

# CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

## Chapitre 5 : Réactions d'oxydo-réduction (1<sup>ère</sup> partie)

Le terme « oxydation » fut d'abord utilisé pour décrire une réaction par combinaison avec l'oxygène lors d'études sur la combustion.

Exemple :

La notion d'oxydo-réduction a alors été associée au transfert d'oxygène d'une espèce à une autre. Une première évolution du concept a été de faire intervenir l'hydrogène : l'oxydation correspond à une perte d'hydrogène et la réduction à un gain d'hydrogène.

Exemple :

Ce n'est qu'au XX<sup>ème</sup> siècle, après la **découverte de l'électron par Thomson en 1897** et l'introduction du modèle atomique de Bohr en 1913, que la définition évolue en faisant appel à la notion d'échange d'électrons.

## 1 Oxydant et réducteur : généralités

### 1.1 Définitions

Oxydant :

Réducteur :

Oxydation d'une espèce :

Réduction d'une espèce :

Un oxydant et un réducteur forment un couple oxydant / réducteur, noté Ox / Red, lorsqu'ils sont liés par une relation d'échange électronique selon l'équation suivante (équation demi-électronique) :

Il s'agit d'un **couple accepteur / donneur d'électrons**.

Exemples :

Remarque : une espèce peut être à la fois oxydant et réducteur en intervenant dans deux couples oxydant / réducteur. On parle alors d'ampholyte oxydo-réducteur :  $Fe^{2+}$  ( $Fe^{2+}/Fe$  et  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ) ;  $H_2O$  ( $O_2/H_2O$  et  $H_2O/H_2$ ) ;  $H_2O_2$  ( $O_2/H_2O_2$  et  $H_2O_2/H_2O$ ).

Une réaction d'oxydo-réduction est donc un **échange d'électrons entre deux couples oxydant / réducteur** (il ne peut pas y avoir oxydation d'une espèce sans la réduction simultanée d'une autre espèce). L'équation-bilan d'une réaction d'oxydo-réduction peut être considérée comme la superposition de deux **demi-équations électroniques** mettant en jeu chacun des couples.

Exemples :

Attention ! Il ne doit pas rester d'électron dans l'équation bilan d'une réaction d'oxydo-réduction contrairement à une demi-équation.

## 1.2 Équation redox

Méthode d'établissement d'une équation de réaction d'oxydo-réduction :

1. Écrire les **demi-équations électroniques** et les équilibrer :
  - en modifiant les coefficients stoechiométriques devant les membres de couples oxydant / réducteur de façon à assurer la conservation des atomes communs aux deux membres ;
  - en ajoutant des ions  $H^+$  et / ou des molécules d'eau pour assurer la conservation des atomes d'hydrogène et d'oxygène ;
  - en ajoutant des électrons pour assurer la conservation des charges.
2. Équilibrer la réaction d'oxydo-réduction en faisant une **combinaison linéaire** des deux demi-équations électroniques de façon à égaler le nombre d'électrons échangés (en gardant les coefficients stoechiométriques les plus bas possibles).
3. Savoir écrire l'équation correspondante en **milieu basique** en ajoutant autant d'ions  $HO^-$  que d'ions  $H^+$  de chaque côté de l'équation pour former de l'eau.

Remarque : Pour alléger les équations, on se permettra d'utiliser la notation  $H^+$  plutôt que  $H_3O^+$ .

Exemple :  $Fe^{2+} + MnO_4^-$  (milieu acide), les couples considérés étant  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .

Cas de l'eau :

Application 1 : Établir l'équation d'oxydo-réduction pour la réaction de  $CN^-$  sur  $MnO_4^-$  en milieu basique, les couples impliqués étant  $MnO_4^{2-}/MnO_2$  et  $CNO^-/CN^-$ .

### 1.3 Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation (ou **degré d'oxydation**) est une grandeur **sans dimension** qui permet de rendre compte de l'état d'oxydation d'un élément au sein d'une espèce chimique.

C'est un entier relatif qui indique le nombre d'électrons formellement gagnés (atome réduit) ou perdus (atome oxydé) par rapport à l'état atomique. Il s'agit de la **charge que porterait un atome si les électrons de chaque liaison étaient attribués à l'atome le plus électronégatif**. La somme des nombres d'oxydation de chaque atome de l'espèce est alors égale à la charge globale cette espèce. Noté  $n_0$ , le nombre d'oxydation est donné en **chiffres romains**.

