

Oxydo-réduction

1. Définitions :
 - 1.1. Oxydation-Réduction :
 - 1.2. Oxydant-Réducteur :
 - 1.3. Réaction d'oxydo-réduction (redox)
2. Ecriture des réactions redox :
 - 2.1. Définition de degré d'oxydation (n.o)
 - 2.1. Règles pour détermination des n.o.
3. Formule de Nernst :
 - 3.1. Notion d'électrode :
 - 3.2. Expression du potentiel redox :

Oxydo-réduction

Définitions

Réaction d'oxydo-réduction (redox) :

Une réaction redox est une réaction de transfert d'électrons entre un donneur d'électron(s) (**réducteur**) et un accepteur d'électron(s) (**oxydant**).

Oxydo-réduction

Définitions

REDUCTEUR:

C'est une espèce chimique capable de **céder** un ou plusieurs électrons.

Ex: les métaux tels que le cuivre : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$;

les ions Fe(II) tel que : $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

Un **réducteur** est une espèce qui peut s'**oxyder** : cette réaction est appelée **oxydation**.

Une oxydation est donc une perte d'électron(s).

Oxydo-réduction

Définitions

OXYDANT:

C'est une espèce chimique capable de **capter** un ou plusieurs électrons.

Ex: les ions cuivre(II) tel que : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$;

les ions Fe(III) tel que : $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

Un **oxydant** est une espèce qui peut **se réduire** : cette réaction est appelée **réduction**.

Une réduction est donc un gain d'électron(s).

Oxydo-réduction

Définitions

Donneur	Accepteur	Type d'équilibre	Particule échangée	Réaction
Acide	Base	Acidobasique	Proton H^+	$\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$
Complexe	Element central	Complexation	Ligand L	$\text{ML} \rightleftharpoons \text{M} + \text{L}$
Réducteur	Oxydant	Oxydoréduction	Electron e^-	$\text{réd} \rightleftharpoons \text{Ox} + n \text{e}^-$

Oxydo-réduction

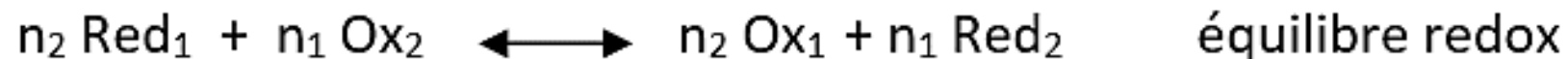
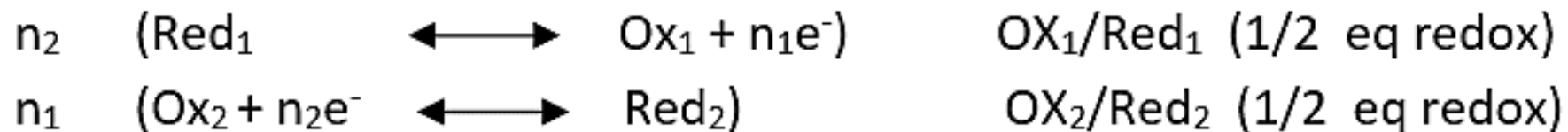
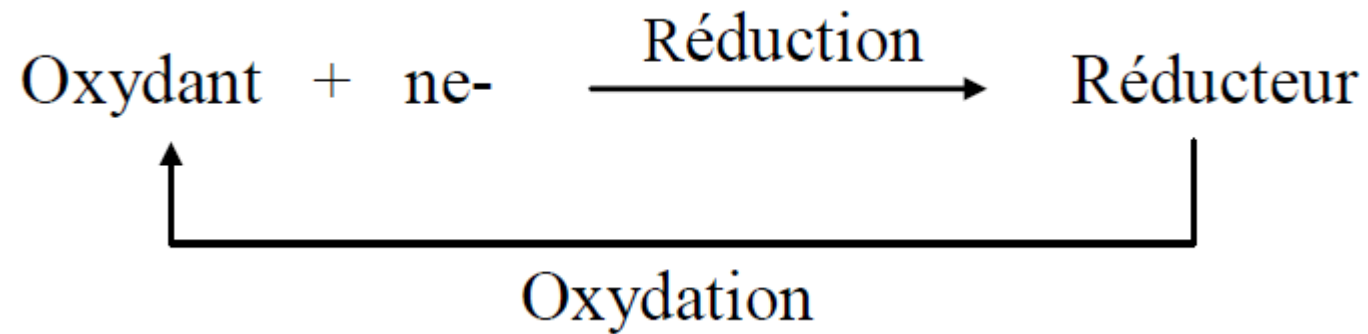
Définitions

Couple oxydant/réducteur ou couple redox:

Un couple oxydant /réducteur est constitué par deux espèces conjuguées qui échangent des électrons dans une demi-équation, Par convention, on écrit toujours à **gauche** du trait oblique l'**oxydant** et à **droite** le **réducteur**. (**Ox /Red**)

