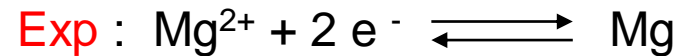


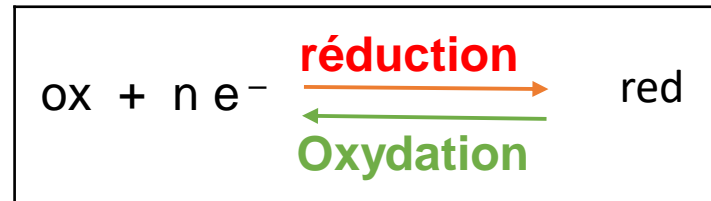
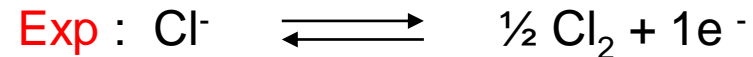
## CHAPITRE 4 : ÉQUILIBRES D'OXYDORÉDUCTION

### I- DÉFINITION

Un oxydant est une espèce chimique qui peut capter un ou plusieurs électrons.

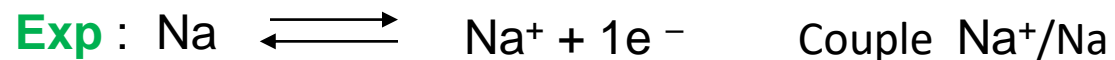


Un réducteur est une espèce chimique qui peut céder un ou plusieurs électrons.



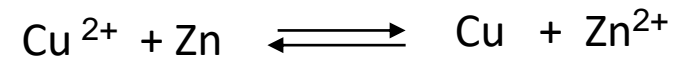
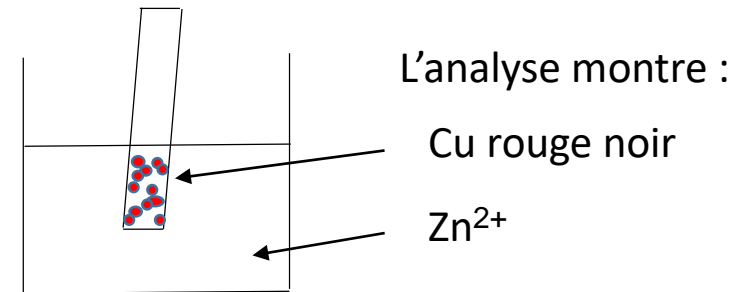
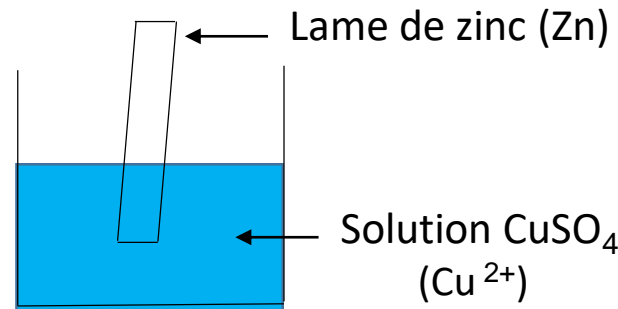
la réduction est un gain d'e<sup>-</sup>  
l'oxydation est une perte d'e<sup>-</sup>

A chaque oxydant correspond un réducteur et à chaque réducteur correspond un oxydant.  
On définit ainsi un couple redox : **ox/red**

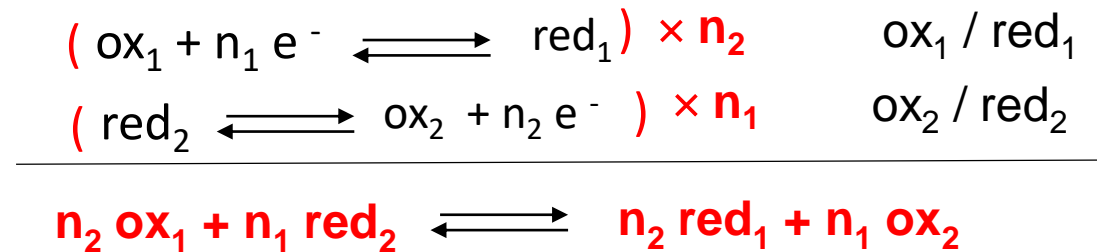


## Réaction d'oxydoréduction

C'est un **échange d'e<sup>-</sup>** entre un **oxydant d'un couple** et un **réducteur d'un autre couple**.  
Association de 2 couples redox.



D'une manière générale, les e<sup>-</sup> n'existent pas à l'état libre, si un élément est oxydé et cède des e<sup>-</sup>, un autre élément est réduit et capte ces e<sup>-</sup>.



