

Réactions d'oxydo-réduction

Au programme

Savoirs

- ◇ Oxydants et réducteurs, réactions d'oxydoréduction, nombre d'oxydation, dismutation et médiamutation.
- ◇ Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom, nature et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du peroxyde d'hydrogène.
- ◇ Pile, tension à vide, potentiel d'électrode, formule de NERNST, électrodes de référence.
- ◇ Diagrammes de prédominance ou d'existence.
- ◇ Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction.

Savoir-faire

- ◇ Relier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant.
- ◇ Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique.
- ◇ Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
- ◇ Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode.
- ◇ Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
- ◇ Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.



Sommaire

I Oxydants et réducteurs	3
I/A Couples oxydo-réducteurs	3
I/B Nombre d'oxydation	4
II Distribution des espèces d'un couple	5
II/A Potentiel d'un couple	5
II/B Diagramme de prédominance	7
III Réactions entre couples	7
III/A Réactions d'oxydoréduction	7
III/B Sens de réaction	8
III/C Cas particuliers	9
III/D Calcul de constantes d'équilibre	10
IV Piles électrochimiques	10
IV/A Présentation	10
IV/B Potentiel d'électrode	11
IV/C Charge totale d'une pile	11

Résultats phares



Liste des définitions

Définition 6.1 : Oxydant et réducteur	3
Définition 6.2 : Nombre d'oxydation	4
Définition 6.3 : Force des oxydants et des réducteurs	7
Définition 6.4 : Réaction d'oxydoréduction	7
Définition 6.5 : Dismutation	9
Définition 6.6 : Médiamutation	9
Définition 6.7 : Piles électrochimiques	10
Définition 6.8 : Force électromotrice	11
Définition 6.9 : Électrodes de référence	11



Liste des propriétés

Propriété 6.1 : Nombre d'oxydation	5
Propriété 6.2 : Formule de NERNST	5
Propriété 6.3 : Potentiel en solution	10
Propriété 6.4 : Quantité d'électricité d'une pile	11



Liste des applications

Application 6.1 : Équilibrage d'une équation redox	3
Application 6.2 : Calculs de nombres d'oxydation	5
Application 6.3 : Calcul de potentiels	6
Application 6.4 : Stabilité par dismutation ou médiamutation	9
Application 6.5 : Calcul de constante d'équilibre	10
Application 6.6 : Calcul de la f.e.m. de la pile DANIELL	11
Application 6.7 : Charge de la pile DANIELL	11



Liste des remarques

Remarque 6.1 : Autour des demi-équations	4
Remarque 6.2 : Autour de la formule de NERNST	6



Liste des exemples

Exemple 6.1 : Couples simples	3
Exemple 6.2 : Couples à connaître	4
Exemple 6.3 : Illustrations simples du nombre d'oxydation	4
Exemple 6.4 : Nombre d'oxydation et structure électronique	5
Exemple 6.5 : Équilibrage d'équations redox	8
Exemple 6.6 : Dismutation du fer	9



Liste des points importants

Important 6.1 : Règles de calcul nombre d'oxydation	5
Important 6.2 : Diagramme de prédominance	7
Important 6.3 : Sens spontané de réaction	8



Liste des erreurs communes

Attention 6.1 : Utilisation des diagrammes redox	7
Attention 6.2 : Réactions d'oxydoréduction	8
Attention 6.3 : Calcul de constantes	10



I Oxydants et réducteurs

I/A Couples oxydo-réducteurs

Définition 6.1 : Oxydant et réducteur

- Un **oxydant** est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons ;
- Un **réducteur** est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons ;
- Un **couple** oxydant-réducteur, noté Ox/Red¹, est associé *via* la **demi-équation** électronique :



Exemple 6.1 : Couples simples

- Le cuivre : $\text{Cu}_{(s)} = \text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ Cu^{2+} oxydant, Cu réducteur
- Le zinc : $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ De même
- Le dichlore : $2\text{Cl}_{(aq)}^- = \text{Cl}_{2(g)} + 2e^-$ Cl_2 oxydant, Cl^- réducteur

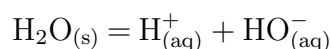
Outils 6.1 : Équilibrer une demi-réaction

Pour équilibrer une demi-équation en **milieu acide** :

- Équilibrer les éléments **autres que O ou H** ;
- Équilibrer l'**oxygène** avec $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$;
- Équilibrer les **hydrogènes** avec $\text{H}_{(aq)}^+$;
- Équilibrer les **charges** avec e^-

