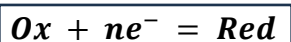


I] Oxydants et réducteurs1. Transfert électronique, couple oxydant-réducteur

Un **oxydant** (ou forme oxydée) est une espèce chimique susceptible de **capter un ou plusieurs électrons**.

Un **réducteur** (ou forme réduite) est une espèce susceptible de **fournir un ou plusieurs électrons**.

Un transfert électronique entre une forme oxydée et réduite s'écrit comme une **demi équation d'oxydoréduction** :



On parle de **couple oxydant-réducteur (ou redox)**, généralement noté ***Ox/Red***.

Exemples :

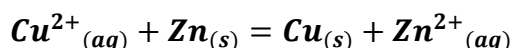
Noms	Ions cuivre/ Cuivre	Ions zinc/ Zinc	Ions permanganate/ Ions manganèse	Diode/ Ions iodure	Ion thiosulfate/ Ion tétrathionate
<i>Ox/Red</i>	<i>Cu²⁺/Cu</i>	<i>Zn²⁺/Zn</i>	<i>MnO₄⁻/Mn²⁺</i>	<i>I₂/I⁻</i>	<i>S₂O₃²⁻/S₄O₆²⁻</i>

Noms	Ions chlorure/ Ions hypochlorite	Ions hydrogène/ Dihydrogène	Dioxygène/ Eau	Peroxyde d'hydrogène/Eau	Dioxygène/ Peroxyde d'hydrogène
<i>Ox/Red</i>	<i>Cl⁻/ClO⁻</i>	<i>H⁺/H₂</i>	<i>O₂/H₂O</i>	<i>H₂O₂/H₂O</i>	<i>O₂/H₂O₂</i>

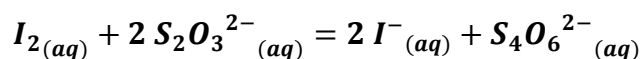
En solution aqueuse, **un électron ne peut pas exister à l'état libre dans l'eau**. Un transfert électronique a donc toujours lieu entre deux espèces (l'une s'oxydant, l'autre se réduisant) qui échangent directement leurs électrons, on parle de **réaction d'oxydoréduction**.

Exemples :

La réaction entre le zinc solide et les ions cuivre (caractéristique de la pile Daniell) :



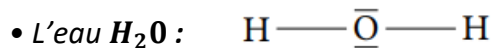
La réaction entre le diode et les ions thiosulfates (utilisée dans les dosages iodométriques) :

2. Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation (abrégé **no**) traduit l'**état d'oxydation d'un élément au sein d'une molécule ou d'un ion**, c'est-à-dire le nombre d'électrons qu'il attire (ou se fait prendre) en fonction de son électronégativité et celle de ses voisins. On peut le voir comme une « charge fictive » portée par un atome au sein de la structure.

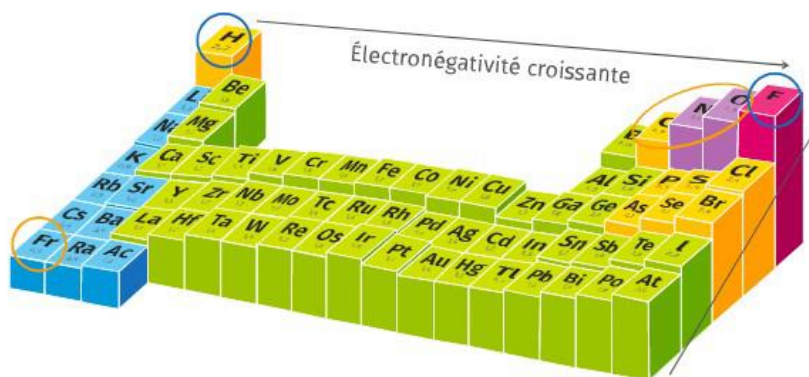
Par convention, les **no** sont calculés en **attribuant tous les électrons d'une liaison à l'atome le plus électronégatif**. Si les deux atomes sont identiques, on attribue un électron à chacun.

En conséquence, **la somme des no est égale à la charge électrique de l'espèce considérée**.

Exemples :

L'oxygène ($6e^-$ de valence) est plus électronégatif que l'hydrogène ($1e^-$ de valence). On lui attribue les $4e^-$ des liaisons O-H que l'on ajoute à ses $4e^-$ propres (doublets non-liants).

