

REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

1. OXYDANTS ET REDUCTEURS

Au cours d'une réaction d'oxydoréduction, on assiste à :

- un transfert d'électrons.
- Une modification du degré d'oxydation d'un des éléments.

Le couple mis en jeu est le couple : donneur / accepteur d'électrons.

- **Oxydant** : accepteur d'électrons
- **Réducteur** : donneur d'électrons

Ainsi :

- Une **oxydation** se manifeste par une perte d'électrons

Exemple : $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^{-}$

- Une **réduction** se manifeste par un gain d'électrons.

Exemple : $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu$

Une telle réaction fait intervenir toujours deux couples redox (*ox/red*) Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn

2. NOMBRE D'OXYDATION

2.1 Définition

Le nombre d'oxydation (*no*) d'un élément dans un édifice chimique est égal à la charge (fictive) qu'aurait cet élément si toutes les liaisons de l'édifice étaient rompues de façon ionique. On le note en chiffres romains. On dit aussi degré d'oxydation.

Par conséquent :

- * **Le *n. o* d'un élément dans un atome est nul** : $n. o(Na) = 0$; $n. o(Fe) = 0$.
- * **Le *n. o* d'un élément dans un ion est égal à sa charge** : $n. o(Fe^{2+}) = +II$; $n. o(Cl^{-}) = -I$
- * **La somme des *no* des éléments dans une molécule est nulle** :
 $(CH_4): no(C) + 4 no(H) = 0$; $(CH_3COOH): 2no(C) + 2no(O) + 4no(H) = 0$
- * **La somme des *no* des éléments dans un édifice poly atomique est égale à la charge globale** :
 $SO_4^{2-}: no(S) + 4no(O) = -II$
- * **Le *n. o* de l'oxygène dans les composés oxygénés est égal à (-II)** sauf dans les peroxydes ou son $= -I$ [H_2O_2 ; K_2O_2 ; Na_2O_2 ; ...], et dans F_2O ou le ***no* = +II**.
- * **Le *no* de l'hydrogène dans les composés hydrogénés est égale à (+I)** sauf dans les hydrures [LiH ; NaH ; KH ; ...] ou son *no* est $-I$

NB : Dans un couple redox, le *n. o* de l'oxydant est supérieur à celui du réducteur.

2.2 Applications :_détermination *n. o*

- Déterminer le *no* du soufre dans $S_2O_3^{2-}$:
- Déterminer le *no* du manganèse dans MnO_4^{2-} :
- Déterminer le *no* du chlore dans ClO^{-} :

3. ÉQUILIBRE UNE REACTION REDOX

Deux méthodes peuvent s'appliquer pour équilibrer une réaction d'oxydoréduction :

- La méthode des demi-équations rédox.
- La méthode des no :

Pour cela :

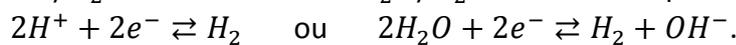
- Bilan redox : calcul du *n. o* et déduire le nombre des électrons échangés.
- Bilan de charge: utiliser H^+ en milieu acide et OH^- en milieu basique
- Bilan de matière : conservation de *H* et *O* par addition de H_2O

3.1 Exemples de demi-équations rédox

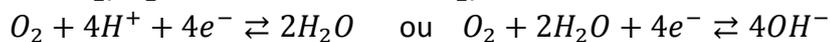
- ◆ Les couples de l'eau :

L'eau possède des propriétés oxydo-réductrices : elle présente deux couples rédox.

- H^+/H_2 en milieu acide ou H_2O/H_2 en milieu basique.



- O_2/H_2O en milieu acide ou O_2/OH^- en milieu basique.