Si le **milieu est basique**, écrire une équation avec des $\text{H}_{(aq)}^+$ n'est pas représentatif de la réalité :

- On **remplace H^+ par HO^-** grâce à l'autoprotolyse de l'eau :

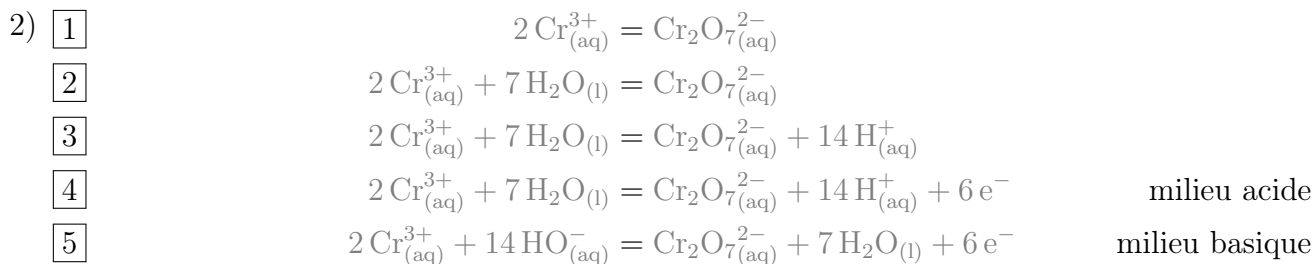


Application 6.1 : Équilibrage d'une équation rédox

- Équilibrer la demi-équation du couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ en milieu basique.
- Équilibrer la demi-équation du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

- $\text{MnO}_{2(s)} = \text{MnO}_{4(aq)}^-$
 - $\text{MnO}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{MnO}_{4(aq)}^-$
 - $\text{MnO}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{MnO}_{4(aq)}^- + 4\text{H}_{(aq)}^+$
 - $\text{MnO}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{MnO}_{4(aq)}^- + 4\text{H}_{(aq)}^+ + 3e^-$ milieu acide
 - $\text{MnO}_{2(s)} + 4\text{HO}_{(aq)}^- = \text{MnO}_{4(aq)}^- + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 3e^-$ milieu basique

1. On fera donc particulièrement au sens qui n'est pas « redox » !



Exemple 6.2 : Couples à connaître

◇ Ions tétrathionate/ion thiosulfate



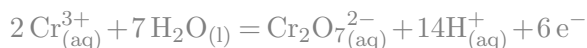
◇ Ion permanganate/ion manganèse II



◇ Ion hypochlorite/ion chlorure



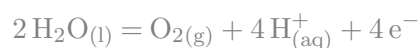
◇ Ion dichromate/ion chrome III



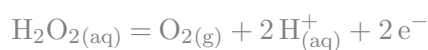
◇ Peroxyde d'hydrogène²/eau



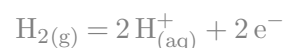
◇ dioxygène/eau



◇ dioxygène/peroxyde d'hydrogène



◇ Eau/dihydrogène



Remarque 6.1 : Autour des demi-équations

- ◇ Ces demi-équation ne représentent pas de réelles transformations chimiques, on ne peut faire intervenir explicitement des électrons libres : ce sont des outils.
- ◇ Comme pour les réactions acide-base, certaines espèces sont à la fois oxydante et réductrice.

I/B Nombre d'oxydation



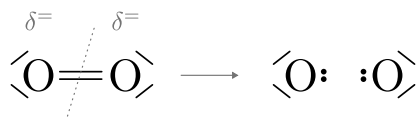
Définition 6.2 : Nombre d'oxydation

Le **nombre d'oxydation**³ d'un **atome dans une molécule** est le nombre de charges élémentaires e qu'il porterait si on venait à répartir les électrons des liaisons aux **plus électronégatifs**. Il s'écrit en chiffres romains.



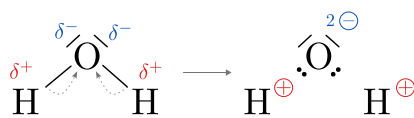
Exemple 6.3 : Illustrations simples du nombre d'oxydation

◇ Oxygène dans dioxygène :



Après répartition fictive des électrons, chaque oxygène est neutre : $\text{n.o.}(\text{O}) = 0$

◇ Oxygène et hydrogène dans l'eau :



Après la répartition fictive des électrons, $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$ et $\text{n.o.}(\text{H}) = +\text{I}$

2. Aussi appelée « eau oxygénée »

3. Aussi **degré d'oxydation**

Propriété 6.1 : Nombre d'oxydation

- Le nombre d'oxydation d'un élément est lié à sa **structure électronique** : dans un édifice chaque élément cherche à se rapprocher de la structure des gaz nobles en remplissant ou vidant sa couche de valence, et son nombre d'oxydation est donc **borné**.
- Lors d'une **oxydation**, **n.o.** \nearrow ; lors d'une **réduction**, **n.o.** \searrow .

