



## I-2- Degré d'oxydation DO (nombre d'oxydation NO) :

C'est la **charge fictive** portée par un élément dans un composé chimique. Le degré d'oxydation 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.

Cependant, on peut **déterminer** les **DO** à partir des **règles conventionnelles** suivantes :

- Dans un corps simple le **DO** de l'élément est nul

### Exemple :

H<sub>2</sub> : DO (H) = 0 , O<sub>2</sub>: DO (O) = 0, N<sub>2</sub>: DO (N) = 0, Cu : DO (Cu) = 0, S : DO (S) = 0.

- Le DO d'un élément sous forme d'ion simple est égal à la charge en valeur algébrique.

### Exemple :

Na<sup>+</sup>: DO = +1 , Fe<sup>2+</sup>: DO = +2, Cl<sup>-</sup>: DO = -1, S<sup>2-</sup>: DO = -2

- Le DO de l'Hydrogène combiné est **+1** (**-1** dans les hydrures : Li H, Ca H<sub>2</sub>, ...).
- Le DO de l'Oxygène combiné est **-2** (**-1** dans les peroxydes : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ...; et **+2** dans F<sub>2</sub>O).
- La somme des DO de tous les atomes constituant une molécule (neutre) est égale à zéro.
- Dans un ion polyatomique, la somme des DO est égale à la charge de l'ion.

### Exemples :

Calcul du DO de quelques éléments dans différents composés :

Composé	Mn	Mn <sup>2+</sup>	Mn(OH) <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	KMnO <sub>4</sub>
<b>DO(Mn)</b>	0	+2	+2	+4	+3	+7
Composé	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>	S	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>
<b>DO(S)</b>	-2	+4	0	+6	+2	+6
Composé	NO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	NO	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
<b>DO(N)</b>	+4	-3	+5	0	+2	-3

### Remarque :

- En appliquant ces règles on obtient un DO **moyen**, qui peut être fractionnaire, mais suffisant pour déterminer le nombre d'électrons échangés lors de la réaction d'oxydoréduction.
- DO fractionnaire implique l'existence de plusieurs états d'oxydations pour un élément.

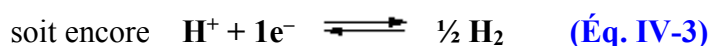
Cela dépendra du composé dans lequel est engagé cet élément.

- Si lors d'une réaction aucune variation des NO des éléments n'est observée, celle-ci n'est pas une réaction redox.

### I-3- Notion de force des oxydants et des réducteurs :

On sait qu'un **oxydant** est d'autant plus **fort** qu'il a davantage **tendance à capter des électrons**, la force d'un réducteur étant au contraire définie par tendance à céder des électrons. **Oxydant et réducteur conjugués** vont donc présenter des **tendances opposées**.

La force d'un couple redox est définie par rapport à un système de référence, comme dans le cas des acides et bases, celui du couple oxydant de l'eau :



On définit le pouvoir oxydant du couple Ox/Red par le potentiel  $E_{\text{Ox/Red}}$ , ou potentiel redox, par rapport à l'électrode à hydrogène normale (E.N.H), en posant par convention  **$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$** . Ce potentiel, mesuré dans les conditions normales de Pression et de Température ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ), est appelé **potentiel standard** et noté  $E^\circ_{\text{Ox/red}}$ . Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs de  $E^\circ$  de quelques couples redox

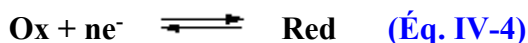
Couple rédox	Equation rédox	Potentiel standard en V
Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Ag	0,7996
Au <sup>+</sup> /Au	Au <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Au	1,692
Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Br <sup>-</sup>	1,087
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Br <sub>2</sub>	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> → 1/2Br <sub>2</sub> + 3 H <sub>2</sub> O	1,482
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Br <sup>-</sup>	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → Br <sup>-</sup> + 3 H <sub>2</sub> O	1,423
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> /Cr <sup>3+</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → 2Cr <sup>3+</sup> + 7 H <sub>2</sub> O	1,33
ClO <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	ClO <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> → Cl <sup>-</sup> + 2 OH <sup>-</sup>	0,81
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cu	0,342
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Fe	<b>-0,447</b>
Fe <sup>3+</sup> /Fe	Fe <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Fe	-0,037
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Fe <sup>2+</sup>	<b>0,771</b>
<b>H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub></b>	<b>2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub></b>	<b>0</b>
H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>	2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	-0,828
Hg <sup>2+</sup> /Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-0,92
I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2I <sup>-</sup>	0,536
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mg	-2,37
Mn <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup>	1,542
<b>MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup></b>	<b>MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> + 8H<sup>+</sup> + 5e<sup>-</sup> → Mn<sup>2+</sup> + 4 H<sub>2</sub>O</b>	<b>1,507</b>
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Na	-2,71
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ni	-0,257
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O	1,229
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pb	-0,126
PbO <sub>2</sub> /Pb <sup>2+</sup>	PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	1,455
Pt <sup>2+</sup> /Pt	Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pt	1,18
S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,08
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Sn	-0,1375
Sn <sup>4+</sup> /Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Sn <sup>2+</sup>	0,151
Ti <sup>2+</sup> /Ti	Ti <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ti	-1,63
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Zn	-0,76