## II- DEGRÉ D'OXYDATION (d.o) OU NOMBRE D'OXYDATION (n.o)

C'est un nombre entier positif ou négatif qui indique l'importance de perte ou de gain d'e<sup>-</sup> par rapport à l'atome neutre.

Pour déterminer le degré d'oxydation on suit les règles suivantes :

**1 –** Pour les corps simples du tableau périodique Na, H<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Fe, K .... **d.o = 0**

**2 –** Pour les ions simples **d.o = charge**

	Cl <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>
d.o	- 1	- 2	+ 1	+ 3

**3 –** Pour une molécule polyatomique neutre **Σ d.o = 0** avec :

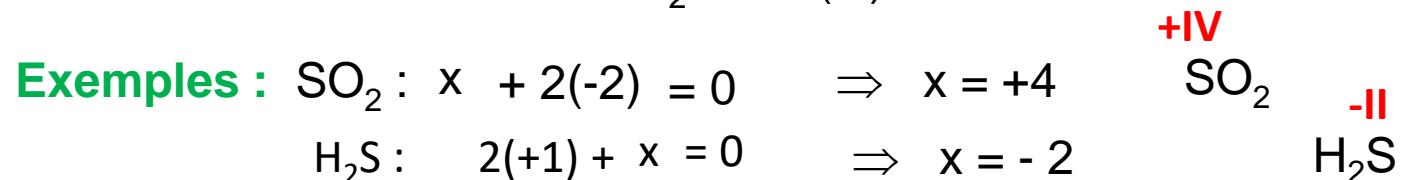
**a) d.o(H) = 1** sauf

pour les hydrures métalliques : NaH, MgH<sub>2</sub>, AlH<sub>3</sub> où d.o(H) = -1

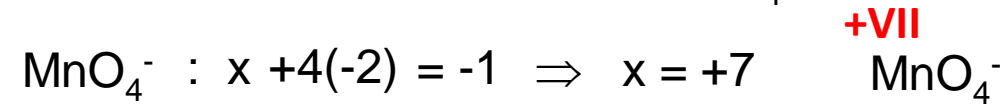
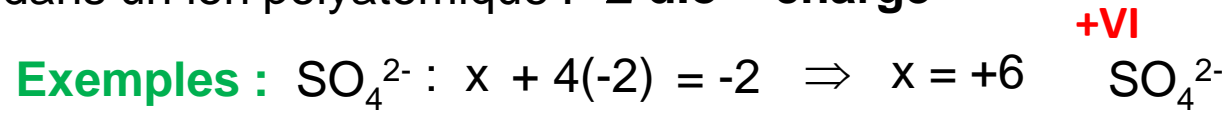
**b) d.o(O) = - 2** sauf

\* dans les peroxydes R-O-O-R (ex H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) : d.o(O) = - 1

\* et dans OF<sub>2</sub> : d.o(O) = 2



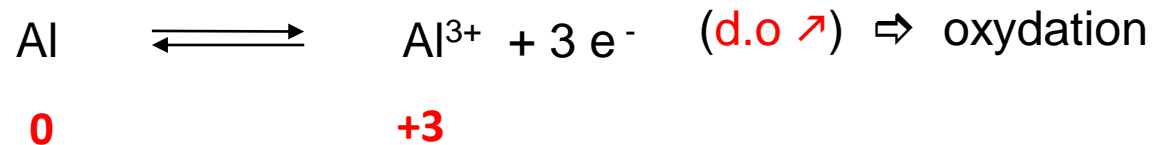
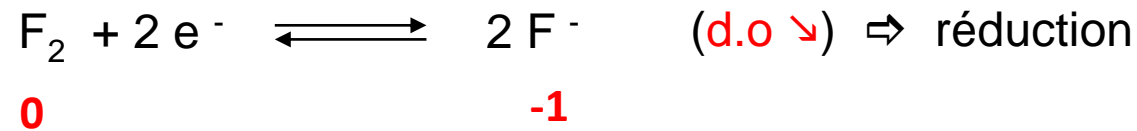
**4 –** dans un ion polyatomique :  $\Sigma \text{d.o} = \text{charge}$



**Remarque :** A partir du degré d'oxydation on définit :

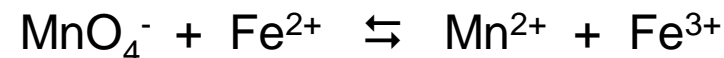
❖ l'oxydation comme une augmentation du d.o