Exemple 6.4 : Nombre d'oxydation et structure électronique

- Oxygène** : $\chi_O \nearrow \Rightarrow$ souvent chargé $-2e$
- Alcalins** : facilement $+I$
- Alcalinos-terreux** : facilement $+II$
- Halogènes** : facilement $-I$
- Gaz nobles** : pas d'oxydation ou de réduction

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

Important 6.1 : Règles de calcul nombre d'oxydation

- Le n.o. d'un élément seul est égal à sa charge ;
- La somme des n.o. des éléments d'une molécule est égale à la charge de la molécule ;
- En général, dans les molécules et ions complexes, $\text{n.o.}(H) = +I$;
- En général, dans les molécules et ions complexes, $\text{n.o.}(O) = -II$ (sauf si cela met en défaut les règles précédentes).

Application 6.2 : Calculs de nombres d'oxydation

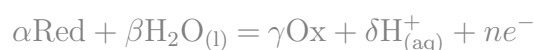
- $\text{Cu} : \text{n.o.}(\text{Cu}) = 0$ $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{n.o.}(H) = +I \Rightarrow 2 \cdot 1 + 2 \cdot \text{n.o.}(O) = 0 \Leftrightarrow \text{n.o.}(O) = -I$
- $\text{Cu}^{2+} : \text{n.o.}(\text{Cu}) = +II$ $\text{IO}_3^- : \text{n.o.}(O) = -II \Rightarrow \text{n.o.}(I) + 3 \cdot (-2) = -1 \Leftrightarrow \text{n.o.}(I) = +V$
- $\text{Fe}^{3+} : \text{n.o.}(\text{Fe}) = +III$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} : \text{n.o.}(O) = -II \Rightarrow 2 \cdot \text{n.o.}(S) + 3 \cdot (-2) = -2 \Rightarrow \text{n.o.}(S) = +II$

Transition

Ainsi, l'équilibre entre les espèces d'un couple repose sur la capacité du milieu à recevoir ou perdre des électrons : les couples oxydant-réducteur ont donc des caractéristiques électriques.

II Distribution des espèces d'un couple**II/A Potentiel d'un couple****Propriété 6.2 : Formule de NERNST**

Pour une demi-équation d'oxydoréduction



le potentiel électrique d'une solution à l'équilibre est donné par la formule de NERNST :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^\gamma [\text{H}^+]^\delta}{a_{\text{Red}}^\alpha c^{\circ\delta}}$$

- ◇ E est le potentiel, et s'exprime en volts ;
- ◇ E° est le potentiel standard du couple à la température T ;
- ◇ n le nombre d'électrons échangés (variation du degré d'oxydation) ;
- ◇ R la constante des gaz parfaits en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- ◇ T la température en kelvins ;
- ◇ \mathcal{F} la constante de FARADAY, représentant la charge électrique d'une mole de protons :

$$\mathcal{F} = e\mathcal{N}_A = 96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}}$$

D'où la forme commune :

$$\boxed{E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^\gamma [\text{H}^+]^\delta}{a_{\text{Red}}^\alpha c^{\circ\delta}}}$$



Remarque 6.2 : Autour de la formule de NERNST

- ◇ Faites attention au passage du logarithme en base e (\ln) au logarithme décimal :

$$\log x = \frac{\ln x}{\ln 10}$$

- ◇ Le potentiel seul n'a pas de sens de manière absolue : il est défini à une constante près. Il faut donc choisir une référence arbitraire afin de fixer toutes les valeurs. On choisit pour cela le premier couple de l'eau

$$E^\circ(\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V}$$



Application 6.3 : Calcul de potentiels

Donner les potentiels des couples suivants :

- ◇ $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$: $\text{Fe}_{(\text{s})} = \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^-$

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

- ◇ $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} = \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + \text{e}^-$

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

- ◇ $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{MnO}_{4(\text{aq})}^- + 8 \text{H}_{(\text{aq})}^+ + 5 \text{e}^-$

$$E = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log\left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}\right)$$