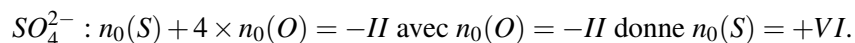
★ Ion monoatomique :

★ Corps simple diatomique :

★ Ion polyatomique ou molécule :

Dans la plupart des cas,  $n_0(H) = +I$  (sauf dans  $BH_3$  et  $H_2$ ) et  $n_0(O) = -II$  (sauf pour  $H_2O_2$ ,  $O_2$  et  $F_2O$ ). Cela permet de trouver le nombre d'oxydation des autres éléments par **conservation de la charge**.

Exemples :



Attention ! Dans certains cas, une molécule possède des atomes identiques n'ayant pas le même nombre d'oxydation. Il est alors nécessaire d'étudier la formule de Lewis. C'est le cas de l'ion thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  ou encore de l'ion peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$ .

**Lien entre le nombre d'oxydation extrême d'un élément et sa position dans la classification périodique :**

★ Oxydation : perte des électrons de valence d'un atome ;

★ Réduction : gain d'électrons pour compléter la couche de valence d'un atome.

Application 2 : Déterminer les degrés d'oxydation extrêmes du soufre ( $Z = 16$ ) et du chlore ( $S = 17$ )

L'**oxydation** d'un élément correspond à une **élévation de son nombre d'oxydation** et sa **réduction** correspond à une **diminution de son nombre d'oxydation**. La variation du nombre d'oxydation correspond donc au nombre d'électrons échangés.  $\rightarrow$

Cas particulier d'une réaction de **dismutation** : le nombre d'oxydation d'un même élément augmente et diminue simultanément ( $2 Cu_{(aq)}^+ = Cu_{(aq)}^{2+} + Cu_{(s)}$ ). La réaction inverse est appelée **médiamutation**.

## 2 Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydo-réduction

Un potentiel électrique peut être attribué à un couple oxydant / réducteur pour des conditions données. Dans la mesure où seules des **différences de potentiel** peuvent être mesurées expérimentalement, déterminer le potentiel d'oxydo-réduction d'un couple oxydant / réducteur revient à mesurer la différence de potentiel d'une pile mettant en jeu ce couple au sein d'une électrode, et une autre **électrode dite de référence**.

### 2.1 Description d'une pile

Une pile permet de transformer de l'énergie chimique, dégagée par une réaction d'oxydo-réduction spontanée, en énergie électrique. Elle est constituée de **deux demi-piles** (association d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique), **associées aux deux demi-réactions électroniques** concernant les deux couples mis en présence. Ces derniers sont placés dans deux compartiments différents de façon à fournir de l'énergie électrique dans un circuit extérieur via un transfert d'électrons au niveau des électrodes. La fermeture du circuit et l'électroneutralité sont assurés par une circulation d'ions (pont salin).

★ **Cathode** :

★ **Anode** :

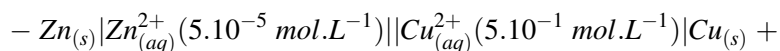
Conventionnellement, on représente le **pôle négatif à gauche** et le **pôle positif à droite**. Les électrons circulent du pôle négatif vers le pôle positif à l'extérieur du générateur. Pour nommer la pile, on utilise une virgule entre deux constituants d'une même phase, un trait simple pour représenter une jonction entre deux phases différentes et un double trait pour présenter une jonction électrolytique (pont salin).

La différence de potentiel mesurée aux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite pas est nommée **force électromotrice** (f.e.m.) de la pile ou tension à vide.

La **capacité d'une pile** (en Coulomb, C) est la quantité maximale d'électricité fournie par la pile lorsque l'avancement final est atteint :

$$Q = n_e N_a e = n_e F = I \Delta t$$

Exemple : pile Daniell



Lorsque la pile débite, la réaction d'oxydo-réduction a lieu : un oxydant et un réducteur de chaque couple sont consommés. La connaissance du potentiel électrique de chaque pôle permet de prévoir le **sens spontané d'évolution de la réaction globale de la pile** :