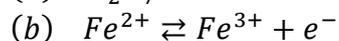
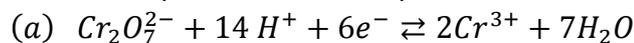


3.2 Exemple d'équilibrage d'équation de réaction rédox

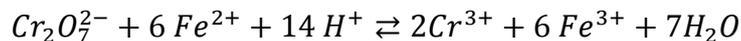
3.2.1 A partir des demi-équations rédox

Soit une réaction entre l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ et l'ion ferreux Fe^{2+} . Elle met en jeu les couples $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Les demi-équations électroniques sont :



Pour écrire l'équation bilan on doit éliminer les électrons, on fera donc (a)+6(b) :



3.2.2 A partir des no

Il faut suivre rigoureusement la méthode suivante

- Écrire les réactifs et les produits, déterminer les no des différents éléments et calculer la variation des no élément par élément ;
- Affecter les réactifs des coefficients α et β tels que $\alpha\Delta no + \beta\Delta' no = 0$. On prendra pour α et β les valeurs entières les plus petites possibles ;
- Équilibrer les charges en faisant intervenir des ions hydronium ou hydroxydes selon le pH du milieu ;
- Assurer la conservation des éléments hydrogène et oxygène faisant intervenir l'eau.

Exemple : Écrire et équilibrer la réaction d'oxydation du cuivre par l'acide nitrique.

Les couples mis en jeu sont : Cu^{2+}/Cu et NO_3^-/NO

4. POTENTIEL D'ÉLECTRODE

4.1 Pile électrochimique

Une pile est un système chimique transformant de l'énergie chimique en énergie électrique. Une pile comprend deux demi-piles (ou compartiments ou encore électrodes) reliées par un électrolyte.

Chaque demi-pile est constituée d'un couple oxydant-réducteur. Il s'agit de couples ion métallique/métal (le même élément chimique bien sûr). Le métal plonge dans une solution contenant l'ion.

Pour constituer la pile on relie les deux demi-piles par un pont salin permettant le passage du courant mais interdisant le mélange des solutions.

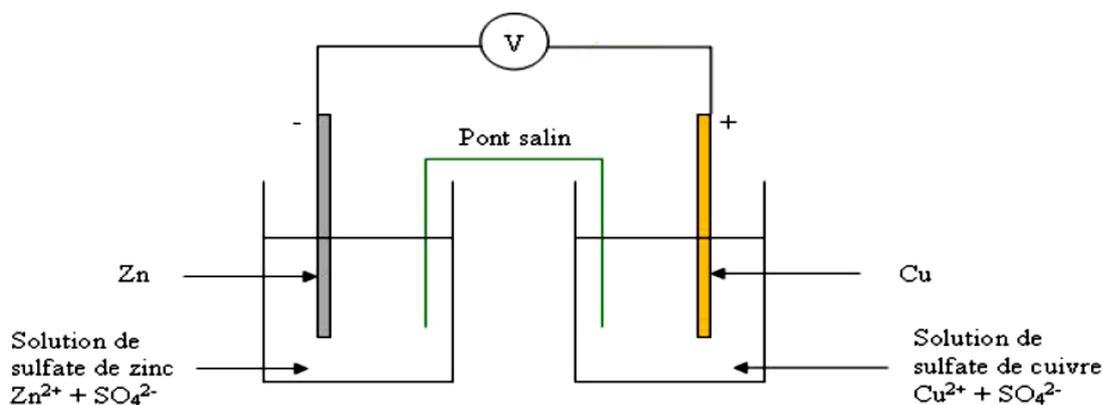
Lorsqu'on relie les deux bornes de la pile par un fil conducteur, on observe le passage d'un courant, autrement dit des électrons circulent en sens inverse, ce qui veut dire qu'ils ont été libérés par une réaction d'oxydation à une des bornes et consommés par une réduction à une autre électrode.

L'électrode où se produit une **oxydation** est appelée **anode** et celle où se produit une **réduction** est appelée **cathode**.

