pile Daniell



Ou :

$E = \left(E_1^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Red}_1}^c}{a_{\text{Ox}_1}^a} \right) - \left(E_2^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Red}_2}^b}{a_{\text{Ox}_2}^d} \right)$ avec

$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b}{[\text{Red}_1]^c [\text{Ox}_2]^d}$

f.e.m. de la pile

$E = E_1 - E_2$
 $E^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ}$

Pour les solutions telles que : $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mol/L}$ on a : $E^{\circ} = 1,10 \text{ volt}$ (valeur expérimentale). A partir de la relation de Nernst, et connaissant la valeur de E° , on peut calculer la force électromotrice de la pile pour des valeurs quelconques de $[\text{Zn}^{2+}]$ et $[\text{Cu}^{2+}]$.

Dans notre étude de la pile $\text{Zn}_{(s)}/\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$, la réaction (spontanée) $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$ est totale.

La table des potentiels standards ci-dessous nous donne $E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ V}$ et $E^{\circ} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$. La forme oxydée $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ du couple Cu^{2+}/Cu , qui possède le potentiel standard le plus élevé, oxyde spontanément la forme réduite $\text{Zn}_{(s)}$ du couple Zn^{2+}/Zn . La généralisation de cette observation déduite de l'étude des piles s'énonce souvent sous l'une ou l'autre des formes suivantes :

- Plus le potentiel standard d'électrode du couple est **élevé**, plus l'**oxydant** du couple est **fort** et plus le **réducteur** est **faible**.
- Plus le potentiel standard d'électrode du couple est **faible**, plus le **réducteur** du couple est **fort** et plus l'**oxydant** est **faible**.

I.7. Utilisation des potentiels standards :

Un couple redox est caractérisé par une constante thermodynamique : le **potentiel standard d'oxydoréduction** E^0 .

Potentiels standard d'électrode de quelques couples redox, par rapport à l'électrode standard à hydrogène :

OXYDANTS	E^0	REDUCTEURS	(en V)
$F_2 (g)$	↑	F^-	+ 2,87
$S_2O_8^{2-}$	↑	SO_4^{2-}	+ 2,01
$Cl_2 (g)$	↑	Cl^-	+ 1,36
$Cr_2O_7^{2-}$	↑	Cr^{3+}	+ 1,33
$O_2 (g)$	↑	H_2O	+ 1,23
NO_3^-	↑	$NO_2 (g)$	+ 0,84
Ag^+	↑	Ag	+ 0,80
Fe^{3+}	↑	Fe^{2+}	+ 0,77
$I_2 (aq)$	↑	I^-	+ 0,62
Cu^{2+}	↑	Cu	+ 0,34
CH_3CHO	↑	C_2H_5COH	+ 0,19
H_3O^+	↑	H_2	0,00
CH_3COOH	↑	CH_3CHO	- 0,12
Pb^{2+}	↑	Pb	- 0,13
Sn^{2+}	↑	Sn	- 0,14
Ni^{2+}	↑	Ni	- 0,23
Fe^{2+}	↑	Fe	- 0,44
Zn^{2+}	↑	Zn	- 0,76
Al^{3+}	↑	Al	- 1,66
Mg^{2+}	↑	Mg	- 2,37
Na^+	↑	Na	- 2,71
K^+	↑	K	- 2,92

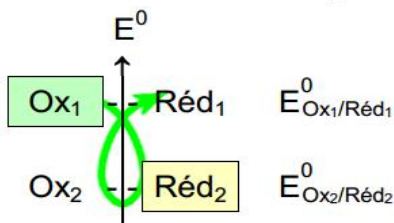
force croissante
des oxydants

↑

force croissante
des réducteurs

↓

Considérons deux couples $Ox_1/Réd_1$ et $Ox_2/Réd_2$ tels que : $E^0_{Ox_1/Réd_1} > E^0_{Ox_2/Réd_2}$



La réaction spontanée qui peut se produire, a lieu entre l'oxydant le plus fort (le plus haut dans la colonne de gauche) et le réducteur le plus fort (le plus bas dans la colonne de droite), et donne le réducteur le plus faible et l'oxydant le plus faible :

La règle du γ permet de déterminer le sens des réactions spontanées. On aurait dans ce cas :