Oxydo-réduction

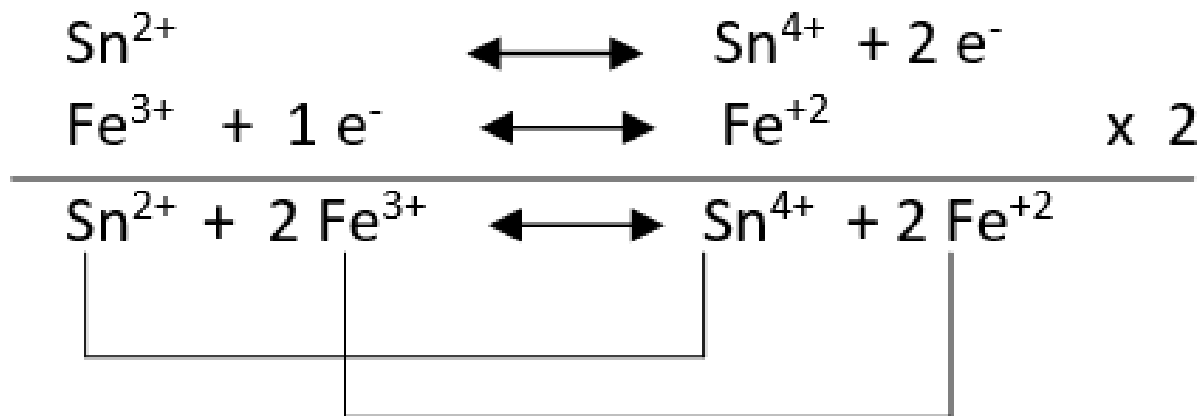
Définitions



Oxydo-réduction

Définitions

Exemple: $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$



Fe^{3+} est l'oxydant, il a oxydé Sn^{2+} en Sn^{4+} , il a été réduit en Fe^{2+} .

Sn^{2+} est le réducteur, il a réduit Fe^{3+} en Fe^{2+} , il a été oxydé en Sn^{4+} .

Oxydo-réduction

Ecriture des réactions redox

Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation « **n.o** » (ou états d'oxydation ou degré d'oxydation) 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. Il est conventionnellement écrit en chiffres romains.

Les règles pratiques que l'on utilise pour calculer le « n.o » des atomes sont :

Oxydo-réduction

Ecriture des réactions redox

Règles pour détermination des n.o :

- n.o des éléments d'un corps pur simple est nul : Na, O₂, Cl₂
- n.o (H) = +I sauf dans l'hydruure (-I) : HCl n.o (H) = +I ; LiH n.o (H) = -I.
- n.o (O) = -II sauf dans peroxyde (-I) : H₂O n.o(O) = -II ; H₂O₂ n.o (O) = -I.
- n.o d'un ion monoatomique = sa charge électrique. n.o (Na⁺) = +I ; n.o (Cl⁻) = -I.
- dans une molécule : $\sum n.o$ des différents éléments = 0. NO₂ n.o (O) = -II, n.o (N) = +IV.
- Dans un ion polyatomique : $\sum n.o$ des différents éléments = charge d'ion : Cr₂O₇²⁻

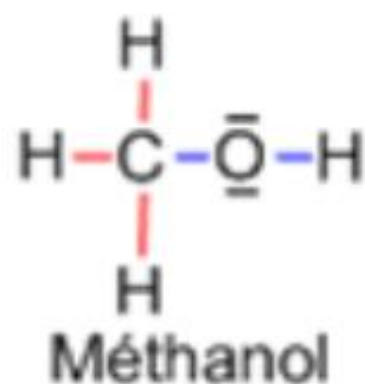
$$-2 = 2n.o(\text{Cr}) + 7 n.o(\text{O}) \quad n.o (\text{O}) = -\text{II} ; n.o (\text{Cr}) = (-2+14)/2 = +\text{VI}$$

Oxydo-réduction

Ecriture des réactions redox

Exemple : n.o (Cl) dans HClO_4 $1 + x + 4.(-2) = 0 \Rightarrow x = +7$

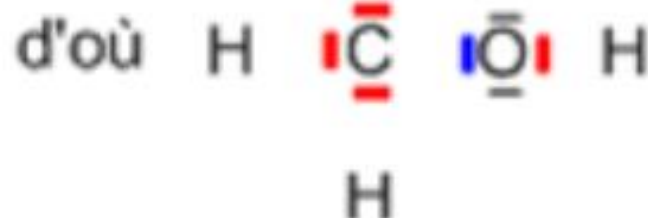
n.o (Mn) dans MnO_4^- $x + 4.(-2) = -1 \Rightarrow x = +7$



Attribution des paires d'électrons liants
par comparaison des électronégativités (χ) :

$$\chi(\text{C}) > \chi(\text{H})$$

$$\chi(\text{O}) > \chi(\text{C}) \text{ et } \chi(\text{H})$$



Au bilan :

n.o. (H) : + I car les paires d'électrons liants ont été attribuées
soit au carbone (liaison C-H) soit à l'oxygène (liaison C-O)

n.o. (O) : -II car les paires d'électrons liants des 2 liaisons C-O et O-H
lui ont été attribuées

n.o. (C) : 3 x (-I) [dû aux paires d'électrons liants des 3 liaisons C-H]
+ I [dû à la paire d'électrons liants de la liaison C-O]
= - II

Oxydo-réduction

Ecriture des réactions redox

Important et à retenir

Les nombres d'oxydation permettent de repérer les réactions redox qui s'accompagnent nécessairement de la variation du nombre d'oxydation de deux éléments, de sorte que :

Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation augmente, le nombre d'oxydation diminue lorsque l'élément est réduit.

