

I Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation d'un atome dans un édifice chimique est le nombre de charge acquis par cet atome si tous les doublets de chaque liaison sont attribués à l'atome le plus électronégatif de la liaison. (Si les deux atomes de la liaison sont identiques, les électrons de la liaison sont partagés équitablement)

L'hydrogène étant peu électronégatif, $\boxed{\text{no}(\text{H}) = +\text{I}}$ dans la plupart des édifices chimiques.

Exceptions :

- Dans le dihydrogène H_2 , $\text{no}(\text{H}) = 0$
- Le terme *hydrure* indique que $\text{no}(\text{H}) = -\text{I}$. Exemple : *hydrure de lithium* LiH

L'oxygène étant très électronégatif, $\boxed{\text{no}(\text{O}) = -\text{II}}$ dans la plupart des édifices chimiques. (Le terme *oxyde* indique que l'oxygène est au nombre d'oxydation $-\text{II}$)

Exceptions :

- Dans le dioxygène O_2 , $\text{no}(\text{O}) = 0$
- Le terme *peroxyde* indique que $\text{no}(\text{O}) = -\text{I}$. Exemple : *peroxyde d'hydrogène* H_2O_2

Pour déterminer le nombre d'oxydation moyen d'un élément dans un édifice chimique, on utilise que la somme des nombres d'oxydation de tous les atomes est égale à la charge de l'édifice.

Exemple : dans l'ion permanganate MnO_4^-

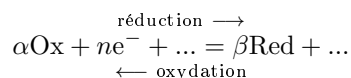
$$\text{no}(\text{Mn}) + 4\text{no}(\text{O}) = -\text{I} \text{ où } \text{no}(\text{O}) = -\text{II}, \text{ donc } \text{no}(\text{Mn}) = +\text{VII}$$

II Couples oxydant/réducteur

- Un **oxydant** est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.
- Un **réducteur** est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

1 Demi-équation électronique

L'oxydant Ox et le réducteur Red d'un couple sont reliés par une demi-équation électronique, de la forme :



Pour équilibrer une demi-équation électronique :

- on équilibre d'abord les éléments autres que H et O,
- on équilibre l'oxygène avec des H_2O ,
- on équilibre l'hydrogène avec des H^+ ,¹
- on équilibre la charge avec des électrons e^- ,
- enfin, on peut vérifier que le nombre n d'électrons compense bien la variation du nombre d'oxydation.

Exemples : l'eau est à la fois oxydant et réducteur.

- La demi-équation électronique du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ s'écrit : $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$
Le nombre d'oxydation de l'oxygène passe de 0 à $-\text{II}$, ce qui correspond bien à 4 électrons échangés pour 2 oxygènes.
- La demi-équation électronique du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (ou H^+/H_2) s'écrit : $\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$
L'eau n'apparaît pas dans la demi-équation, mais le nombre d'oxydation de l'hydrogène passe bien de $+\text{I}$ à 0.

1. En réalité, les protons H^+ sont présents en solution aqueuse sous forme d'ions oxonium H_3O^+ . On peut éventuellement ajouter des H_2O de chaque côté du signe = pour faire apparaître explicitement H_3O^+

2 Formule de Nernst

La formule de Nernst donne le potentiel d'équilibre E d'une électrode en contact avec l'oxydant et le réducteur d'un même couple. Ce potentiel représente la « force » avec laquelle l'électrode attire les électrons. Plus E est grand, plus l'électrode attire les électrons pour réduire l'oxydant ; plus E est petit, plus l'électrode tend à céder des électrons pour oxyder le réducteur.