- $no(O) = 6 - 8 = -II$
- $no(H) = 1 - 0 = +I$

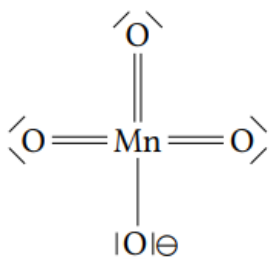


Electronégativité des éléments chimiques

- Les ions chlorure Cl^- :

Le chlore a un électron de plus que son nombre d'électrons de valence, donc $no(Cl) = -I$.

- Les ions permanganate MnO_4^- :



Le manganèse ($7e^-$ de valence) est moins électronégatif que l'oxygène ($6e^-$ de valence). On en déduit $no(O) = -II$.

On calcul le no du manganèse en réalisant un bilan des no des atomes dans l'espèce chimique :

$$no(Mn) + 4 \times no(O) = -1 \Leftrightarrow no(Mn) = -1 - 4 \times (-2) = VII$$

A retenir : Pour déterminer le nombre d'oxydation (no) d'un élément au sein d'un édifice :

- On considère par défaut $no(O) = -II$ et $no(H) = +I$.
- On utilise le fait **que la somme des no est égale à la charge totale** pour obtenir une équation sur le no de l'élément restant.

Il y a quelques exceptions telle que les liaisons : $O - O$; $H - H$; $O - \text{Halogène}$.

- O_2 , $no(O) = 0$
- H_2 , $no(H) = 0$
- H_2O_2 , $no(O) = -I$ et $no(H) = I$
- ClO_2 , $no(O) = +II$

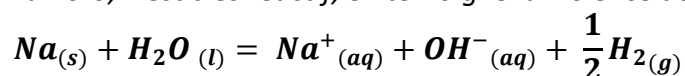
Application n°1 :

Calculer les no dans les édifices suivants : Mn , Mn^{2+} , $Mn(OH)_2$, MnO_2 .

Remarque : Lien entre le nombre d'oxydation et le tableau périodique des éléments.

Un **atome tend vers la structure du gaz noble le plus proche** (règle de l'octet), ceci a une influence directe sur le nombre d'oxydation qu'un atome est susceptible d'atteindre. Ainsi, on peut relier les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément et sa position dans la classification périodique :

- Le soufre **S** se comporte comme l'oxygène **O** (il se trouve dans la même colonne de la classification périodique), mais son électronégativité moindre lui permet plus souvent d'être dans la situation d'un no positif, surtout s'il est en contact avec l'oxygène. On peut donc trouver différents cas entre les extrêmes **-II** et **+VI** : **H₂S (-II)**, **SO₂ (+IV)**, **SO₃ (+VI)**, **H₂SO₄ (+VI)**...
- Les alcalins comme le sodium **Na** peut atteindre l'octet par les nombres d'oxydation **+I** ou **-VII**. Etant donné sa faible électronégativité, on le trouve souvent au no **+I** sous forme de **Na⁺**, **NaOH**... Au no **0**, il est très réactif, en témoigne la violence de la réaction :



- Les métaux de transition ont plus souvent tendance à adopter no positifs, mais rarement suffisamment pour atteindre l'octet. Citons le fer, qui peut théoriquement atteindre tout no entre **-X** et **+VIII**, mais qu'on observe majoritairement sous forme **Fe(0)**, **Fe²⁺ (+II)** et **Fe³⁺ (+III)**.

3. Couple oxydant-réducteur, approche par le nombre d'oxydation

Deux espèces dans lesquelles un même élément chimique, parfois appelé élément principal, se trouve à deux no différents forment un couple oxydant-réducteur.

- L'espèce où le no est le plus élevé est appelée l'oxydant.
- L'espèce où le no est le plus faible est appelée le réducteur.

La variation de no entre le réducteur et l'oxydant est égale au nombre d'électrons échangés dans la demi-équation d'oxydoréduction.

Une espèce qui est à la fois l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple est appelée **ampholyte d'oxydoréduction**.

Application n°2 :

1) Indiquer si les couples suivants sont des couples redox : **MnO₄⁻ / MnO₂**, **Mn(OH)₂ / Mn²⁺** et **MnO₂ / Mn²⁺**.

2) Identifier les ampholytes d'oxydoréduction.