Oxydo-réduction

Formule de Nernst

Identification d'une réaction chimique

Soit les deux réactions suivantes :



n.o: $\text{Cl} = -\text{I}$, $\text{Na} = +\text{I}$ $\text{Na} = +\text{I}$ $\text{Cl} = -\text{I}$

On constate que le n.o (Cl) = $-\text{I}$ et reste $-\text{I}$ et celui de (Na) = $+\text{I}$ et reste $+\text{I}$

Donc pas de variation du n.o, par conséquent la réaction chimique n'est pas une réaction redox mais plutôt une réaction acido-basique



no: $\text{C} = +\text{IV}$ $\text{Mg} = 0$ $\text{C} = 0$ $\text{Mg} = +\text{II}$

Dans cet exemple on a une variation du n.o :

- n.o (C) passe de $+\text{IV}$ à 0 (il diminue)
- n.o (Mg) passe de 0 à $+\text{II}$ (il augmente)

Donc cette réaction chimique est une réaction redox.

Oxydo-réduction

Ecriture des réactions redox

Méthode à suivre pour équilibrer une réaction redox :

cette méthode consiste à écrire séparément les deux couples redox mis en présence, à équilibrer ensuite chacune des $\frac{1}{2}$ réactions en respectant les trois principes suivants :

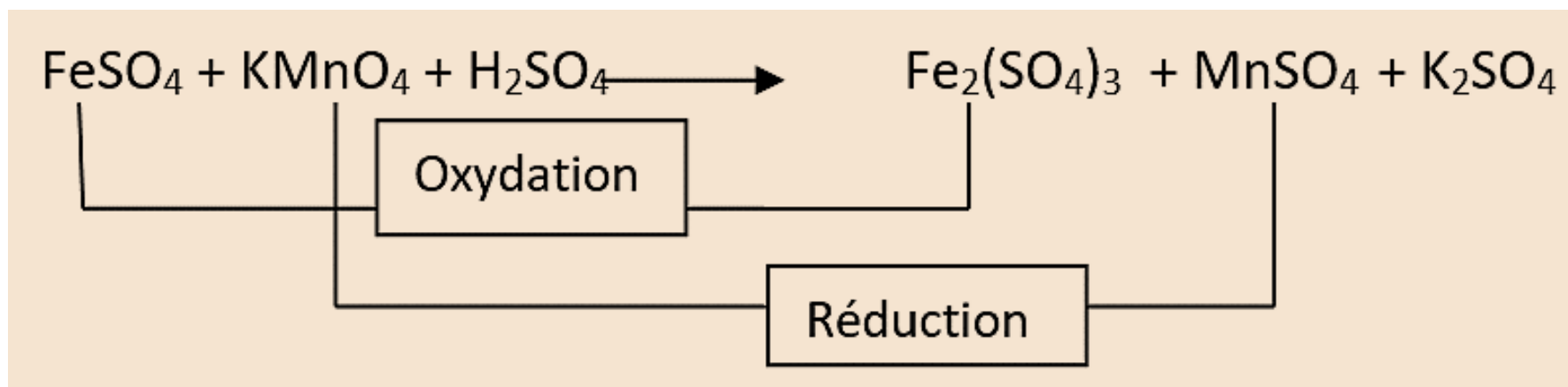
- **Conservation des charges** : équilibrage électrique par des ions H_3O^+ ou OH^- .
- **Conservation du nombre d'oxydation** : équilibrage électronique.
- **Conservation des éléments** : loi de Lavoisier : équilibrage massique.

Oxydo-réduction

Ecriture des réactions redox

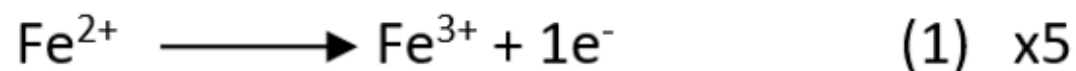
On écrit la réaction redox, en faisant la somme des deux demi équations en les ayant au préalable multipliées par un coefficient de façon à faire disparaître les électrons.

Exemple : oxydation de FeSO_4 par KMnO_4 en milieu H_2SO_4 .



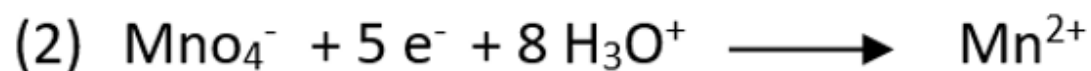
Couples Ox/Red: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

Equilibrage électronique :



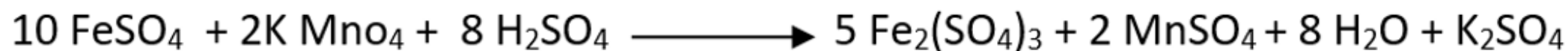
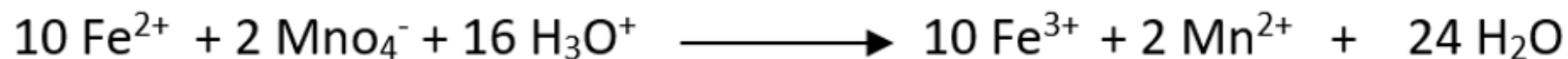
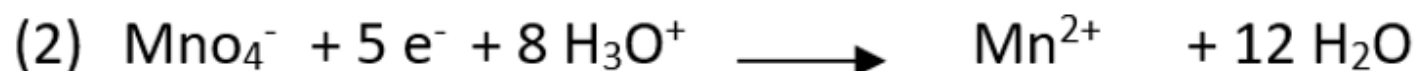
Equilibrage électrique :