❖ la réduction comme une diminution du d.o



### III- MÉTHODE POUR ÉQUILIBRER UNE RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION

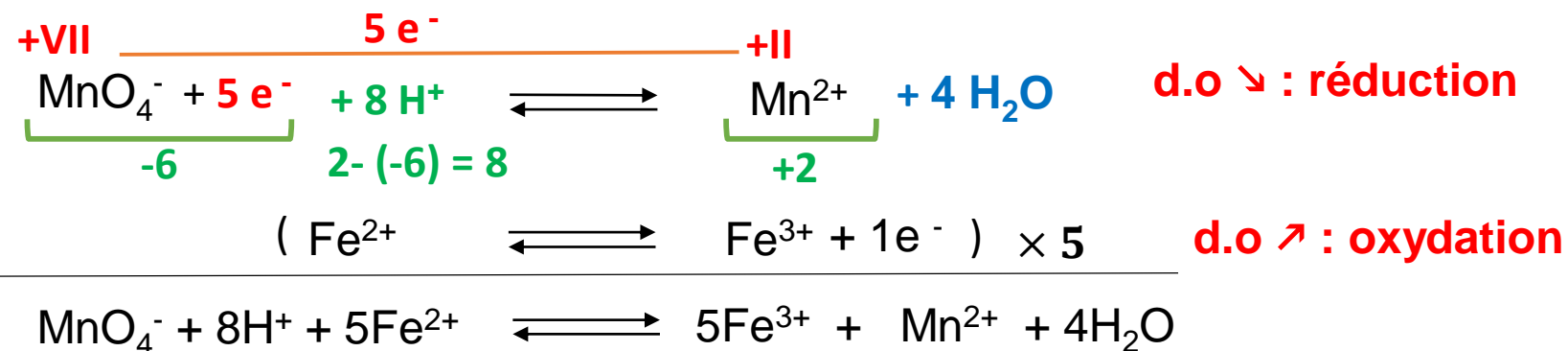
**Exemple 1 :** Equilibrer la réaction suivante en **milieu acide** :



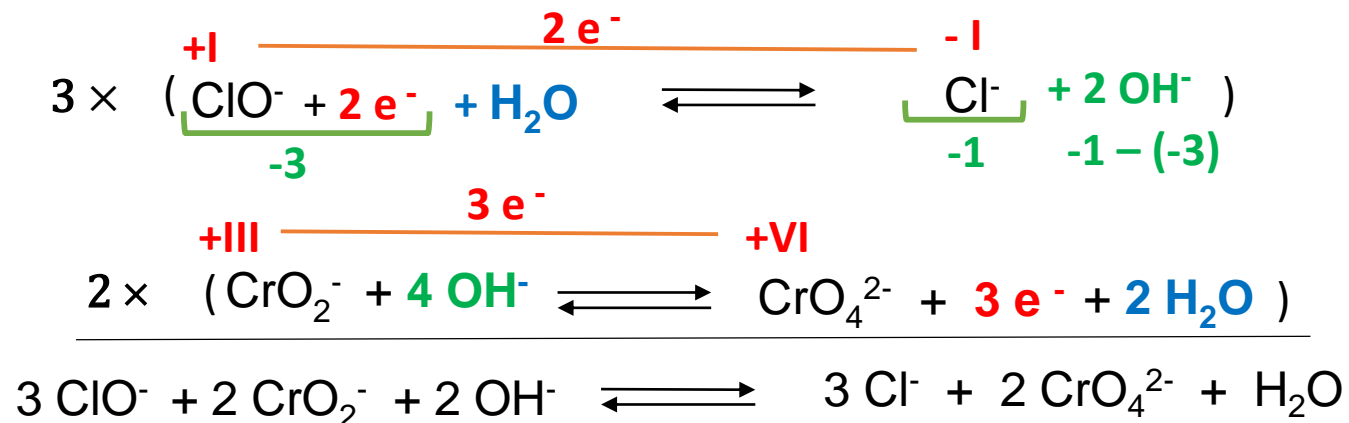
1<sup>ère</sup> étape : on décompose la réaction en 2 demi-réactions, l'une d'oxydation, l'autre de réduction.

2<sup>ème</sup> étape : on évalue le nombre d'électrons transférés au cours de la réaction en calculant le nombre d'oxydation des éléments oxydés et réduits.

3<sup>ème</sup> étape : on équilibre les charges puis les atomes.



**Exemple 2 :** Equilibrer :  $\text{ClO}^- + \text{CrO}_2^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$  en milieu **basique**



Rque :

$$\text{ClO}^- : x + (-2) = -1 \Rightarrow x = 1$$

$$\text{CrO}_2^- : x + 2(-2) = -1 \Rightarrow x = 3$$

$$\text{CrO}_4^{2-} : x + 4(-2) = -2 \Rightarrow x = 6$$

## IV- RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES

**A/** Soit  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ , la réaction peut être réalisée :

- par voie chimique

Le zinc s'oxyde d'une façon spontanée, en trempant une lame de Zn dans une solution de sulfate de cuivre.

L'énergie chimique, libérée par la réaction spontanée ( $\Delta G < 0$ ) sera transformée en énergie thermique et on n'obtient pas d'énergie électrique car le transfert d' $e^-$  s'est fait au sein de la solution.