4. Ajuster une réaction d'oxydoréduction

Il s'agit d'ajuster les demi-équations associées à chaque couple, puis de les combiner en égalisant le transfert d'électrons. Pour ajuster les demi-équations, il existe deux méthodes à connaître.

Méthode 1 : Ajustement par la stœchiométrie (méthode lycée)

- On écrit $\alpha \text{Ox} = \beta \text{Red}$ en respectant la stœchiométrie de l'élément non hydrogène, non oxygène, et en laissant de la place pour compléter.
- On ajuste les oxygènes en ajoutant des molécules d'eau.
- On ajuste les hydrogènes en ajoutant des ions H^+ .
- On ajuste les charges en ajoutant des électrons. Celles-ci doivent s'ajouter du côté de l'oxydant.
- Si la solution est basique, on élimine les H^+ en ajoutant autant de HO^- que nécessaire.

Méthode 2 : Ajustement par le nombre d'oxydation (méthode CPGE)

- On écrit $\alpha \text{Ox} = \beta \text{Red}$ en respectant la stœchiométrie de l'élément non hydrogène, non oxygène, et en laissant de la place pour compléter.
- On ajuste le nombre d'électrons échangés avec le calcul de la variation du nombre d'oxydation.
- On ajuste les charges en ajoutant des ions H^+ en solution acide ou HO^- en solution basique.
- On ajuste les hydrogènes et les oxygènes en ajoutant des molécules d'eau.

Une fois que l'on a ajusté les demi-équations associées à chaque couple, on peut écrire l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction par combinaison linéaire des deux demi-équations d'oxydoréduction.

Application n°3 :

1) Écrire les demi-équations pour les couples H^+/H_2 , $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

2) En déduire les réactions d'oxydoréduction entre O_2 et H_2 ainsi qu'entre H_2O_2 et MnO_4^- .

II] Potentiel électrique d'oxydoréduction

1. Etude d'une pile électrochimique
 - a. Vocabulaire

Une **demi-pile** est un système physico-chimique pouvant être le siège d'une demi-réaction d'oxydoréduction. Une demi-pile est constituée :

- Soit d'un **conducteur métallique actif en contact avec l'un de ses ions**, par exemple :
$$\text{Cu}_{(s)} = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-}$$
- Soit d'un **conducteur inactif/passif plongeant dans une solution contenant un couple rédox**, par exemple : $\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + e^{-} = \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ sur platine.

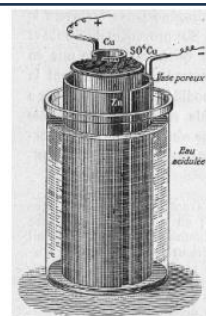
Le conducteur métallique de la demi-pile est appelé **électrode** :

- Une électrode siège d'une **réduction** est appelée **cathode**.
- Une électrode siège d'une **oxydation** est appelée **anode**.

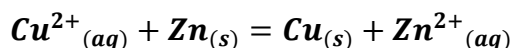
- b. Structure d'une pile : exemple de la pile Daniell

La pile Daniell implique les couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu . Elle n'est plus utilisée pour stocker de l'énergie électrique mais elle demeure un très bon exemple pédagogique pour sa simplicité.

Un peu d'histoire : L'histoire des piles électriques débute à la fin du XVIII^e siècle avec Alessandro Volta, qui met au point en 1800 la première pile, constituée d'une alternance de disques de zinc et de cuivre séparés de tissu imbibé d'eau salée. De nombreuses évolutions viennent en améliorer les performances mais aussi la sécurité. La pile de Daniell (1836) apporte une tension plus stable grâce à la séparation des réactifs dans deux demi-piles, et évite la production de dihydrogène explosif, ce qui permet d'envisager réellement la pile comme une source d'énergie.