### Exemples:

$E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,447 \text{ V}$  ;  $E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,507 \text{ V}$  ;  $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$

### I-4 Potentiel d'oxydoréduction - Equation de Nernst :

D'une manière générale on peut représenter un couple redox par la demi-réaction:



Le **pouvoir oxydant** ou **réducteur** d'une espèce **dépend** non seulement de  $E^\circ$  mais aussi des **concentrations en solution**. Si on considère le couple redox :



La **loi de Nernst** permet d'écrire le potentiel en fonction du potentiel standard et des concentrations comme :  $E_{\text{ox/red}} = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{red}]^b}$  (**Éq. IV-6**)

où **R** : constante des gaz parfaits (8,31 joules), **F**= le faraday (96500 coulombs)

**T**= température absolue, **n** = nombre d'électrons mis en jeu et  $E^{\circ}_{\text{ox/red}}$  = potentiel standard

à 25°C (298K) :  $2,3 \frac{RT}{nF} = \frac{0,06}{n}$  d'où  $E_{\text{ox/red}} = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{red}]^b}$  (**Éq. IV-7**)

### Exemples :

Expression du potentiel d'électrode de couple redox :



### Remarque (Potentiel Normal Apparent) :

Certains couples font intervenir des protons ( $\text{H}^+$ ) dans leur équation de demi-réaction. Les valeurs des potentiels normaux indiqués dans les tables ne sont valables qu'en milieu de **pH = 0**. Soit en effet le couple du permanganate en milieu acide :



L'expression du potentiel redox s'écrit en admettant que la concentration dans l'eau reste constante:

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

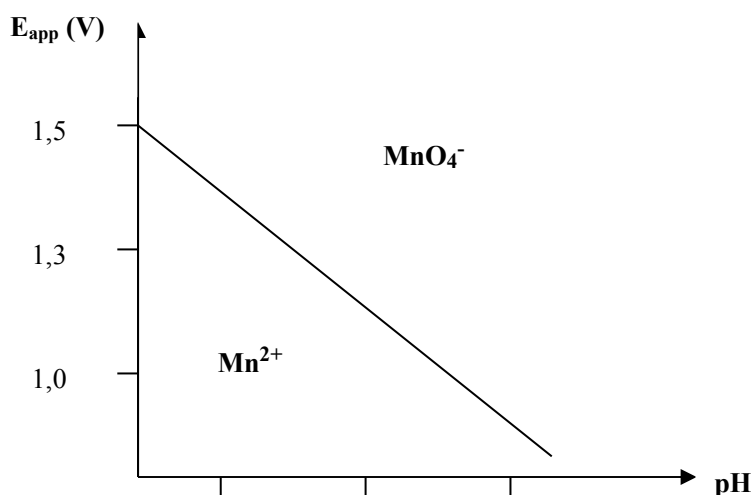
$$\text{soit encore : } E = E^{\circ} + \frac{0,06 \times 8}{5} \log [\text{H}^+] + \frac{0,06}{5} \log \left( \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

$$\text{soit } E = E^{\circ} - 0,096 \text{ pH} + \frac{0,06}{5} \log \left( \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

Il est ainsi clair que pour toute valeur du pH autre que 0, le terme  $E^{\circ}_{\text{app}} = 1,507 - 0,096 \text{ pH}$ , appelé « **Potentiel Normal Apparent** » est différent de 1,507 volt.

Il paraît alors que le pouvoir oxydant de la solution diminue linéairement en fonction du pH. Ainsi le permanganate est un oxydant moins fort à pH=5 ( $E^{\circ}_{app}=1,027V$ ) qu'en milieu de pH = 0 ( $E^{\circ}_{app}=E^{\circ}=1,507V$ ).

La **figure** ci-dessous, résume ces résultats et **fait apparaître** les **domaines de prédominance des formes réduite et oxydée** en fonction du potentiel redox et du pH. La droite  $E^{\circ}_{app} = f(pH)$  délimite en effet deux zones, l'une vers les potentiels élevés où prédomine l'oxydant ( $\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} > 1$ ), et l'autre vers les potentiels les plus bas pour lesquels le réducteur est en excès ( $\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} < 1$ ).