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 10^{38}$$

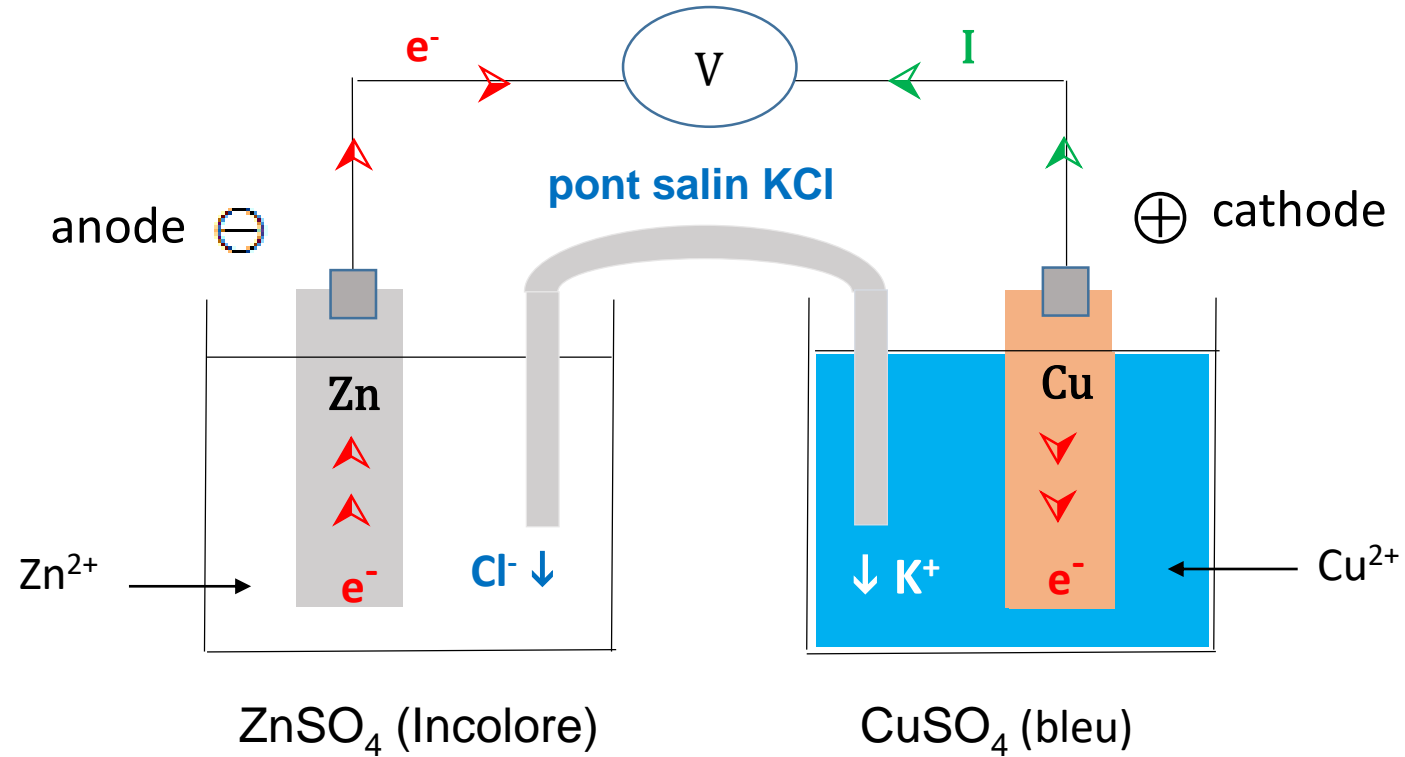
$$\Delta G = -RT \ln K = -216,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C} < 0 \quad \text{réaction spontanée dans le sens 1}$$

- par voie électrochimique

en réalisant une pile, exemple :

**Pile Daniell** : Pour obtenir de l'énergie électrique, on utilise un dispositif expérimental constitué de 2 compartiments séparés, reliés par un pont salin de KCl ou par une membrane poreuse.





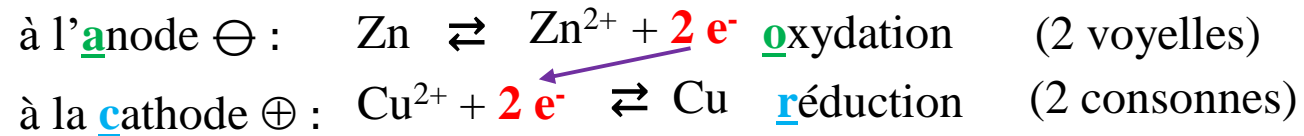
Symbol de la pile le plus simple :  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

$\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-} // \text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-} / \text{Cu}$  ou  $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4 // \text{CuSO}_4 / \text{Cu}$

Le pont salin permet de réaliser l'électro-neutralité des 2 solutions.