Les ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ oxydent spontanément le $\text{Zn}_{(s)}$ métallique selon la réaction :

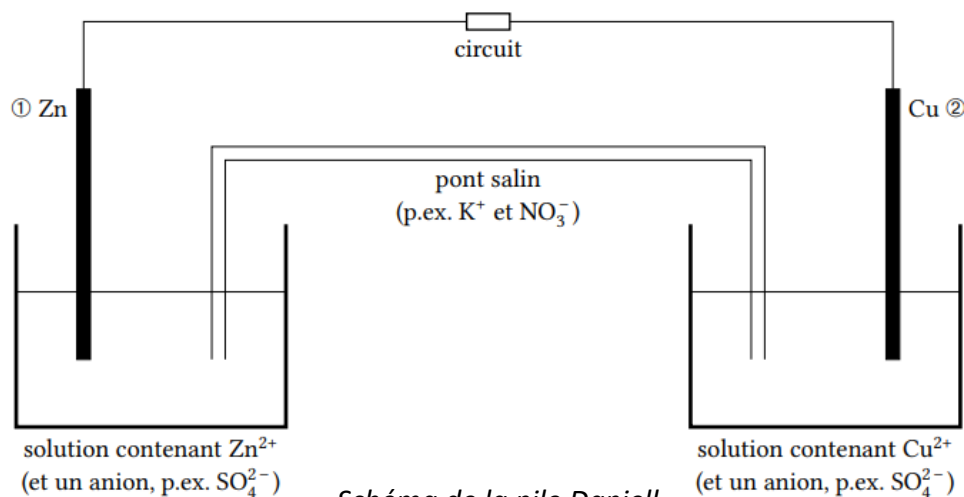


Si $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Zn}_{(s)}$ sont réunis dans un même b cher, les électrons sont échangés directement à la surface du zinc. **Le principe fondamental d'une pile consiste à séparer les deux réactifs pour que les électrons transitent de l'un à l'autre par l'intermédiaire d'un circuit électrique.**

Une **pile** est constituée de **deux demi-piles qui contiennent chacune l'oxydant et le réducteur d'un même couple**. Les demi-piles sont reliées d'une part par un circuit électrique, permettant le transport des électrons et d'autre part par un **pont salin qui assure l'électroneutralité des solutions par migration d'ions inertes**.

  l'électrode de zinc, il y a l'oxydation : $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-}$, c'est l'anode.

  l'électrode de cuivre, il y a la réduction : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-} = \text{Cu}_{(s)}$, c'est la cathode.



c. Déplacement des porteurs de charge, sens du courant et force électromotrice

Dans le circuit **les porteurs de charge sont les électrons qui se déplacent de l'anode** (où ils sont produits) **vers la cathode** (où ils sont consommés), on en déduit le sens du courant, opposé au sens de déplacement des électrons. Dans le pont salin les porteurs de charge sont les ions qui migrent afin de maintenir l'électroneutralité des deux demi-piles.

En faisant le lien avec l'électrocinétique, comme le courant est dirigé de la cathode vers l'anode on en déduit que : $V_{cathode} > V_{anode} \Leftrightarrow U_{pile} = V_{cathode} - V_{anode} > 0$

On appelle **tension à vide** d'une pile la tension à ses bornes lorsqu'elle ne débite aucun courant, c'est-à-dire lorsque le circuit est ouvert :

$$e = V_{cathode}(i = 0) - V_{anode}(i = 0)$$

2. Potentiel d'oxydoréduction, équation de Nernst

Le potentiel électrique à l'électrode d'une demi-pile, associé au couple redox $E_{Ox/Red}$ et mesuré par rapport à l'électrode standard à hydrogène (potentiel est fixé par convention à $E_{ref} = 0 \text{ V}$) est donné par l'équation de Nernst :

Equation de Nernst :

Pour un couple rédox de demi-équation : $\delta Ox + ne^- = \beta Red$, on a :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\alpha_{Red}^\beta}{\alpha_{Ox}^\delta} \right)$$

- R est la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 = \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- T est la température en kelvin.
- $E_{Ox/Red}^\circ$ est le potentiel standard (en **V**) du couple considéré. Il ne dépend que la température et est fourni par des tables thermodynamiques.
- F est la constante de Faraday (la charge par d'une mole d'électrons) :

$$F = e \times N_a = 1,6 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dans le cas plus général où interviennent dans la demi-équation d'autres espèces que l'oxydant et le réducteur, le potentiel de Nernst prend en compte toutes les espèces présentes.

Pour une équation de demi-réaction d'oxydation : $\delta Ox + \sum \nu_i A_i + ne^- = \beta Red + \sum \nu_j B_j$

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(Q_r) = E_{Ox/Red}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{\alpha_{Red}^\beta \times \prod_j \alpha_{B_j}^{\nu_j}}{\alpha_{Ox}^\delta \times \prod_i \alpha_{A_i}^{\nu_i}}\right)$$

Remarque 1 : Equation de Nernst à $T = 25^\circ C$

En remarquant qu'à $25^\circ C$, on a : $\frac{RT}{F} \times \ln(10) \approx 0,06$. L'équation de Nernst se simplifie :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^\circ - \frac{0,06}{n} \log(Q_r)$$

C'est cette formule qui sera majoritairement utilisée en exercices.