- ◇ $\text{H}_{(\text{s})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ $\text{H}_{2(\text{g})} = 2 \text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2 \text{e}^-$

$$E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{H}^+]^2 p^\circ}{p_{\text{H}_2}}\right)$$

II/B Diagramme de prédominance

Important 6.2 : Diagramme de prédominance

Pour $\alpha \text{Red} = \gamma \text{Ox} + ne^-$ on a $E = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{\text{Ox}}^\gamma}{a_{\text{Red}}^\alpha} \right)$

On utilisera alors une **convention de tracé** donnant la valeur de $(a_{\text{Ox}}^\gamma)/(a_{\text{Red}}^\alpha)$ à la limite pour trouver E_{lim} , afin de tracer le diagramme de prédominance :

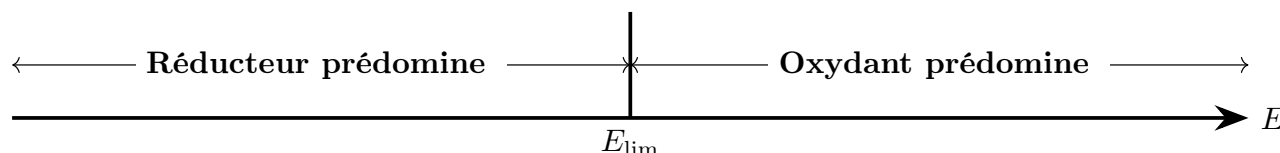


FIGURE 6.1 – Diagramme de prédominance générique

Attention 6.1 : Utilisation des diagrammes redox

Ce raisonnement n'est valable **que pour un couple simple**, sans autres espèces dans la demi-réaction. À partir du moment où les protons H^+ interviennent, les diagrammes seront à 2 dimensions : ce sont les **diagrammes potentiel-pH** (cf. chapitre suivant).

Définition 6.3 : Force des oxydants et des réducteurs

Comme dans le cas des couples acide-base, on peut parler de la force d'un oxydant ou d'un réducteur selon la valeur du potentiel standard :

E°	Oxydant	Réducteur
Élevé	fort	faible
Bas	faible	fort

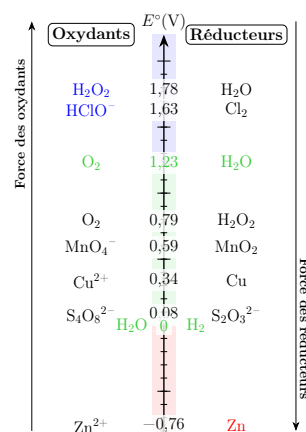


FIGURE 6.2 – Échelle des E°

III Réactions entre couples

III/A Réactions d'oxydoréduction

Définition 6.4 : Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction de **transfert d'électrons** entre deux espèces :



- ◇ L'oxydant capte un (des) électrons, il subit une réduction et son n.o. diminue ;
- ◇ Le réducteur cède un (des) électrons, il subit une oxydation et son n.o. augmente.

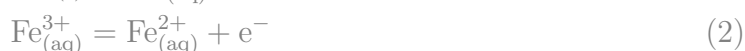
Attention 6.2 : Réactions d'oxydoréduction

- ◇ Il n'y a jamais d'électrons dans la réaction bilan ;
- ◇ La somme des n.o. est conservée pendant une réaction redox.

Exemple 6.5 : Équilibrage d'équations redox

- 1) Écrire et équilibrer la réaction entre $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Cu}_{(\text{s})}$. Les couples mis en jeu sont $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.
- 2) Écrire et équilibrer la réaction entre $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{-}$. Les couples mis en jeu sont $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{-}/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$

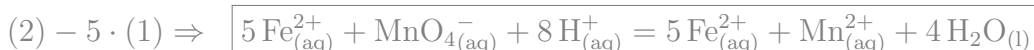
- 1) On écrit les deux demi-équations :



$$2 \cdot (2) - (1) \Rightarrow$$



- 2) On écrit les deux demi-équations :



III/B Sens de réaction

Ainsi, comme pour les réactions acide-base, on peut déterminer la stabilité de certains ions en solution, que ce soit par la superposition des diagrammes de prédominance ou par la règle du gamma sur une échelle en E° :

Important 6.3 : Sens spontané de réaction

Au cours d'une réaction d'oxydoréduction, l'**oxydant le plus fort** (de E° le plus élevé) réagit avec le **réducteur le plus fort** (de E° le plus faible). Cette règle schématise avec la **règle du gamma**, voir Figure 6.4.