Pour une demi-équation électronique de la forme $\beta\text{Red} + y\text{H}_2\text{O} = \alpha\text{Ox} + x\text{H}^+ + ne^-$, la formule de Nernst s'écrit (à 25°C)

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}^\alpha a_{\text{H}^+}^x}{a_{\text{Red}}^\beta} \right) = E^\circ + \frac{0,06 \text{ V}}{n} \log \left(\frac{a_{\text{Ox}}^\alpha a_{\text{H}^+}^x}{a_{\text{Red}}^\beta} \right)$$

où E° est le **potentiel standard** du couple et \mathcal{F} est la **constante de Faraday**. La constante de Faraday représente la charge d'une mole de charges élémentaires, soit $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e \simeq 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exemple : la demi-équation électronique du couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ s'écrit : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, d'où la formule de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{0,06 \text{ V}}{5} \log \left(\frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} \right) = E^\circ - 0,096 \text{pH V} + 0,012 \text{ V} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

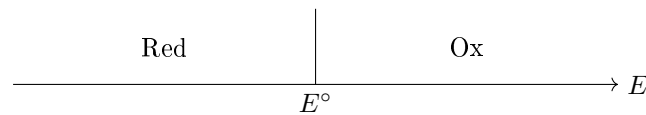
Le potentiel étant défini à une constante près, on choisit comme origine des potentiels standards, le potentiel standard du couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ (ou H^+ / H_2) : $E_{\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2}^\circ = 0$.

3 Diagramme de prédominance ou d'existence

Pour un couple $\text{Ox}_{(\text{aq})} / \text{Red}_{(\text{aq})}$ dont la demi-équation électronique associée est : $\text{Red}_{(\text{aq})} = \text{Ox}_{(\text{aq})} + ne^-$, la formule de Nernst s'écrit : $E = E^\circ + \frac{0,06 \text{ V}}{n} \log \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}\right)$

$$\text{Ox prédomine} \Leftrightarrow [\text{Ox}] > [\text{Red}] \Leftrightarrow E > E^\circ$$

On en déduit le diagramme de prédominance :



Dans les autres cas, il faut fixer des **conventions de tracé**.

a Atomicité différente

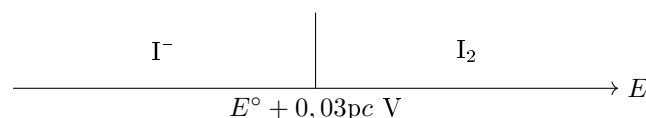
Lorsque l'élément, dont le nombre d'oxydation varie, n'a pas la même atomicité dans l'oxydant et le réducteur, on établit le diagramme de prédominance pour une concentration totale en cet élément donnée. La frontière de prédominance est choisie telle que les concentrations en cet élément, sous forme oxydant et réducteur, soient égales.

Exemple : pour le couple $\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}$, on fixe la concentration totale en élément iode : $c = 2[\text{I}_2] + [\text{I}^-]$

La demi-équation électronique s'écrit : $2\text{I}^-_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2e^-$, d'où $E = E^\circ + 0,03 \text{ V} \log \left(\frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \right)$

A la frontière, $2[\text{I}_2] = [\text{I}^-] = \frac{c}{2}$, donc $E = E^\circ - 0,03 \log(c) \text{ V} = E^\circ + 0,03 \text{pc V}$.

$$\text{I}_2 \text{ prédomine} \Leftrightarrow 2[\text{I}_2] > [\text{I}^-] \Leftrightarrow E > E^\circ + 0,03 \text{pc V}$$



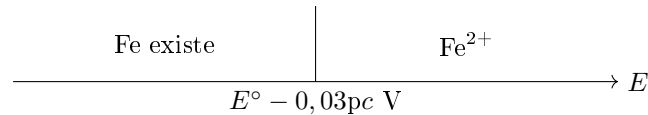
b Cas d'un solide

Lorsque l'oxydant ou le réducteur est un solide, on établit le diagramme de prédominance pour une concentration totale en élément, dont le nombre d'oxydation varie, apporté. Le domaine du solide est alors un **domaine d'existence**.

Exemple : pour le couple $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}/\text{Fe}_{(s)}$, on fixe la concentration totale en élément fer apporté : $c \geq [\text{Fe}^{2+}]$

La demi-équation électronique s'écrit : $\text{Fe}_{(s)} = \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$, d'où $E = E^\circ + 0,03 \text{ V} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^\circ} \right)$ si Fe existe (si Fe n'existe pas, son activité n'est pas définie et la formule de Nernst ne s'applique pas).