Remarque 2 : Retour sur la pile Daniell

- La loi de Nernst ne s'applique pas lorsqu'une réaction a lieu et en particulier pour une pile en train de débiter un courant non nul.
- La tension à vide d'une pile est égale à la différence des potentiels de Nernst des deux couples présents :

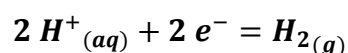
$$e_{pile\ Daniell} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn}$$

Application n°4 :

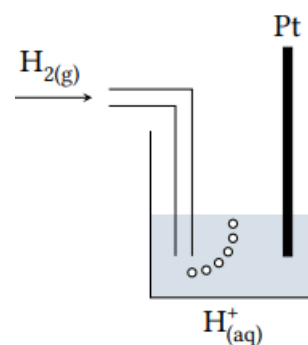
Écrire l'équation de Nernst pour les couples Mn^{2+}/Mn , MnO_4^-/Mn^{2+} et H_2O_2/H_2O .

3. Electrode standard à hydrogène

L'électrode standard à hydrogène, abrégée ESH, est une demi-pile mettant en jeu le couple H^+/H_2 :



- H_2 est sous pression $p^\circ = 1 \text{ bar}$ et se comporte gaz parfait.
- H^+ est en concentration $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- L'électrode de platine est inerte chimiquement.



Par convention, le potentiel de l'ESH est nul à toute température : $E_{ESH} = E_{ref} = 0 \text{ V}$.

4. Echelle des potentiels standard

L'échelle des potentiels standard consiste à placer les couples sur un axe vertical par potentiel standard croissant, en positionnant toujours les oxydants à gauche et les réducteurs à droite.

Plus le potentiel standard d'un couple est élevé, plus l'oxydant est fort et plus le réducteur est faible.

III] Équilibres d'oxydoréduction1. Potentiel à l'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

Pour une réaction d'oxydoréduction, lorsque l'équilibre chimique est atteint, le potentiel redox E prend la même valeur pour tous les couples présents, donnée par la loi de Nernst.

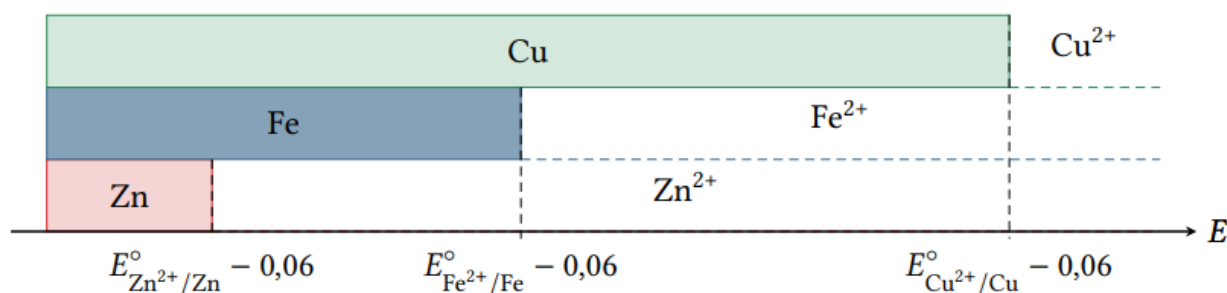
2. Diagrammes de prédominance et d'existence

Un diagramme de prédominance ou d'existence (on parle d'existence pour un composé solide) oxydant-réducteur indique, en fonction du potentiel E pris par le système, la forme oxydo-réductrice majoritaire. Comme pour les réactions acido-basiques, ce diagramme permet de déterminer les espèces compatibles et incompatibles pour prévoir les réactions spontanées.

Lorsque plusieurs réactions sont en compétition, la réaction prépondérante est celle entre le plus fort des oxydants et le plus fort des réducteurs initialement présents.