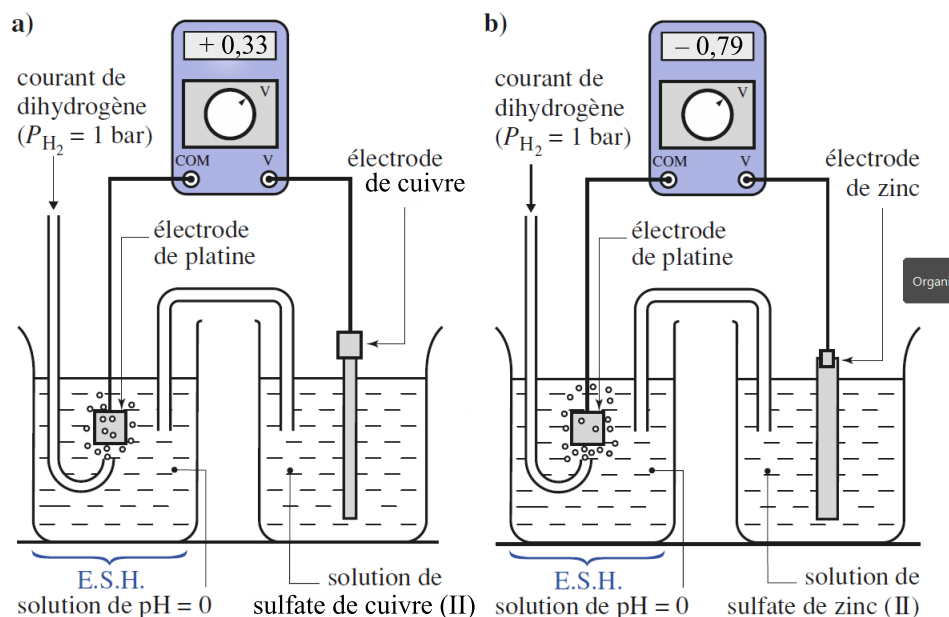
Lorsqu'on mesure une différence de potentiel nulle aux bornes de la pile, cela signifie que **la pile ne débite plus**, soit parce que la réaction est à l'équilibre thermodynamique soit parce qu'un des réactifs ( $Zn_{(s)}$  ou  $Cu_{(aq)}^{2+}$ ) a totalement disparu).

Remarque : Le phénomène inverse, correspondant à un **électrolyseur**, permet de transformer de l'énergie électrique en énergie chimique. Grâce à cette électrolyse, une réaction non spontanée peut avoir lieu. La cathode correspond alors au pôle négatif et l'anode au pôle positif.

## 2.2 Potentiel d'oxydo-réduction

Ne pouvant mesurer que des différences de potentiel, **le potentiel d'une électrode associée à un couple Ox / Red** (que l'on assimilera au potentiel d'oxydo-réduction de ce couple) **est la force électromotrice d'une pile dans laquelle la cathode est une électrode de référence** (l'électrode standard à hydrogène, ESH) et l'anode est l'électrode du couple Ox / Red. Le potentiel d'électrode est donc relatif à celui de l'ESH.

L'**électrode standard à hydrogène** fait intervenir le couple  $H^+/H_{2(g)}$ . L'électrode est constituée de platine en contact avec une solution d'ions  $H^+_{(aq)}$  telle que  $a(H^+) = 1$ , dans laquelle barbote du dihydrogène tel que  $a(H_2) = 1$ . Par convention, son potentiel est égal à 0 V. Il s'agit en fait d'une électrode théorique non réalisable expérimentalement. La réalisation pratique de l'ESH est l'électrode normale à hydrogène (ENH) pour laquelle  $[H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $P(H_2) = 1 \text{ bar}$ .



La f.e.m. est par convention positive (en volt, V) et égale à la différence de potentiel de l'électrode de droite par le potentiel de l'électrode de gauche. Cela revient à mettre en série deux piles mettant en jeu l'ESH.

## 2.3 Équation de Nernst

L'équation de Nernst fournit une expression du potentiel d'oxydo-réduction pour un couple Ox / Red donné à l'équilibre :

Remarque : Les activités des espèces apparaissant du côté de l'oxydant dans l'équation sont prises en compte au numérateur, celles apparaissant du côté du réducteur sont prises en compte au dénominateur, sans oublier les coefficients stoechiométriques associés.

Le **potentiel standard**  $E^o$  est une constante thermodynamique tabulée à une température donnée et caractéristique d'un couple Ox / Red. Il s'agit du potentiel d'oxydo-réduction de ce couple lorsque l'oxydant et le réducteur sont pris dans leur **état standard**.

Exemple : Retrouver la f.e.m. de la pile Daniell avec  $E_{Cu^{2+}/Cu}^o = 0,34 \text{ V}$  et  $E_{Zn^{2+}/Zn}^o = -0,76 \text{ V}$

### 3 Prédiction des réactions d'oxydo-réduction

#### 3.1 Diagramme de prédominance ou d'existence

De la même façon que pour les couples acido-basiques, on peut déterminer la forme oxydo-réductrice majoritaire en fonction du potentiel  $E$  pour un couple Ox / Red. Si les espèces sont en solution, il s'agit d'un **diagramme de prédominance**. Si les membres du couple sont dans des phases différentes, il s'agit d'un **diagramme d'existence**.