EXEMPLE : Soit une pile constituée par les couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu . On constate expérimentalement que le courant circule du cuivre vers le zinc, donc les électrons partent du zinc pour aller à l'extérieur vers le cuivre

$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$ réaction d'oxydation, donc l'électrode de zinc est l'anode

$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ Réaction de réduction, donc l'électrode de cuivre est la cathode



Par convention, on note la constitution d'une pile sous la forme :

(anode) – métal de l'anode/solution de l'anode//solution de la cathode/métal cathode + (cathode)

Le voltmètre mesure la force électromotrice de la pile.

$$e = V_{Cu^{2+}/Cu} - V_{Zn^{2+}/Zn}$$

4.2 Potentiel d'électrode

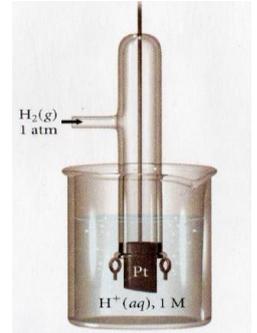
Il n'est pas possible de mesurer un potentiel, on ne peut mesurer qu'une différence de potentiel. C'est pourquoi pour déterminer le potentiel d'une électrode, il est nécessaire d'introduire une électrode de référence, qui est l'électrode standard à hydrogène (ESH). Une électrode standard à hydrogène fait intervenir le couple H^+ / H_2 ou H_3O^+ / H_2 . L'électrode est constituée de platine au contact d'une solution contenant des ions H_3O^+ à la concentration $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et dans laquelle barbote du dihydrogène à la pression partielle de 1 bar.

Par convention son potentiel est nul.

Le potentiel d'électrode relatif à une électrode donnée correspond à la force électromotrice de la pile dont la cathode est constituée de l'électrode considérée et l'anode est une ESH.

Le potentiel redox d'un couple Ox / Red se note $E(Ox / Red)$.

Il est dit standard et noté $E^0(Ox / Red)$ si la concentration des espèces en solution est de 1 mol/L.



4.3 Potentiel de Nernst

L'équation du potentiel de Nernst fournit une expression du potentiel d'oxydoréduction.

Envisageons une électrode au contact du couple Ox / Red dont la demi-équation électronique s'écrit : $\alpha Ox + n e^- \rightleftharpoons \beta Red$

La valeur du potentiel redox de ce couple est donnée par la formule de Nernst :

$$E(Ox / Red) = E^0(Ox / Red) + \frac{R * T}{n * F} \ln \left(\frac{(a_{Ox})^\alpha}{(a_{Red})^\beta} \right)$$

- R désigne la constante des gaz parfaits : $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- T est la température en kelvin (K)
- F est la constante de Faraday (quantité d'électricité d'une mole d'électron)
 $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Les grandeurs a_{Ox} et a_{Red} désignent les activités des formes oxydée et réduite du couple
- E^0 est le potentiel standard relatif au couple considéré
- n est le nombre d'électrons échangés

Comme la plupart des expériences ont lieu à 25°C (298 K) et comme

$$\ln(x) = \ln(10) * \log x \text{ et } \frac{R * T}{F} \ln(10) \approx 0,06 \text{ la relation de Nernst devient}$$

$$E(Ox / Red) = E^0(Ox / Red) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{(a_{Ox})^\alpha}{(a_{Red})^\beta} \right)$$

4.4 Exemples d'écritures

- Couple Fe^{3+} / Fe^{2+} $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$

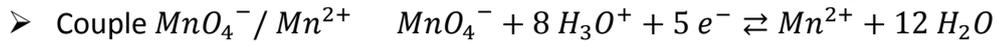
$$E(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

- Couple Cu^{2+} / Cu $Cu^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Cu$

$$E(Cu^{2+} / Cu) = E^0(Cu^{2+} / Cu) + 0,03 \log [Cu^{2+}]$$

- Couple Cl_2 / Cl^- $Cl_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 Cl^-$

$$E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + 0,03 \log \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2}$$



➤ $E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$

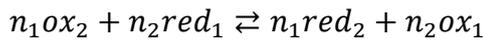
5. UTILISATION DES POTENTIELS STANDARDS, LA PREVISION DES REACTIONS REDOX

5.1 La constante d'équilibre et les potentiels redox

Soit un couple ox_1/red_1 tel que $\text{ox}_1 + n_1 e^- \rightleftharpoons \text{red}_1$ avec $E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \log \frac{a_{\text{ox}_1}}{a_{\text{red}_1}}$