Exemple :  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$





Donc avec la pile ou cellule voltaïque, la réaction est aussi spontanée et on observe le passage d'un **courant électrique** du **pôle  $\oplus \rightarrow \ominus$**  : on dit que **la pile débite**.

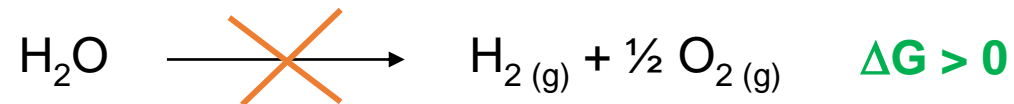
La pile est un **générateur** d'énergie électrique c'est un **dipôle actif**.

En fonction du temps, le courant diminue et s'annule quand la force électromotrice f.é.m. devient nulle.

$$\text{f.é.m.} = E = \Delta E = E^+ - E^- = E_c - E_a \quad \text{aussi} \quad \text{f.é.m.} = U = \pi$$

## **B/ Phénomène d'électrolyse**

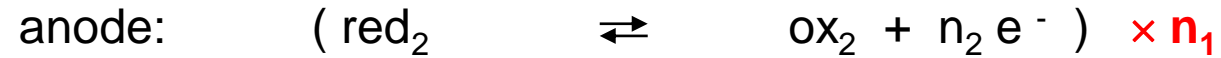
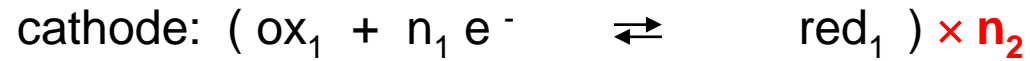
Quand la réaction est impossible par voie chimique exemple :



On utilise un électrolyseur qui au contraire de la pile c'est un dipôle passif, son rôle est de transformer l'énergie électrique délivrée par un générateur en énergie chimique.

Ainsi par électrolyse de l'eau : l'eau se décompose en dioxygène et dihydrogène gazeux.

## V- POTENTIEL D'ÉLECTRODE – RELATION DE NERNST



la variation d'énergie libre  $\Delta G = W_{\text{elec}}$  le travail électrique

$$\text{or } W_{\text{elec}} = -qE = - \underbrace{n_1 \cdot n_2}_{\mathbf{n}} \cdot \underbrace{N \cdot e}_{\mathbf{F}} E$$

$E = E_c - E_a$  : le potentiel

$n$  : nombre d' $e^-$  échangés

$N$  : nombre d'Avogadro

d'où :

$$\mathbf{W_{elec} = \Delta G = - n F E}$$

$\mathbf{F}$  : le faraday = 96500 C

de même

$$\Delta G^\circ = - n F E^\circ$$

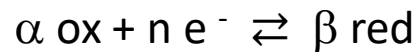
$E^\circ = E_c^\circ - E_a^\circ$  : potentiel standard

Le potentiel d'une électrode n'est pas mesurable directement, on ne mesure qu'un potentiel relatif par rapport à une électrode normale ou standard à hydrogène (ENH ou ESH).

Il dépend de la **concentration des ions** en présence, de la **pression des gaz** présents et éventuellement de **pH**.

### FORMULE DE NERNST :

\* Cas d'un couple redox simple :



$$E_{\text{ox/red}} = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^{\alpha}}{[\text{red}]^{\beta}} = E^{\circ} + \underbrace{\frac{1}{n} \frac{RT}{F} 2,3}_{0,059} \log \frac{[\text{ox}]^{\alpha}}{[\text{red}]^{\beta}}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{ox}]^{\alpha}}{[\text{red}]^{\beta}}$$

\* Cas d'un couple avec l'ion  $H^+$  :



$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{ox}]^{\alpha} [H^+]^m}{[\text{red}]^{\beta}}$$

## Table de quelques potentiels standards (à 298 K et pH = 0)

Pouvoir oxydant croissant ↑

	Couples Oxy/Red	E° (volts)
<b>Oxydant le plus fort</b>	<b>F<sub>2</sub>/F<sup>-</sup></b>	<b>2,87</b>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1,77
	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Mn <sup>2+</sup>	1,51
	Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	1,36
	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>=</sup> /Cr <sup>3+</sup>	1,33
	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	0,77
	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,68
	Cu <sup>2+</sup> /Cu	0,34
<b>Electrode de référence</b>	<b>H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub></b>	<b>0,00</b>
	Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0,13
	Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0,44
	Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,76
	Na <sup>+</sup> /Na	-2,70
<b>Réducteur le plus fort</b>	<b>Li<sup>+</sup>/Li</b>	<b>-3,05</b>

↓ pouvoir réducteur croissant

## IV- Prévision des réactions d'oxydo-réduction

### 1 ) Comparaison des potentiels standards

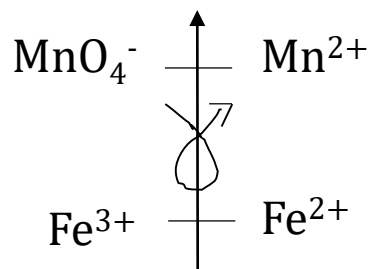
Une réaction spontanée est une réaction qui se fait seule sans apport d'énergie extérieure, c'est à dire qui se produit naturellement.