L'évolution du potentiel **E** en fonction du **pH** est appelée **diagramme potentiel-pH**. La courbe est une droite de pente négative et d'ordonnée à l'origine  $E^0_{Ox/Red}$ . Elle définit les domaines de prédominance (stabilité) de chaque espèce.

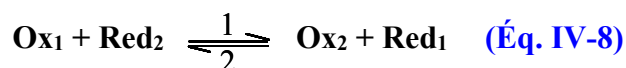
### Remarque :

Il existe un certain parallélisme entre l'évolution des potentiels normaux des corps simples et l'échelle d'électronégativité des éléments. Dans la classification de **Mendeleïev** les oxydants les plus forts sont situés en haut et à droite du tableau ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ ,  $Br_2$ ), les réducteurs les plus forts à gauche (alcalins et alcalino-terreux).

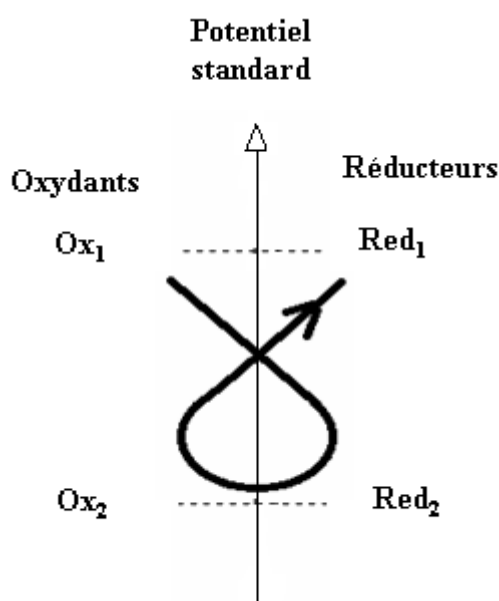
## I-5 Prédiction des réactions d'oxydo-réduction :

### I-5-1 Ecriture d'une réaction redox :

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction d'échange électronique entre un oxydant **ox<sub>1</sub>** du couple (ox<sub>1</sub>/red<sub>1</sub>) et un réducteur **red<sub>2</sub>** du couple (ox<sub>2</sub>/red<sub>2</sub>) :



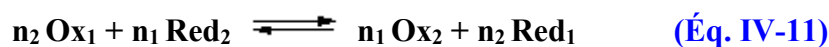
Pour que cette réaction se réalise dans le sens 1 il faut que :  $E^\circ(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) > E^\circ(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$  (condition thermodynamique). Celle-ci peut être prévue par la **règle** de « **Gamma** » :



Donc chaque couple participe à l'équilibre par sa demi-réaction :



Le nombre d'électrons échangés au cours de l'oxydo-réduction étant le même :



### I-5-2 Calcul d'une constante d'équilibre :

Soit la réaction redox globale (écrite de la manière générale) associant deux couples Ox<sub>1</sub>/Red<sub>1</sub> (de potentiel normal E<sup>°</sup><sub>1</sub>) et Ox<sub>2</sub>/Red<sub>2</sub> (de potentiel normal E<sup>°</sup><sub>2</sub>)



A l'équilibre, ces deux couples redox ont obligatoirement même potentiel :

$$E = E_1 = E_2 = E_1^\circ + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} = E_2^\circ + \frac{0,06}{n_2} \log \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}$$

soit :

$$(E_1^\circ - E_2^\circ) \times n_1 \times n_2 = 0,06 \times \log \frac{[\text{ox}_2]^{n_1} [\text{red}_1]^{n_2}}{[\text{red}_2]^{n_1} [\text{ox}_1]^{n_2}} \quad (\text{Éq. IV-13})$$

avec 
$$K_{eq} = \frac{[ox_2]^{n_1}[red_1]^{n_2}}{[red_2]^{n_1}[ox_1]^{n_2}} \quad (\text{Éq. IV-14})$$

On peut écrire alors : 
$$\log K_{eq} = \frac{n_1 \times n_2}{0,06} \times (E^\circ_1 - E^\circ_2) \quad (\text{Éq. IV-15})$$

On peut donc calculer la constante d'équilibre  $K_{eq}$  et, par là même, prévoir le sens de la réaction, connaissant le nombre  $n_1 n_2$  d'électrons mis en jeu et les potentiels normaux  $E^\circ_1$  et  $E^\circ_2$  des couples réagissant.