(1) Équilibrée



Equilibrage massique:

(1) Équilibrée



Oxydo-réduction

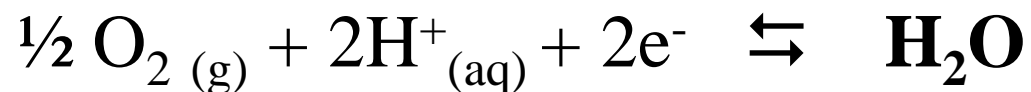
Ecriture des réactions redox

Cas particuliers de réactions redox : ampholyte et dismutation

↳ **Ampholyte** est un caractère au cours duquel une substance se comporte **parfois** comme un réducteur et **parfois** comme un oxydant.

Exemple : l'eau est un ampholyte d'oxydoréduction

- ✓ elle joue le rôle de réducteur dans le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:



- ✓ elle joue le rôle d'oxydant dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$:

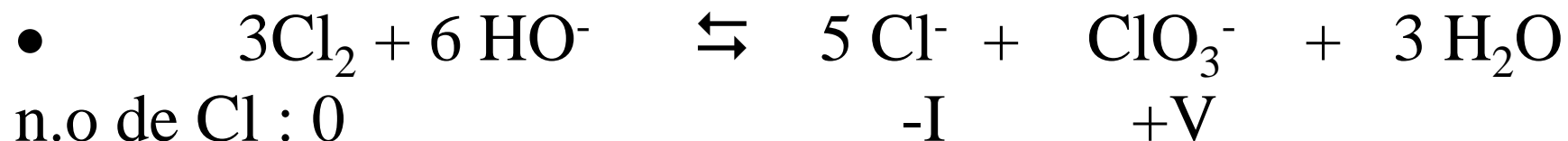


Oxydo-réduction

Ecriture des réactions redox

↪ **La dismutation** est un cas particulier dans certaines réactions d'oxydoréduction durant laquelle une même espèce joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur. C'est le cas lorsqu'un élément initialement présent à un seul degré d'oxydation se trouve, après réaction, sous des degrés d'oxydation différents.

Example :



La réaction montre qu'un atome de chlore (n.o = 0) est réduit en ion chlorure (n.o = -I) et qu'un autre atome de chlore est oxydé en ion chlorate (n.o = +V)

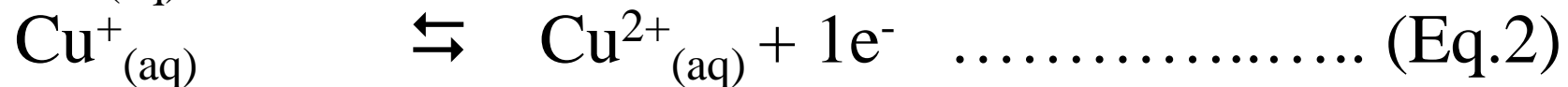
Oxydo-réduction

Ecriture des réactions redox



Dans cette réaction de dismutation, l'espèce Cu^+ qui se dismute est un ampholyte qui réagit sur lui-même, en tant qu'oxydant (Eq.1) et en tant que réducteur (Eq.2), pour donner un autre oxydant (n.o = +II) et un autre réducteur (n.o = 0).

En conséquence le Cu^+ ne peut subsister en solution aqueuse (brève présence) et c'est en fait le couple Cu^{2+}/Cu qui détermine les réactions redox du cuivre dans l'eau.



Oxydo-réduction

Ecriture des réactions redox

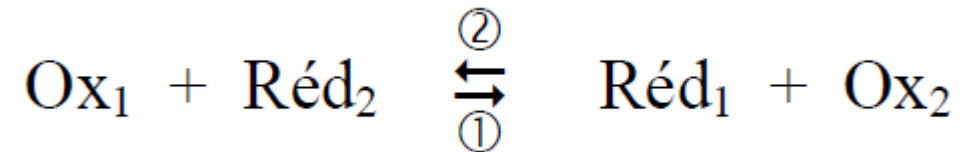
Prévision du sens d'évolution spontanée d'un système redox

Afin de prévoir le sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydo-réduction, il est nécessaire de comparer les potentiels associés aux deux couples redox. Ils sont classés par ordre croissant, plus le potentiel est élevé plus la forme oxydée a tendance à accepter les électrons. L'écart des potentiels standards atteint 0,20 V au minimum. En pratique on utilise la règle du gamma.