Si on met en présence l'oxydant 1 du couple (ox<sub>1</sub>/red<sub>1</sub>) avec le réducteur 2 du couple (ox<sub>2</sub>/red<sub>2</sub>), pour qu'il y ait réaction spontanée, il faut que le potentiel **E(Ox<sub>1</sub>/Red<sub>1</sub>) soit supérieur au potentiel E(Ox<sub>2</sub>/Red<sub>2</sub>)** ou **E<sub>1</sub> > E<sub>2</sub>** (voir démonstration plus loin).

On peut aussi comparer les potentiels standards c.-à-d. :

**E <sub>1</sub> > E <sub>2</sub>** si leur différence est supérieure à **0,3 V**.

MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> / Mn<sup>2+</sup> : 1,50 V



Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup> : 0,77 V

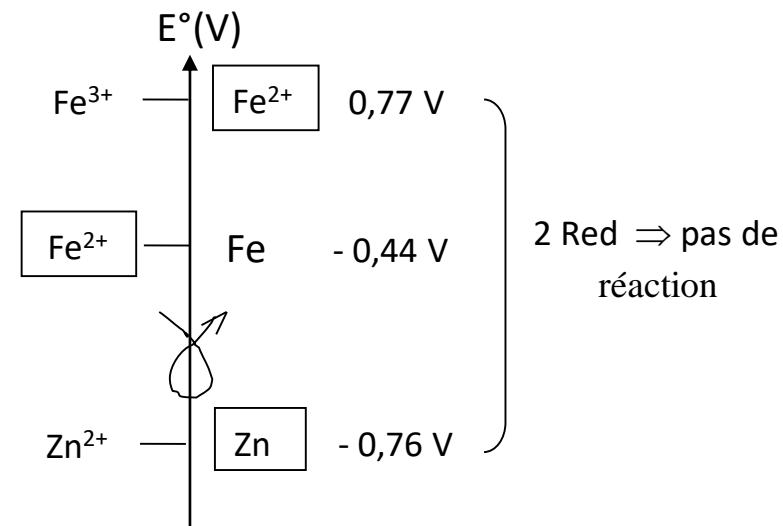
**MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> réagit sur Fe<sup>2+</sup>**

**Application** : Peut-on avoir une réaction spontanée entre : le zinc et les ions Fe<sup>2+</sup> ?

E ( Fe<sup>3+</sup>/ Fe<sup>2+</sup>) = 0,77 V , E (Fe<sup>2+</sup>/Fe) = - 0,44 V et

E (Zn<sup>2+</sup>/Zn) = - 0,76 V

Traçons le diagramme de prédominance dans le domaine des potentiels E  :



E  de l'oxydant Fe<sup>2+</sup>(-0,44V) > E  du réducteur Zn (-0,76V)  
  **réaction spontanée** entre ces deux composés.

Les réactions s'écrivent : Fe<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup>   Fe

Zn   Zn<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup>

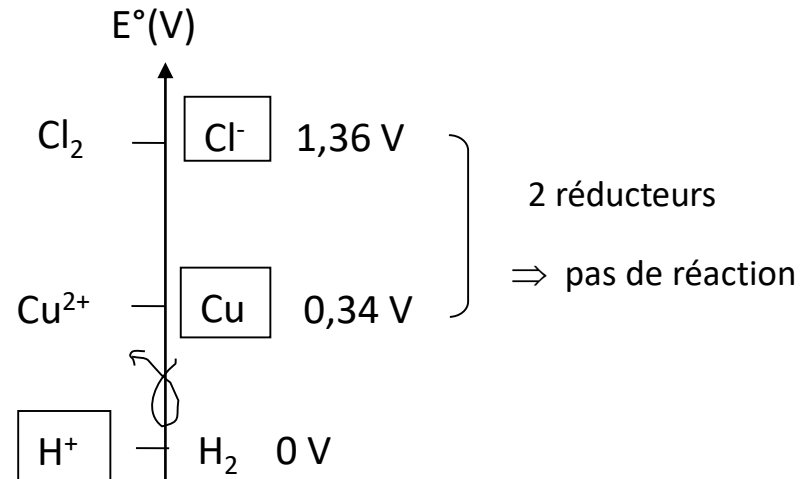
Fe<sup>2+</sup> + Zn   Fe + Zn<sup>2+</sup>

## 2°) Application : attaque des métaux par des acides

Prenons l'exemple de l'attaque du cuivre par l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  ( $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ).