Cela se détermine aussi avec un diagramme de prédominance. En effet, deux espèces de **domaines disjoints** vont réagir ensemble pour donner les espèces qui peuvent exister ensemble au même potentiel, voir Figure 6.3.

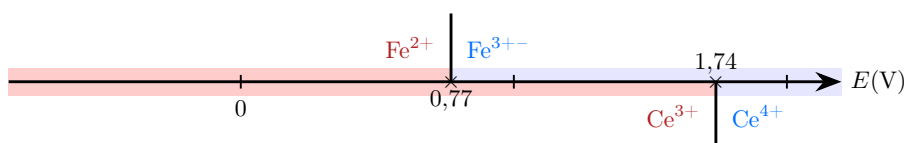


FIGURE 6.3 – Domaines disjoints.

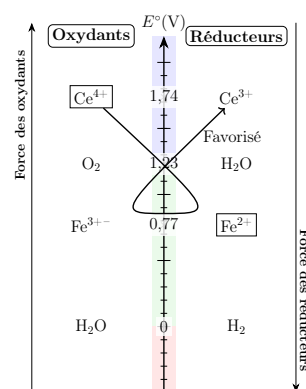
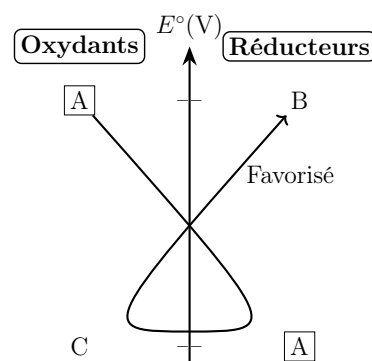


FIGURE 6.4 – Échelle E°

III/C Cas particuliers

Définition 6.5 : Dismutation

Une réaction dans laquelle le **réactif** est à la fois **oxydant** et **réducteur** est appelée **dismutation**. On la schématise par la règle du gamma ci-contre, et on écrit cette réaction



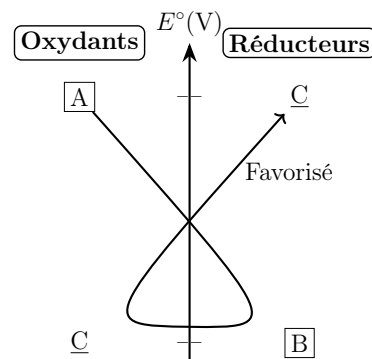
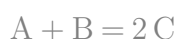
Exemple 6.6 : Dismutation du fer

C'est le cas de l'ion Fe^{2+} qui intervient dans les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et Fe^{2+}/Fe : les potentiels standard donnent



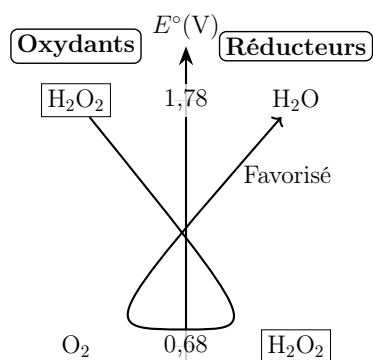
Définition 6.6 : Médiamutation

Une réaction dans laquelle le **produit** est à la fois **oxydant** et **réducteur** est appelée **médiamutation**. On la schématise par la règle du gamma ci-contre, et on écrit cette réaction

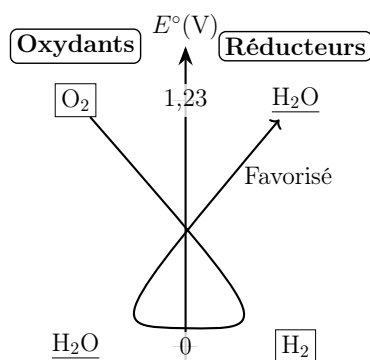


Application 6.4 : Stabilité par dismutation ou médiamutation

Montrer que l'eau oxygénée H_2O_2 est instable et que l'eau est stable. On donne $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,78\text{ V}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68\text{ V}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{ V}$ et $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0,0\text{ V}$.



Spontanément, H_2O_2 réagit avec lui-même pour former H_2O et O_2 .



Spontanément, H_2 réagit avec O_2 lui-même pour former H_2O .