Soit un couple ox_2/red_2 tel que $\text{ox}_2 + n_2 e^- \rightleftharpoons \text{red}_2$ avec $E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \log \frac{a_{\text{ox}_2}}{a_{\text{red}_2}}$

Considérons la réaction entre ox_2 et red_1 dont le bilan s'écrit :



Le quotient de la réaction s'écrit : $Q_r = \frac{a_{\text{red}_2}^{n_1} \cdot a_{\text{ox}_1}^{n_2}}{a_{\text{ox}_2}^{n_1} \cdot a_{\text{red}_1}^{n_2}}$

A l'équilibre $Q_r = K$ et tous les couples sont au même potentiel : $E_1 = E_2$

$E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \log \frac{a_{\text{ox}_1}}{a_{\text{red}_1}} = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \log \frac{a_{\text{ox}_2}}{a_{\text{red}_2}}$. En multipliant cette égalité par $n_1 * n_2$, on a :

$$n_1 * n_2 \left(E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \log \frac{a_{\text{ox}_1}}{a_{\text{red}_1}} \right) = n_1 * n_2 \left(E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \log \frac{a_{\text{ox}_2}}{a_{\text{red}_2}} \right)$$

$$\text{soit } n_1 * n_2 (E_2^0 - E_1^0) = 0,059 \log K \text{ ou encore } K = 10^{\frac{n_1 * n_2 (E_2^0 - E_1^0)}{0,059}}$$

Remarque : Dans cette expression de K, $n_1 * n_2$ représente le ppcm de n_1 et n_2 . Il est donc nécessaire pour calculer K de connaître n_1 et n_2 en écrivant les demi-équations rédox des couples.

Exemple : Calculer la constante de la réaction entre le chlorure d'étain II et l'ion fer III. On donne :

$$E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15; E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77.$$

5.2 Relation entre potentiels standards de plusieurs couples ayant un élément commun

On considère un système où interviennent plusieurs couples ayant un élément commun.

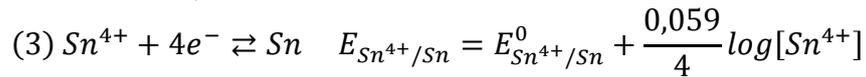
Exemple : L'étain existe au nombre d'oxydation 0, II et IV.

$$(1) \text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} \quad E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,154 \text{ V} \quad E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}$$

$$= E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$



Comment déterminer $E_{Sn^{4+}/Sn}^0$?



Dans un potentiel redox en équilibre, tous les couples présents sont au même potentiel.

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E_{Sn^{2+}/Sn} = E_{Sn^{4+}/Sn}$$

$$2E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + 2E_{Sn^{2+}/Sn} = 4E_{Sn^{4+}/Sn}$$

$$2E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 + 2E_{Sn^{2+}/Sn}^0 = 4E_{Sn^{4+}/Sn}^0$$

On remarque une combinaison linéaire entre les réactions (1), (2) et (3).

En effet (1) + (2) = (3)

Règle : Le nombre d'électrons multiplié par le potentiel standard obéit à la même combinaison que les équations.

Exercice. Trouver la relation entre les potentiels standard des couples Cu^{2+}/Cu , Cu^+/Cu et Cu^{2+}/Cu^+

6. DIAGRAMME DE PREDOMINANCE ET D'EXISTENCE

6.1 Couple ox/red où ox et red sont des espèces dissoutes

Considérons le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} de potentiel standard $E^0 = 0,77 V$.

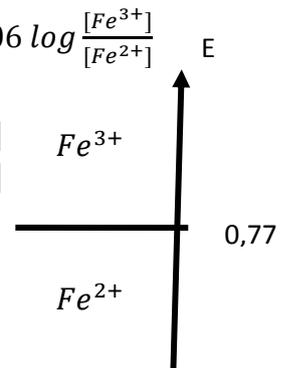
La demi-équation rédox s'écrit : $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$.