Oxydo-réduction

Ecriture des réactions redox

Considérons les deux couples $\text{Ox}_1/\text{Réd}_1$ et $\text{Ox}_2/\text{Réd}_2$, de potentiel standard respectif E_1° et E_2° de la réaction globale :



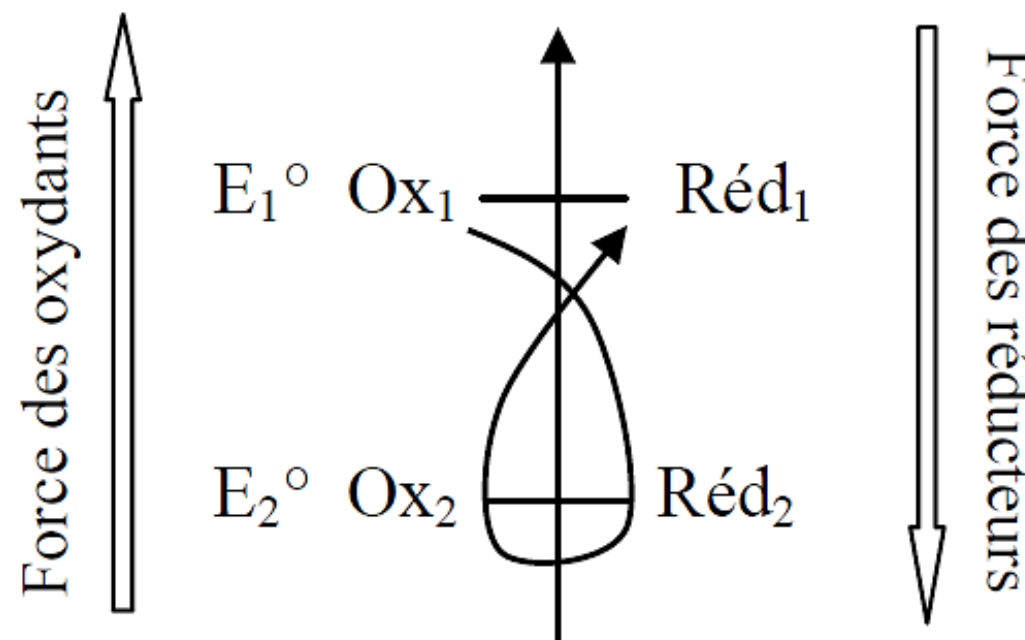
- si $E_1^\circ > E_2^\circ$ la réaction est favorisée dans le sens ① $\Rightarrow \text{Ox}_1$ est meilleur oxydant que Ox_2 puisqu'il réussit à lui prendre des électrons dans la compétition des deux couples redox.
- si $E_1^\circ = E_2^\circ \Rightarrow$ le système est à l'équilibre et il n'y a pas d'évolution du système.

Oxydo-réduction

Ecriture des réactions redox

Par ailleurs, en utilisant la règle du dit gamma, il est possible de prévoir le sens de la réaction redox.

En plaçant les couples sur une échelle par potentiel décroissant, l'oxydant le plus fort (ici Ox_1) réagira avec le réducteur le plus fort (ici Réd_2) placé en dessous, pour donner Réd_1 et Ox_2



Oxydo-réduction

Notion de potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel rédox

Définition du potentiel rédox

Le potentiel d'oxydo-réduction, ou potentiel redox, est une grandeur empirique exprimée en volte (V) et notée E . Cette mesure est appliquée aux couples d'oxydo-réductions pour prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles. Par convention, le potentiel standard (ou normal) E° est mesuré par rapport à une Electrode Normale à Hydrogène (ENH), c'est-à-dire au couple eau/hydrogène (H_+/H_2), de potentiel nul.

Oxydo-réduction

Notion de potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel rédox

Mesure du potentiel redox

La mesure d'un potentiel redox se fait expérimentalement à l'aide de deux demi-piles. Concrètement, ces dernières sont constituées chacune d'un soluté et d'une électrode, les solutés sont reliés entre eux par un pont salin qui leur permet d'échanger des ions, et les électrodes sont reliées entre elles par un circuit électrique sur le quel est placé un voltmètre. Les deux demi-piles, une fois reliées, forment une pile électrique fournissant un courant continu, alimenté par les réactions chimiques qui ont lieu spontanément aux électrodes dès lors qu'est formée la pile. Le sens du courant indique le couple de plus fort potentiel et la mesure de la force électromotrice (exprimée en volt) correspond au potentiel d'oxydo-réduction.