III/D Calcul de constantes d'équilibre

Propriété 6.3 : Potentiel en solution

Il y a unicité du potentiel en solution : en présence de plusieurs couples rédox dans la solution, les potentiels rédox des différents couples sont égaux à l'équilibre. On trouve ainsi la constante d'équilibre d'une réaction :

$$\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 = \text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \Rightarrow K = \frac{a_{\text{Red}_1} a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Red}_2}} \Leftrightarrow K = 10^{\frac{n}{0,06}(E_1^\circ - E_2^\circ)}$$

Attention 6.3 : Calcul de constantes

Ne vous précipitez pas avec les formules, s'il est demandé de **déterminer** il faut faire le calcul ! De même, ne vous trompez pas de sens dans la soustraction : tout dépend du sens de la réaction étudiée.

Application 6.5 : Calcul de constante d'équilibre

Calculer la constante de réaction entre l'eau oxygénée et l'ion permanganate.

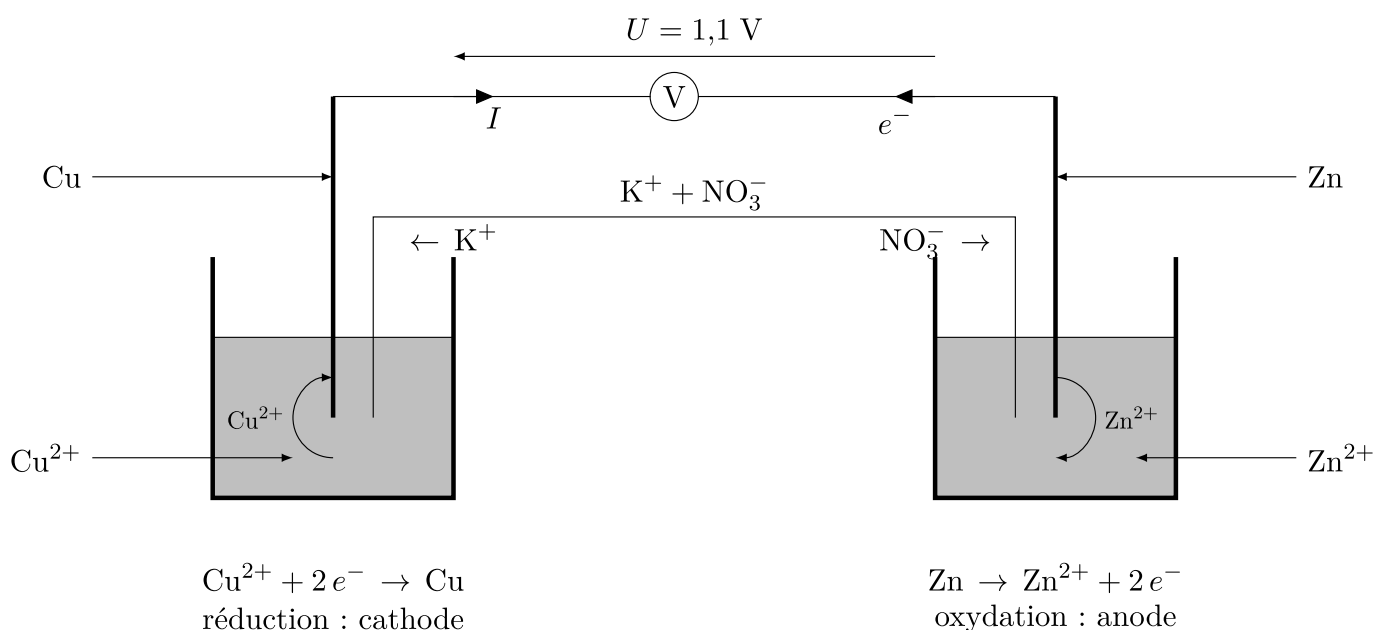
IV Piles électrochimiques

Par essence, les réactions d'oxydoréduction sont le siège de l'échange d'électrons : en imposant que le transfert se fasse par un circuit électrique extérieur à la solution, on pourra mettre en évidence et utiliser cette énergie en réalisant une pile.

IV/A Présentation

Définition 6.7 : Piles électrochimiques

On appelle



IV/B Potentiel d'électrode**Définition 6.8 : Force électromotrice**

a

Application 6.6 : Calcul de la f.e.m. de la pile DANIELL

Définition 6.9 : Électrodes de référence**IV/C** Charge totale d'une pile**Propriété 6.4 : Quantité d'électricité d'une pile**

$$Q = n\xi_{\text{eq}}\mathcal{F}$$

Application 6.7 : Charge de la pile DANIELL