$E^\circ [\text{V}] \uparrow$	
F_2	F^-
2,87	
MnO_4^-	Mn^{2+}
1,51	
$\text{O}_2(\text{g})$	H_2O
1,23	
Ag^+	$\text{Ag}_{(\text{s})}$
0,80	
Fe^{3+}	Fe^{2+}
0,77	
Cu^{2+}	$\text{Cu}_{(\text{s})}$
0,34	
$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{C}_{(\text{s})}$
0,205	
H^+	$\text{H}_{2(\text{g})}$
0,00	
Fe^{2+}	$\text{Fe}_{(\text{s})}$
-0,44	
Zn^{2+}	$\text{Zn}_{(\text{s})}$
-0,76	
Oxydant	Réducteur

Application n°5 : On a tracé les diagrammes de prédominance et d'existence pour le Cuivre, le Fer et le Zinc à la concentration de trace $C_t = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



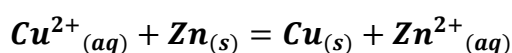
1) Discuter de la compatibilité de $\text{Cu}_{(\text{s})}$, $\text{Fe}_{(\text{s})}$ et $\text{Zn}_{(\text{s})}$ avec les ions Cu^{2+} , Fe^{2+} et Zn^{2+} .

2) Les 6 espèces sont introduites en solutions, déterminer la réaction prépondérante.

Solution :

- 1) - Cu^{2+} est incompatible avec Fe et Zn, donc les oxyde tous les deux.
 - Fe^{2+} est incompatible avec Zn donc l'oxyde, en revanche il est compatible avec Cu.
 avec Fe et Cu donc n'oxyde ni l'un ni l'autre.

2)



Application n°6 :

Construire le diagramme du couple O_2/H_2O à $pH = 7$, en supposant à la frontière une pression partielle égale à la pression standard. Donnée : $E_{O_2/H_2O}^\circ = 1,23 V$.

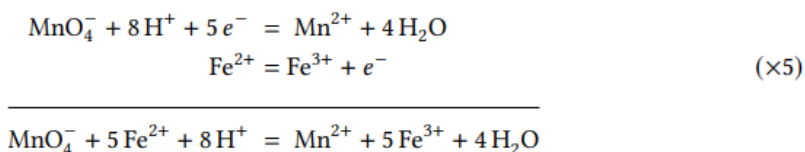
3. Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

Pour déterminer la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction, on écrit la loi de Nernst pour les deux couples participant à la réaction pour le même nombre d'électrons échangés et on utilise l'unicité du potentiel à l'équilibre pour conclure.

Application n°7 :

Calculer la constante d'équilibre de la réaction d'oxydation des ions fer (II) par les ions permanganate en milieu acide. Données : $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^\circ = 1,51 V$ et $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ = 0,77 V$.

Équation de la réaction :



Loi de Nernst pour cinq électrons échangés :

$$\begin{aligned} E &= E_1^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \\ E &= E_2^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[Fe^{3+}]^5}{[Fe^{2+}]^5} \end{aligned}$$

Unicité du potentiel :

$$\begin{aligned} E_1^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} &= E_2^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[Fe^{3+}]^5}{[Fe^{2+}]^5} \\ \frac{5}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) &= \log \frac{[Fe^{3+}]^5}{[Fe^{2+}]^5} - \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \\ \frac{5}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) &= \log \frac{[Fe^{3+}]^5 [Mn^{2+}]}{[Fe^{2+}]^5 [MnO_4^-][H^+]^8} \end{aligned}$$

ce qui permet d'identifier

$$\log K^\circ = \frac{5}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) \quad \Longleftrightarrow \quad K^\circ = 10^{\frac{n}{0,06} \Delta E^\circ}.$$

La constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction est reliée au nombre d'électrons échangés et à l'écart entre les potentiels standard des couples :

$$K^\circ = 10^{\frac{n}{0,06} (E_{Ox}^\circ - E_{Red}^\circ)}$$

4. Dismutation ou médiamutation

On appelle **dismutation** une transformation d'oxydoréduction au cours de laquelle **un ampholyte redox réagit avec lui-même en étant simultanément oxydé et réduit**. La réaction inverse est appelée **médiamutation**.

Application n°8 :

L'eau oxygénée H_2O_2 intervient dans des couples redox avec le dioxygène et avec l'eau. Sa réaction de dismutation est très lente (plusieurs mois), mais impacte sa durée de conservation.

1) *Identifier les couples auxquels l'eau oxygénée appartient, et son statut d'oxydant ou de réducteur.*

2) *Écrire l'équation de sa réaction de dismutation.*