Oxydo-réduction

Notion de potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel rédox

Définition et schématisation d'une pile

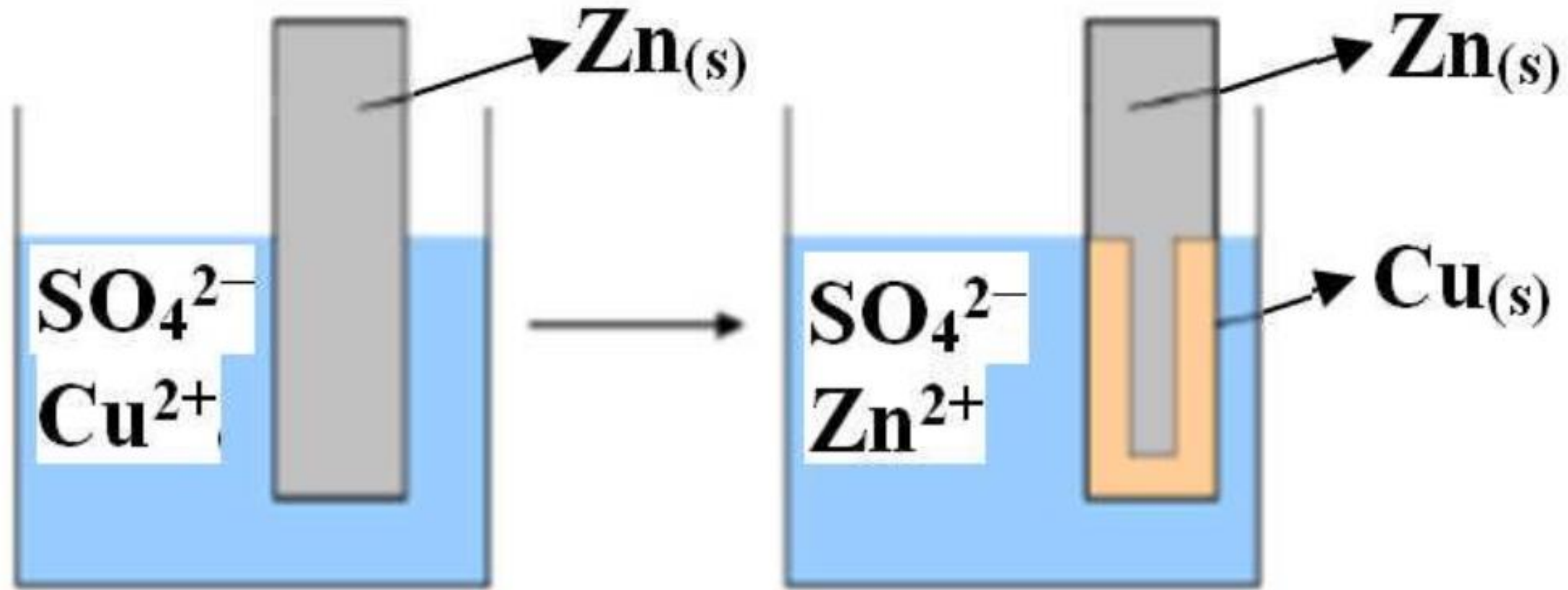
Une pile est donc un système qui est le siège de réactions redox spontanées. Elle constitue un générateur électrique. c'est l'association de deux couples redox Ox_1/Red_1 , Ox_2/Red_2 de potentiel différents :

$$\Delta E \geq 0.20 \text{ V.}$$

1. Transfert direct d'électrons (Voie chimique)

Les réactifs sont mis en contact direct : on plonge la lame de Zinc Zn(s) dans la solution de Cu^{2+}

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn(s)} \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$; $K = 1,9 \times 10^{37} \gg 10^4 \Rightarrow$ Réaction totale.



Remarque: Aucun moyen de visualiser ou d'agir sur le transfert d'électrons

Oxydo-réduction

Notion de potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel rédox

Définition et schématisation d'une pile

- Le système (ou dispositif) considéré est constitué :
 - ❖ De deux compartiments (ou deux demi-piles) contenant des solutions dans lesquelles plonge une lame métallique, (ou électrode). Ils sont le siège des deux demi-réactions redox, respectivement.
 - ❖ D'un fil métallique, conducteur du courant électrique (il assure donc le transfert des électrons).
 - ❖ Une séparation (jonction): pont salin ou paroi poreuse pour relier les deux compartiments et assurer la conduction des ions, sans que les solutions se mélangent.

Oxydo-réduction

Notion de potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel rédox

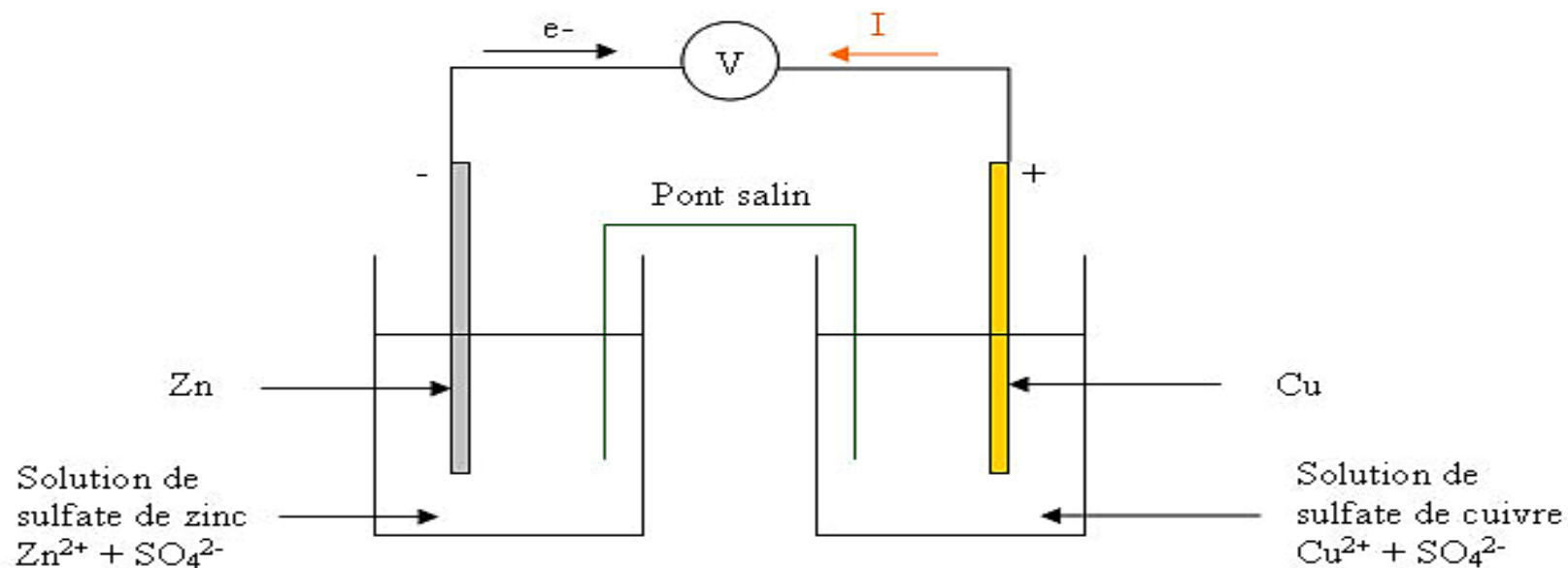
Exemple de la pile Daniell : Cette pile est nommée pile à densité de Daniell, elle fut l'une des premières cellules galvaniques qui ait trouvé une vaste utilisation pratique. Comme le montre le schéma ci-dessous, un pont salin relie une solution de sulfate de cuivre (CuSO_4) dans laquelle plonge une plaque de cuivre à une solution de sulfate de zinc (ZnSO_4) dans laquelle plonge une plaque de zinc.