Le potentiel redox s'écrit : $E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$

On constate que :

- Si $E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) > E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ alors $[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$
- Si $E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) < E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ alors $[Fe^{3+}] < [Fe^{2+}]$

On peut tracer le diagramme de prédominance ci-contre :



6.2 Couple ox/red où ox ou red est un corps pur condensé.

Lorsqu'une de deux espèces intervenant dans le couple n'est pas dissoute (solide ou gaz), on ne peut pas définir sa concentration dans la solution.

Sa présence est conditionnelle : elle est présente ou pas. On définit alors un domaine d'existence de cette espèce.

- Couple Ag^+/Ag . La demi-équation s'écrit : $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$

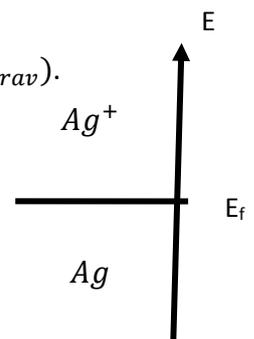
La frontière entre Ag^+ et Ag correspond à $[Ag^+] = C_{trav}$.

Le potentiel d'électrode s'écrit : $E = E^0 + 0,06 \log[Ag^+]$.

A la frontière séparant Ag^+ et Ag , $E = E_f = E^0 + 0,06 \log(C_{trav})$.

Pour $E > E_f$ on a le domaine de prédominance de l'oxydant ;

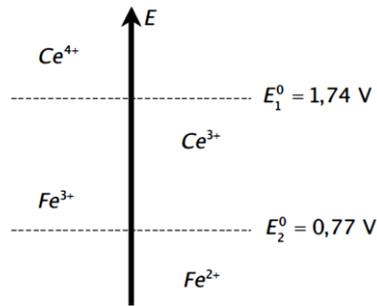
Pour $E < E_f$ on a le domaine de prédominance du réducteur.



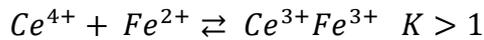
6.3 Application aux prévisions des réactions

Soient les couples Ce^{4+}/Ce^{3+} et Fe^{3+}/Fe^{2+} de potentiels standards $E_1^0 = 1,74V$ et $E_2^0 = 0,77V$.

Traçons leurs diagrammes de prédominance



On constate que Ce^{4+} et Fe^{2+} ont des domaines de prédominance disjoints ; ils ne peuvent donc pas coexister en tant qu'espèces majoritaires et réagissent selon la réaction d'équation :



Ce résultat peut être généralisé.

Deux espèces Ox_2 et Red_1 qui ont des domaines de prédominance disjoints ne peuvent pas coexister en tant qu'espèces majoritaires et réagissent selon une réaction de constante d'équilibre supérieure à 1. La réaction qui se produit peut être considérée comme totale si l'écart des potentiels standards est supérieur à 0.25 V.

7. FACTEURS INFLUENCANT LES REACTIONS D'OXYDO REDUCTION

7.1 Influence du pH

Exemple du MnO_4^-/Mn^{2+} :



D'où la formule de Nernst :

$$E = E^0 + \left(\frac{0,059}{5}\right) \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$E = E^0 + \left(\frac{0,059}{5}\right) * 8 \log[H^+] + \left(\frac{0,059}{5}\right) \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

$$E = E^0 - \frac{0,47pH}{5} + \left(\frac{0,059}{5}\right) \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

$E^{\circ} = E^0 - \frac{0,47pH}{5}$ est le potentiel standard apparent. Il est fonction du pH ; il diminue quand le pH augmente.

7.2 Influence de la précipitation ou de la complexation

Soit un couple Ox/Red où les deux espèces sont en solution.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Si la concentration de l'espèce oxydante diminue, E diminue, le pouvoir oxydant de Ox diminue alors que le pouvoir réducteur de Red augmente.

C'est le cas si l'oxydant participe à des réactions de complexation ou de précipitation.

Si la concentration de l'espèce réductrice diminue, E augmente, le pouvoir oxydant de Ox augmente alors que le pouvoir réducteur de Red diminue.

C'est le cas si le réducteur participe à des réactions de complexation ou de précipitation