$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$  ,  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$  et  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36\text{V}$ .

Faisant le diagramme de prédominance :

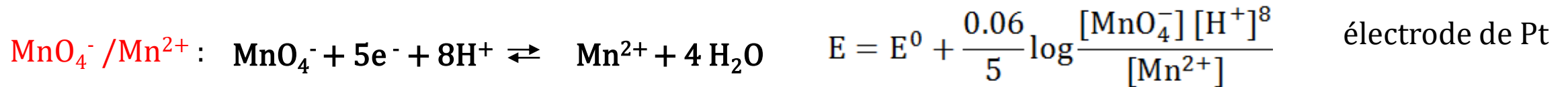
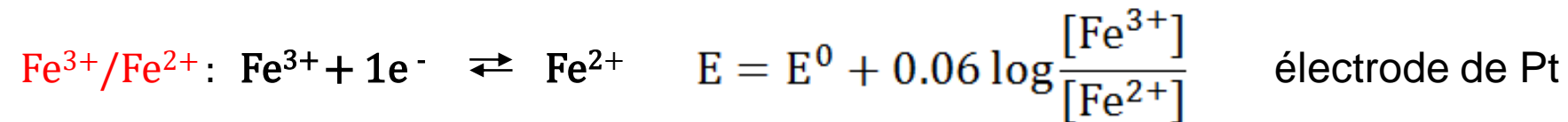
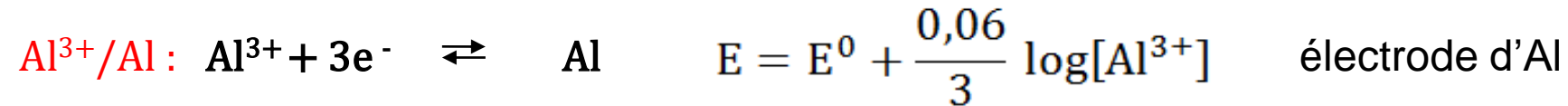
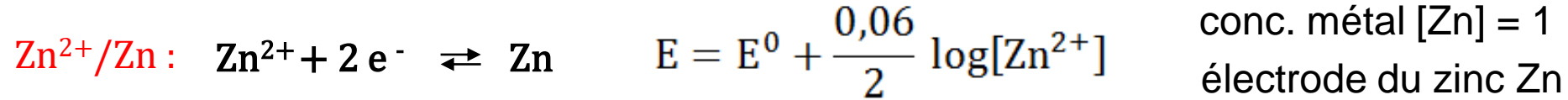


Dans cet exemple **la réaction n'aura pas lieu** car  $E^\circ(\text{Ox H}^+) < E^\circ(\text{Red Cu})$ .

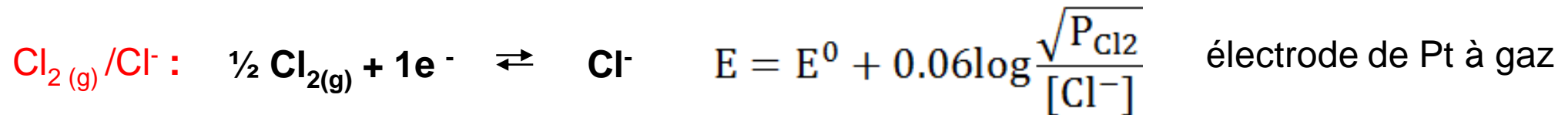
Le cuivre ***Cu n'est pas attaqué*** par ***l'acide chlorhydrique HCL***.

Cette conclusion est valable pour tous les métaux dont le **potentiel est supérieur à 0V** : on parle alors de **métaux nobles**. C'est le cas de l'**or**, de l'**argent** ....

Exemples d'expression de relation de Nernst :

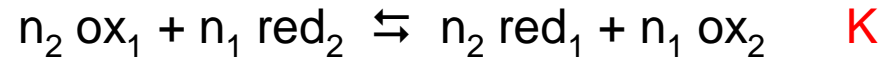


$\text{H}_2\text{O}$  est le solvant en excès  $\Rightarrow [\text{H}_2\text{O}] = 1$