Oxydo-réduction

Notion de potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel rédox

La pile Daniell est représentée par : **Zn / Zn²⁺ // Cu²⁺/Cu**.

Elle peut se schématiser de la façon suivante :

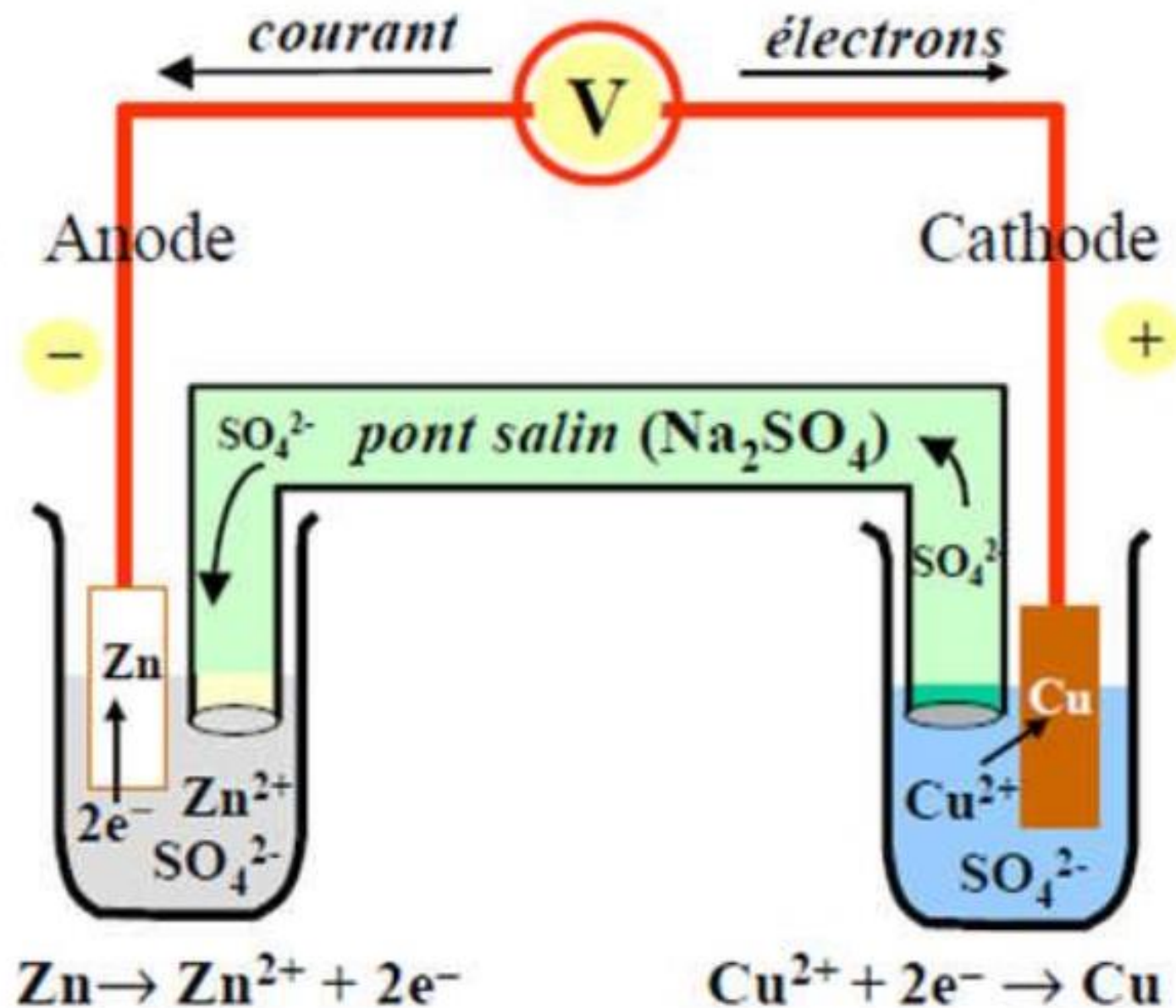


Oxydation

Anode

Cathode

Réduction



Oxydo-réduction

Notion de potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel rédox

On observe au cours du fonctionnement de cette pile :

- Une dissolution progressive de la lame de zinc.
- Un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre.
- Les électrons circulent de la lame de zinc vers la lame de cuivre dans le fil conducteur.