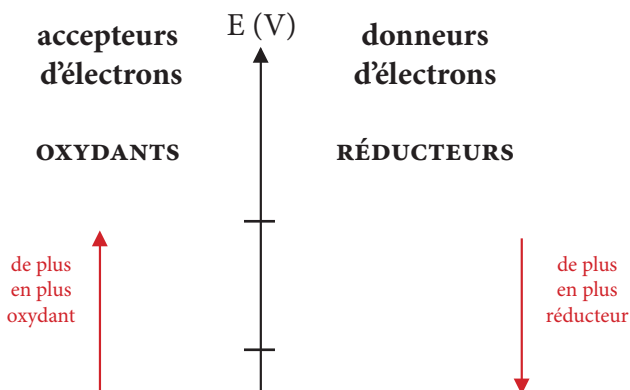


Application à la prévision de réactions :

### 3.2 Échelle de potentiel d'oxydo-réduction

Pour prévoir le sens d'une réaction d'oxydo-réduction spontanée, il faut comparer les potentiels d'oxydo-réduction des couples Ox / Red. La réaction spontanée correspond à la **réaction de l'oxydant le plus fort** (potentiel le plus élevé) **sur le réducteur le plus fort** (potentiel le plus faible).

En général, on se contente de comparer les potentiels standards lorsqu'ils présentent un écart de plusieurs centaines de mV car le terme en logarithme est négligeable dans les conditions de concentration usuelles et n'inverse pas l'ordre des  $E^\circ$ .

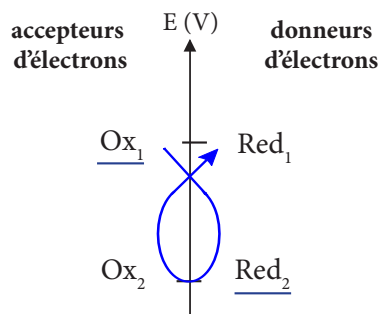


Remarque : on retrouve les tendances évoquées sur la classification périodique : les dihalogènes sont de bons oxydants et forment l'ion halogénure correspondant ( $Cl_{2(g)} + 2e^- = 2Cl_{(aq)}^-$ ), les alcalins et alcalino-terreux sont de bons réducteurs ( $Na_{(s)} = Na_{(aq)}^+ + e^-$ ;  $Mg_{(s)} = Mg_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ ), les métaux sont de bons réducteurs à l'exception des métaux nobles (Pt, Au, Ag, Ir, etc.)

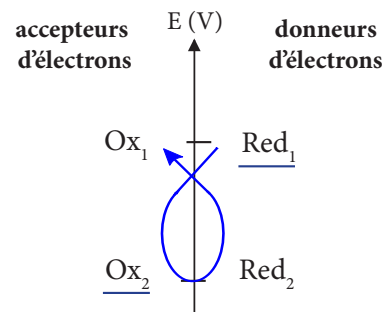
Il est possible de calculer la valeur de la **constante d'équilibre** associée à la réaction d'oxydo-réduction à partir des valeurs de  $E^\circ$ . En effet, à l'équilibre, les espèces oxydo-réductrices coexistent et il n'y a plus d'évolution des activités : **les potentiels d'oxydo-réduction des couples Ox / Red sont égaux.**

Exemple : pile Daniell

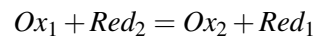
De façon générale, pour n électrons échangés :



$$K = 10^{+\frac{n\Delta E^o}{0,06}}$$



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



$$\log(K) = n \frac{E^o(Ox_1/Red_1) - E^o(Ox_2/Red_2)}{0,06}$$

Remarque : Comme pour les réactions acido-basiques, de complexation ou de précipitation, on peut appliquer la méthode de la réaction prépondérante pour déterminer la composition d'un état d'équilibre pour un mélange d'espèces oxydo-réductrices.

### 3.3 Influence de quelques facteurs

La précipitation ou la complexation des formes oxydo-réductrices ainsi que la modification du pH d'une solution peuvent modifier la prévision d'une réaction spontanée. En effet, il faudra alors comparer les **potentiels standards apparents** mettant en jeu le  $pK_s$ , le  $pK_d$  ou le  $pH$  des différents couples considérés.

**Précipitation** : cas de l'ajout de  $Cl^-$  sur  $Ag^+$  pour le couple  $Ag^+/Ag$  ( $E^o = 0,80\text{ V}$  ;  $pK_s(AgCl) = 9,7$ )

**Complexation** : cas de l'ajout de  $NH_3$  sur  $Ag^+$  ( $E^o(Ag^+/Ag) = 0,80\text{ V}$  ;  $pK_d[Ag(NH_3)_2]^+ = 7,2$ )

**pH** : cas du manganèse dans le couple  $MnO_4^- / Mn^{2+}$