## V- CALCUL DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE

La constante d'équilibre K permet de connaître l'état final du système



### • 1<sup>ère</sup> méthode

à l'équilibre, il n'y a plus de courant qui passe donc la force électromotrice est nulle :

fem =  $\Delta E = 0$  d'où à l'équilibre  $E_1 = E_2$  et on développe

### • • 2<sup>ème</sup> méthode :

La pile est utilisée, il n'y a plus d'énergie chimique :  $\Delta G = 0$

$$\begin{aligned} \text{or } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = 0 & \Rightarrow \Delta G^\circ = - RT \ln K \\ \text{et } \Delta G^\circ = - n F (E_1^0 - E_2^0) & \left. \vphantom{\Delta G^\circ} \right] - n F (E_1^0 - E_2^0) = - RT \ln K \\ & \text{avec } n = n_1 n_2 \end{aligned}$$

### 1<sup>ère</sup> méthode :

$$\begin{array}{r} (\text{ox}_1 + n_1 e^- \rightleftharpoons \text{red}_1) \times n_2 \\ (\text{red}_2 \rightleftharpoons \text{ox}_2 + n_2 e^-) \times n_1 \\ \hline n_2 \text{ ox}_1 + n_1 \text{ red}_2 \rightleftharpoons n_2 \text{ red}_1 + n_1 \text{ ox}_2 \quad K \end{array} \quad K = \frac{[\text{red}_1]^{n_2} [\text{ox}_2]^{n_1}}{[\text{ox}_1]^{n_2} [\text{red}_2]^{n_1}}$$



$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{[ox_1]}{[red_1]} \quad E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{n_2} \log \frac{[ox_2]}{[red_2]}$$

à l'équilibre  $E_1 = E_2$

$$E_1^\circ + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{[ox_1]}{[red_1]} = E_2^\circ + \frac{0,06}{n_2} \log \frac{[ox_2]}{[red_2]}$$

$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0,06}{n_2} \log \frac{[ox_2]}{[red_2]} - \frac{0,06}{n_1} \log \frac{[ox_1]}{[red_1]}$$

$$= \frac{0,06}{n_2 \mathbf{n_1}} \log \frac{[ox_2]^{\mathbf{n_1}}}{[red_2]^{\mathbf{n_1}}} - \frac{0,06}{n_1 \mathbf{n_2}} \log \frac{[ox_1]^{\mathbf{n_2}}}{[red_1]^{\mathbf{n_2}}}$$

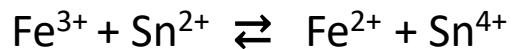
avec :  $a \log \frac{x}{y} = \log \left(\frac{x}{y}\right)^a$

$$= \frac{0,06}{n_2 n_1} \left( \log \frac{[ox_2]^{n_1}}{[red_2]^{n_1}} - \log \frac{[ox_1]^{n_2}}{[red_1]^{n_2}} \right)$$

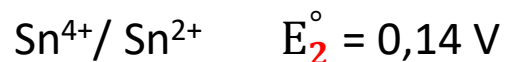
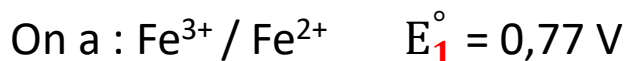
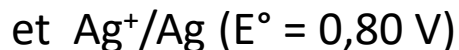
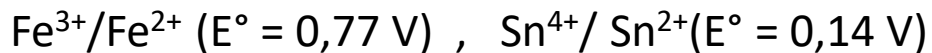
$$= \frac{0,06}{n_2 n_1} \log \underbrace{\frac{[ox_2]^{n_1} [red_1]^{n_2}}{[red_2]^{n_1} [ox_1]^{n_2}}}_K$$

$$\text{d'où : } \boxed{\log K = \frac{n_2 n_1}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)} \quad \text{ou} \quad \boxed{K = 10^{\frac{n_2 n_1}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)}}$$

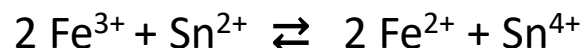
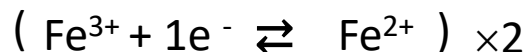
\* Calculer la constante d'équilibre dans les 2 cas suivants et conclure :



**Données :**



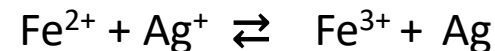
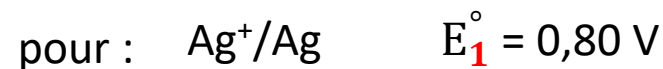
indice 1 : indique  
du potentiel le  
plus élevé



$$\log K = \frac{n_2 n_1}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) = \frac{2 \times 1}{0,06} (0,77 - 0,14) = 21$$

$$\Rightarrow K = 10^{21} \gg 1$$

donc la réaction est quasi totale dans le sens 1  
(formation de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$ )



$$\log K = \frac{n_2 n_1}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) = \frac{1 \times 1}{0,06} (0,80 - 0,77) = 0,5$$

$$\Rightarrow K = 10^{0,5}$$

$K \sim 3$  équilibre faiblement déplacé dans le sens 1.