On en conclut que Zn constitue le pôle négatif et Cu le pôle positif.

Oxydo-réduction

Formule de Nernst

Le potentiel de la pile (cellule) correspond à la différence de potentiel entre les deux compartiments, celui de droite (la cathode) moins celui de gauche (l'anode). A noter, que le potentiel est toujours positif et que l'ENH est égal à zéro.

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

Quant au potentiel pour chaque compartiment [$\alpha\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \beta\text{Red}$], il est donné par l'équation de Nernst :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^\alpha}{[\text{Red}]^\beta}$$

Avec les produits et réactifs sont ceux de la demi-réaction (à l'équilibre) du compartiment, dans l'ordre où l'oxydant est pris comme réactif, α et β sont les coefficients stœchiométriques.

n : nombre de moles d'électrons

E^0 : force électromotrice standard (1 mol.L⁻¹; 1 atm)

R : constante des gaz parfaits = 8,31 J.K.mol⁻¹

F : constante de Faraday = 96500 C

T : activité des différentes espèces participant à la demi-réaction

Cette équation est plus souvent utilisée à 25°C, et à cette température on obtient

$RT/F \ln \approx 0,059 \log \approx 0,06 \log$
L'équation de Nernst s'écrit

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]^\alpha}{[Red]^\beta}$$

Oxydo-réduction

Formule de Nernst

Force électromotrice de la pile (f.e.m) ou différence de potentiel (d.d.p) :

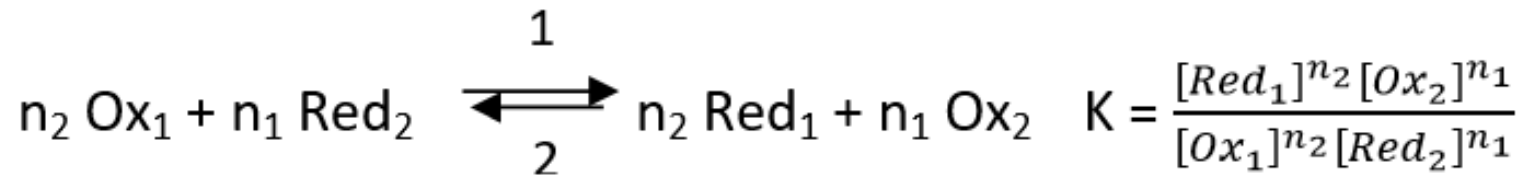
$$\Delta E = E_+ - E_- = E_{cathode} - E_{anode}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{[OX_1]}{[Red_1]} - \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[OX_2]}{[Red_2]} = \Delta E^0 + \frac{0.06}{n_1} \frac{n_2}{n_2} \log \frac{[OX_1]}{[Red_1]} - \frac{0.06}{n_2} \frac{n_1}{n_1} \log \frac{[OX_2]}{[Red_2]}$$

Oxydo-réduction

Formule de Nernst

Calcul de la constante de l'équilibre redox :



$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} - \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} = \Delta E^0 + \frac{0.06}{n_1} \frac{n_2}{n_2} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} - \frac{0.06}{n_2} \frac{n_1}{n_1} \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} = 0$$

$$= \Delta E^0 + \frac{0.06}{n_1 n_2} \log \frac{[\text{Ox}_1]^{n_2}}{[\text{red}_1]^{n_2}} - \frac{0.06}{n_1 n_2} \log \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{red}_2]^{n_1}} = \Delta E^0 - \frac{0.06}{n_1 n_2} \log \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} [\text{Red}_2]^{n_1}}$$

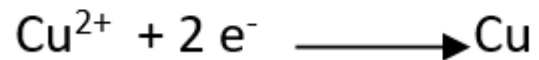
$$= \Delta E^0 - \frac{0.06}{n_1 n_2} \log K = 0 \Rightarrow K = 10^{\frac{n_1 n_2 \Delta E^0}{0.06}}$$

Oxydo-réduction

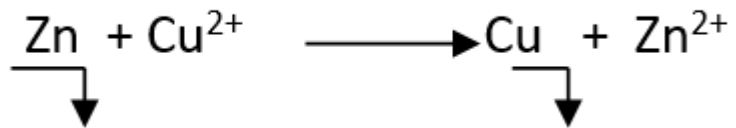
Notion de potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel rédox



(-) oxydation



(+) réduction



réaction globale de la pile.

Oxydo-réduction

Notion de potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel rédox

Fem(Force électromotrice) de la pile :

$$\Delta E = E_+ - E_- = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 1.11 \text{ V}$$

Quand $E_+ = E_- \Rightarrow$ réaction équilibrée ; pile utilisée.

D'après la réaction globale de la pile : $K = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$

$$E_+ = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + 0,03 \log [Cu^{2+}] ; E_- = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + 0,03 \log [Zn^{2+}]$$

$$\Delta E = 0 = \Delta E^0 - 0,03 \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \Delta E^0 - 0,03 \log K \text{ Donc } K = 10^{37} ; K \gg \gg$$

Oxydo-réduction

Notion de potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel rédox

Quantité de cuivre va se poser totalement sur la plaque. Plus K est grand, plus la durée de vie de la pile est grande. Ce sont les ions qui assurent la conduction en milieu interne (Zn^{2+} , SO_4^{2-}).