$$\text{Fe}_{(s)} \text{ existe} \Leftrightarrow \begin{cases} E = E^\circ + 0,03 \text{ V} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^\circ} \right) \\ [\text{Fe}^{2+}] < c \end{cases} \Leftrightarrow E < E^\circ - 0,03 \text{ pc V}$$



c Cas d'un gaz

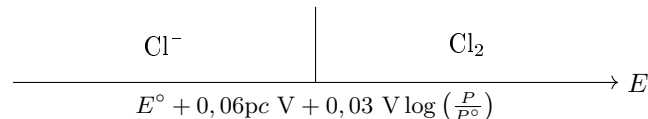
Lorsque l'oxydant ou le réducteur est un gaz, on établit le diagramme de prédominance pour une pression partielle en gaz et une concentration en élément dont le nombre d'oxydation varie, données à la frontière.

Exemple : pour le couple $\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-_{(aq)}$, on fixe la concentration totale en élément chlore à la frontière : $c = [\text{Cl}^-]$, et la pression partielle en dichlore à la frontière : $P = P_{\text{Cl}_2}$.

La demi-équation électronique s'écrit : $2\text{Cl}^-_{(aq)} = \text{Cl}_{2(g)} + 2e^-$, d'où $E = E^\circ + 0,03 \text{ V} \log \left(\frac{P_{\text{Cl}_2} c^{\circ 2}}{P^\circ [\text{Cl}^-]^2} \right)$

A la frontière, $E = E^\circ + 0,03 \text{ V} \log \left(\frac{P c^{\circ 2}}{P^\circ c^2} \right) = E^\circ + 0,06 \text{ pc V} + 0,03 \text{ V} \log \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$.

$$\text{Cl}_2 \text{ prédomine} \Leftrightarrow \begin{cases} P_{\text{Cl}_2} > P \\ [\text{Cl}^-] < c \end{cases} \Leftrightarrow E > E^\circ + 0,06 \text{ pc V} + 0,03 \text{ V} \log \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$



III Réactions d'oxydoréduction

1 Équation-bilan

Pour écrire l'équation de la réaction d'un oxydant avec un réducteur,

- on écrit les demi-équations électroniques associées avec les réactifs à gauche,
- on combine linéairement les 2 demi-équations pour éliminer les électrons libres, qui n'existent pas en solution aqueuse,
- si la réaction a lieu en milieu basique, on neutralise les H^+ avec des HO^-

Exemple : on cherche l'équation de la réaction de l'ion permanganate MnO_4^- avec le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Les couples mis en jeu sont $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$. Les demi-équations électroniques s'écrivent :

$$\begin{cases} \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} & (\times 2) \\ \text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- & (\times 5) \end{cases}$$

d'où l'équation-bilan : $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

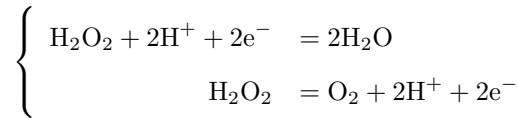
La présence de H^+ du côté des réactifs traduit que la réaction a lieu en milieu acide.

La réaction en milieu neutre s'écrit : $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{HO}^-$

2 Dismutation

Une dismutation est une réaction dans laquelle une espèce joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur.

Exemple : le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est à la fois oxydant dans le couple H_2O_2/H_2O et réducteur dans le couple O_2/H_2O_2 . Les demi-équations électroniques s'écrivent :



d'où l'équation de la dismutation : $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$.²

Le nombre d'oxydation de l'oxygène passe de $-I$ à $-II$ et 0 .

3 Médiamentation

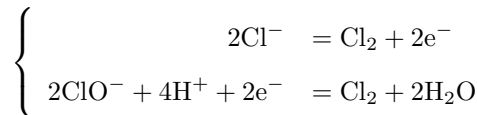
Une médiamentation est une réaction dans laquelle un élément chimique à 2 nombres d'oxydation différents passe à un nombre d'oxydation intermédiaire. C'est la réaction inverse d'une dismutation.