### Exemple d'application :

Calculer de la constante d'équilibre de la réaction :



**On donne :**  $E^\circ_1(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,44 \text{ V}$  et  $E^\circ_2(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,771 \text{ V}$

$$E^\circ_1(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,44 \text{ V} > E^\circ_2(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,771 \text{ V}$$

A l'équilibre :  $E_{solution} = E_1 = E_2$

$E^\circ_1$  est le potentiel standard du couple  $(Ce^{4+}/Ce^{3+})$

$E^\circ_2$  est le potentiel standard du couple  $(Fe^{3+}/Fe^{2+})$

Le potentiel standard du couple de l'oxydant est supérieur à celui du couple du réducteur :

$$E^\circ_1 > E^\circ_2 \quad (\Delta G^\circ < 0).$$

$$\log K_{eq} = \frac{n_1 n_2}{0,06} (E^\circ_1 - E^\circ_2) \text{ avec } n_1 = n_2 = 1$$

$$K_{eq} = 10^{(E^\circ_1 - E^\circ_2)/0,06}$$

**A.N.**  $K_{eq} = 1,412.10^{11}$

La mesure de  $\Delta E^\circ$  constitue un bon moyen de calculer la constante d'équilibre de la réaction :

$$\log K_{eq} = \frac{n_1 n_2}{0,06} (E^\circ_1 - E^\circ_2)$$

## II- Dosages d'oxydoréduction :

Les réactions d'oxydoréduction sont souvent utilisées pour effectuer des dosages. L'une des solutions contient un oxydant et l'autre un réducteur.

**A l'équivalence** on peut montrer que la relation suivante est toujours vérifiée :

$$N_{ox} \cdot V_{ox} = N_{red} \cdot V_{red} \quad (\text{Éq. IV-16})$$



### III- Piles électrochimiques

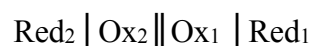
Une application directe des réactions redox est le phénomène des **piles**. Une pile (ou générateur électrochimique) est un dispositif permettant de produire de l'énergie à partir d'une réaction chimique (réaction d'oxydo-réduction) ;

**Principe général d'une pile** : Transformation d'énergie chimique en énergie électrique. On définit le courant comme étant un déplacement d'électrons.

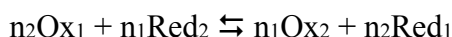
Une pile est constituée de deux électrodes plongeant chacune dans un réactif (électrolyte,.....) mis en jeu. L'électrode reliée au pôle **positif P** est appelée **cathode**, celle reliée au pôle **négalif N** : **anode**. Le courant sort du pôle positif et rentre par le pôle négatif. Il est alors nécessaire de définir quelques grandeurs :

#### III-1 Force électromotrice (f.e.m) d'une pile

Considérons une pile constituée par les deux couples redox  $Ox_1/Red_1$  (Cathode) et  $Ox_2/Red_2$  (Anode):



La réaction bilan s'écrit :



La variation d'enthalpie libre de cette réaction sous pression et à température constantes est :

$$\begin{aligned} \Delta G^P_T &= \Delta (H-TS)_{P,T} = \Delta H^P_T - T\Delta S^P_T = \Delta (U+PV)_{P,T} - T\Delta S^P_T \\ &= \Delta U + P\Delta V - T\Delta S^P_T = W + Q + P\Delta V - T\Delta S^P_T = W + P\Delta V \end{aligned}$$

$$W = W_{\text{mécanique}} + W_{\text{électrique}} = -P\Delta V + qE = -P\Delta V + (-n N e^-) E$$

$$\text{Soit } \Delta G^P_T = (-n N e^-) E = -n F E$$

- $n = n_1 \times n_2$ : Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction.
- $N$  : Nombre d'Avogadro =  $6,023 \times 10^{23}$
- $-e^-$  : Charge d'un électron =  $-1,602 \times 10^{-19}$  Coulomb
- $E$  : force électromotrice (fem) de la pile (Volt)
- $(e^- N) = F = 96500$  = Constante de Faraday : c'est la charge d'une mole d' $e^-$ .

Dans les conditions standards ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 298K$ ,  $C_i = 1 \text{ M}$ ) on a :

$$\Delta G^0_{298} = -n F E^0 \text{ avec } E^0 \text{ fem standard de la pile}$$

On sait par ailleurs que ;

$$\Delta G^P_T = \Delta G^0_T + RT \ln \left( \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} \times [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} \times [\text{Red}_2]^{n_1}} \right)$$

d'où 
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} \times [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} \times [\text{Red}_2]^{n_1}} \right)$$

Soit 
$$E = E^0 - \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} \times [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} \times [\text{Red}_2]^{n_1}} \right) \quad \text{Loi de Nerst}$$

Lorsque la pile débite  $E > 0$  soit  $\Delta G^P_T < 0$  : c'est le critère d'évolution spontanée ; la réaction se fait spontanément dans le sens de consommation d'Ox1 et Red2.

- Lorsque la pile est utilisée  $E = 0$  soit  $\Delta G^P_T = 0$  : c'est le critère d'équilibre ; il en découle :

$$E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \underbrace{\frac{[\text{Red}_1]^{n_2} \times [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} \times [\text{Red}_2]^{n_1}}}_{K_c} \right) = 0$$

Constante d'équilibre  $K_c$  de la réaction redox