Exemple : l'eau de Javel contient du chlore

— au nombre d'oxydation $-I$ dans l'ion chlorure Cl^- (couple Cl_2/Cl^-)

— et au nombre d'oxydation $+I$ dans l'ion hypochlorite ClO^- (couple ClO^-/Cl_2)

L'eau de Javel peut se décomposer par médiamentation du chlore. Les demi-équations électroniques s'écrivent :

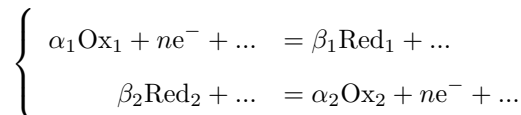


d'où l'équation de médiamentation : $Cl^- + ClO^- + 2H^+ = Cl_2 + H_2O$.³

Le chlore passe bien des nombres d'oxydation $-I$ et $+I$ au nombre d'oxydation intermédiaire 0 .

4 Aspect thermodynamique

On considère la réaction d'un oxydant Ox_1 avec un réducteur Red_2 . On écrit les demi-équations électroniques pour un même nombre d'électrons échangés n :



d'où l'équation de la réaction : $\alpha_1 Ox_1 + \beta_2 Red_2 + \dots = \beta_1 Red_1 + \alpha_2 Ox_2 + \dots$

La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit : $K = \frac{a_{Red_1}^{\beta_1} a_{Ox_2}^{\alpha_2}}{a_{Ox_1}^{\alpha_1} a_{Red_2}^{\beta_2}} \times \dots$

Les formules de Nernst de chaque couple s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox_1}^{\alpha_1}}{a_{Red_1}^{\beta_1}} \times \dots \right) \\ E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox_2}^{\alpha_2}}{a_{Red_2}^{\beta_2}} \times \dots \right) \end{array} \right.$$

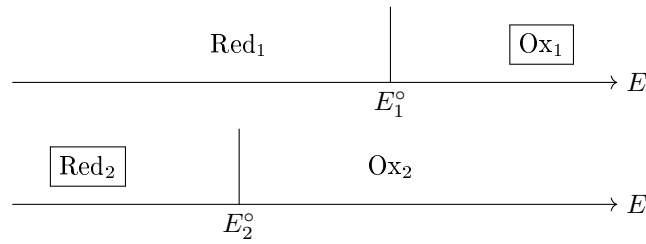
A l'équilibre chimique, il y a unicité du potentiel, c'est-à-dire $E_1 = E_2$, d'où $K = 10^{n \frac{E_1^\circ - E_2^\circ}{0,06}}$

On peut prévoir si une réaction d'oxydoréduction est thermodynamiquement favorisée ou non, à l'aide des diagrammes de prédominance.

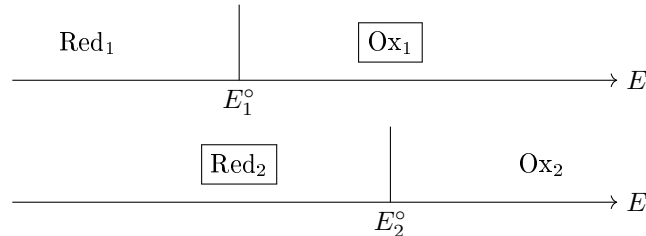
— Si les domaines des réactifs sont disjoints, $E_1^\circ > E_2^\circ$, donc $K > 1$: on peut supposer la réaction totale (ou quasi-totale).

2. En l'absence de catalyseur et de lumière, cette dismutation est très lente, si bien qu'une solution de peroxyde d'hydrogène, appelée eau oxygénée, peut être conservée longtemps malgré son instabilité. On parle de **blocage cinétique** de la réaction.

3. La présence de protons H^+ du côté des réactifs montre qu'il ne faut pas mélanger de l'eau de Javel avec un acide, sous peine de produire du dichlore, gaz extrêmement toxique.



— Si les domaines des réactifs sont joints, $E_1^\circ < E_2^\circ$, donc $K < 1$: on peut supposer la réaction limitée.



Si il y a plusieurs réactions d'oxydoréduction possibles, il faut comparer les constantes d'équilibre pour un même nombre d'électrons échangés, pour déterminer la réaction prépondérante. La réaction pour un électron échangé s'écrit : $\frac{\alpha_1}{n} \text{Ox}_1 + \frac{\beta_2}{n} \text{Red}_2 + \dots = \frac{\beta_1}{n} \text{Red}_1 + \frac{\alpha_2}{n} \text{Ox}_2 + \dots$

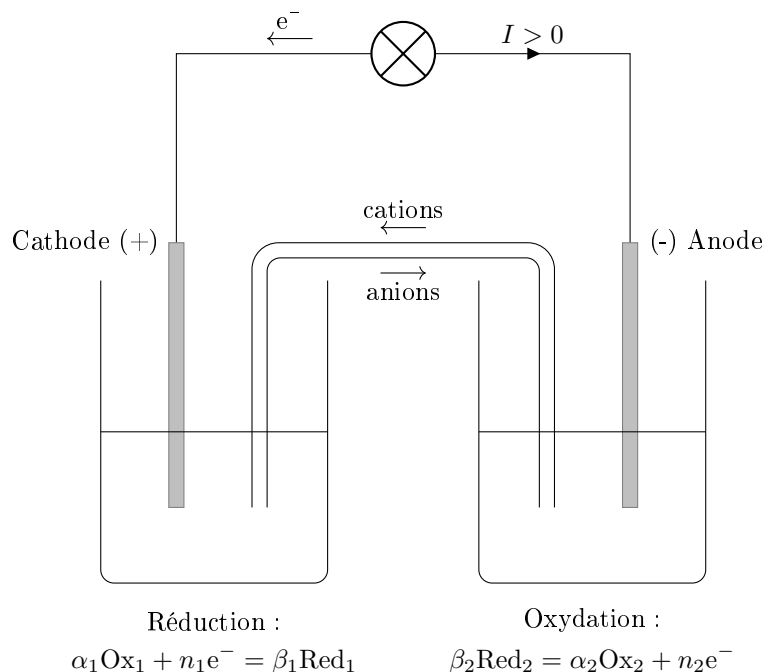
Sa constante d'équilibre est $K^{1/n} = 10^{\frac{E_1^\circ - E_2^\circ}{0,06 \text{ V}}}$. La réaction prépondérante est donc la réaction de l'oxydant le plus fort (de E° le plus grand) avec le réducteur le plus fort (de E° le plus petit).

5 Pile électrochimique

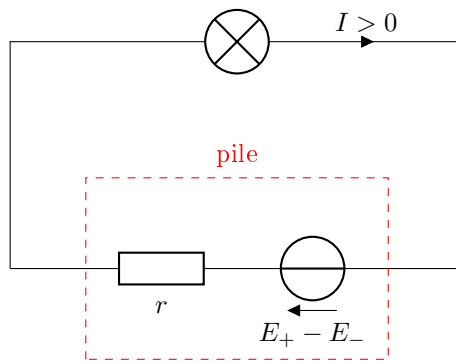
Une pile électrochimique est constituée de deux électrodes, chacune en contact avec un couple oxydant/réducteur. Les 2 compartiments sont reliés par un **pont salin**. Lorsque la pile est branchée dans un circuit extérieur, le courant ($I > 0$) circule à l'extérieur de la pile, de l'électrode ayant le potentiel de Nernst le plus élevé (+), vers l'autre électrode (-). Les électrons circulent du (-) vers le (+). La continuité du courant électrique à l'intérieur de la pile est assurée par la migration des ions à travers le pont salin.

L'**anode** désigne l'électrode où se produit l'**oxydation**, c'est-à-dire l'électrode d'où partent les électrons. Pour une pile, il s'agit de la borne (-).

La **cathode** désigne l'électrode où se produit la **réduction**, c'est-à-dire l'électrode où arrivent les électrons. Pour une pile, il s'agit de la borne (+).



D'un point de vue électrique, une pile peut être modélisée par un **générateur de Thévenin** de force électromotrice $E_+ - E_-$, où E_+ et E_- sont respectivement les potentiels de Nernst de la cathode et de l'anode.



La pile débite,

- jusqu'à ce que l'équilibre chimique soit atteint, c'est-à-dire jusqu'à ce que $E_+ = E_-$,
- ou jusqu'à épuisement du réactif limitant (réaction totale).

La **capacité d'une pile** est la charge maximale qu'elle peut débiter, soit $Q = n\xi\mathcal{F}$, où n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction et ξ l'avancement final.