

Oxydoréduction

Plan du cours

1. Réaction d'oxydoréduction	1
1.1. Rappels du lycée	1
1.2. Nombre d'oxydation	2
1.3. Couple oxydant/réducteur à connaître	3
1.4. Dismutation et métiadmutation	3
2. Piles électrochimiques	3
2.1. Constitution et définitions	3
2.2. Propriétés de la pile	4
3. Potentiel d'oxydoréduction et formule de Nernst	5
3.1. Potentiel d'électrode et électrode standard à hydrogène	5
3.2. Formule de Nernst	5
4. Prévision des réactions d'oxydo-réduction	6
4.1. Diagramme de prédominance	6
4.2. Diagramme d'existence	6
4.3. Prévoir des espèces incompatibles	7
4.4. Sens de la réaction entre deux couples	7

1. Réaction d'oxydoréduction

1.1. Rappels du lycée

Définition : Oxydant et réducteur

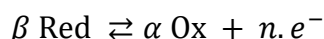
- Un **oxydant** est une espèce chimique susceptible de **capter** un ou plusieurs **électrons**.
- Un **réducteur** est une espèce chimique susceptible de **céder** un ou plusieurs **électrons**.

Sous forme de corps simples :

- Les alcalins (colonne 1) et les alcalino-terreux (colonne 2) sont des **réducteurs**.
- Les halogènes (colonne 17) et les chalcogènes (colonne 16) sont des **oxydants**.

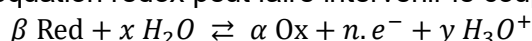
Définition : Couple Oxydant/Réducteur et demi-équation associée

L'oxydant et le réducteur sont dit **conjugués** lorsqu'ils sont reliés par une **demi-équation** du type :



Ils forment un couple oxydant/réducteur ou « couple rédox » : Ox / Red

Dans le cas général, la demi-équation rédox peut faire intervenir le couple acide/base $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$:



Ces réactions mêlent alors échanges d'électrons et échanges de protons.

Méthode : Equilibrer une demi-équation rédox

- On commence par équilibrer dans chaque demi-équation les atomes autres que O et H ;
- On équilibre ensuite les O en rajoutant des molécules d'eau ;
- On équilibre ensuite les H en rajoutant des ions H^+ ;
- Enfin on équilibre en charge en rajoutant des électrons ;

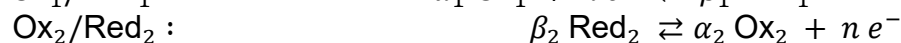
Pour simplifier l'écriture, on équilibre avec des ions H^+ qui en réalité n'existent pas dans l'eau car ils s'associent à une molécule d'eau pour donner les ions H_3O^+ . Pour équilibrer de manière plus conforme à la réalité, on remplacera, une fois l'équilibre trouvé, les H^+ par des H_3O^+ en rajoutant autant des H_2O de l'autre côté.

Définition : Réduction et oxydation

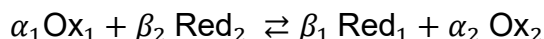
- Une **réduction** est un **gain d'électrons**.
Un oxydant subit une **réduction** lorsqu'il **gagne des électrons** et devient un réducteur.
- Une **oxydation** est une **perte d'électrons**.
Un réducteur subit une **oxydation** lorsqu'il **perd des électrons** et devient un oxydant.

Définition : Réaction d'oxydoréduction

Soit un système composé des 2 couples :



Au sein de ce système s'établit un **équilibre d'oxydoréduction** :



traduisant le **transfert direct d'électrons** du réducteur d'un couple vers l'oxydant du second couple.

Méthode : Ecrire une réaction rédox à partir des couples mis en jeu

1. Ecrire les couples en **entourant les réactifs** (d'après l'énoncé) ;
2. Ecrire comme précédemment les demi-équations **en mettant les réactifs à gauche** ;
3. Multiplier les demi-équations pour avoir le **même nombre d'électrons** dans chacune d'elles ;
4. Ajouter membre à membre les deux demi-équations.
5. Vérifier qu'aucun électron n'apparaît dans l'équation-bilan !

1.2. Nombre d'oxydation**Définition : Nombre d'oxydation**

Le **nombre d'oxydation** est une **grandeur algébrique** caractérisant l'état d'oxydation d'**un élément** au sein d'un édifice polyatomique ionique ou moléculaire.

On le note en chiffres romains.

Ce nombre correspond à la **charge** que porterait un atome de cet élément si les électrons de chaque liaison étaient attribués à l'atome le plus électronégatif.

Méthode : Déterminer rigoureusement le nombre d'oxydation d'un élément

1. Représenter le **schéma de Lewis** de l'édifice.
2. Pour chaque liaison, attribuer l'ensemble des électrons à l'**élément le plus électronégatif**.
3. Le nombre d'oxydation de chaque élément est la **charge** que porterait un ion de cet élément une fois ces électrons attribués.

Méthode : Déterminer rapidement le nombre d'oxydation d'un élément

- La somme des nombres d'oxydation des éléments constitutifs d'un édifice polyatomique est égale à la charge de cet édifice.
 - Les éléments O et H de l'édifice ont un nombre d'oxydation égal respectivement à - II et + I.
- On obtient une équation à une inconnue en général.

Une exception notable où la méthode rapide ne fonctionne pas : les peroxydes pour lesquels le nombre d'oxydation de l'oxygène vaut +I et notamment le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

Propriété : Nombres d'oxydation extrêmes d'un élément

Le nombre d'oxydation d'un élément ne peut pas prendre n'importe quelle valeur. Il est lié à sa structure électronique. Lors d'une réaction d'oxydoréduction, un élément va chercher à se rapprocher de la structure électronique d'un gaz noble. Pour cela, il cherchera à saturer sa couche de valence, ou à la vider complètement. **Son nombre d'oxydation sera donc borné.**

Les nombres d'oxydation obtenus dans cet encadrement, bien que théoriquement accessibles, ne sont pas tous observés dans la nature.

Définition : Couple Oxydant/Réducteur (version n.o.)

Un couple rédox est constitué par deux molécules ou ions comportant le même élément chimique à des nombres d'oxydation différents.

- L'**oxydant** du couple est la forme possédant l'élément au **plus grand nombre d'oxydation**.
- Le **réducteur** du couple est la forme possédant l'élément au **plus petit nombre d'oxydation**.

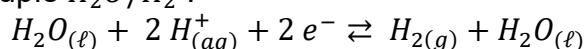
Définition : Réduction et oxydation (version n.o.)

- Le nombre d'oxydation d'un élément **augmente** au cours d'une **oxydation**.
- Le nombre d'oxydation d'un élément **diminue** au cours d'une **réduction**.

1.3. Couple oxydant/réducteur à connaître**A retenir : Couples rédox de l'eau**

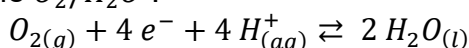
L'eau intervient dans deux couples rédox importants. L'eau est :

- Un **oxydant** dans le couple H_2O/H_2 :



Ce couple peut également se noter H^+/H_2 de demi-équation : $2 H_{(aq)}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$

- Un **réducteur** dans le couple O_2/H_2O :



D'autres espèces chimiques à connaître :

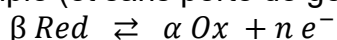
Couple	Noms
MnO_4^- / Mn^{2+}	Ion permanganate / Ion manganèse
$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$	Ion tétrathionate / Ion thiosulfate
$S_2O_3^{2-} / S$	Ion thiosulfate / Soufre
$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	Ion dichromate / Ion chrome (III)
ClO^- / Cl^-	Ion hypochlorite / Ion chlorure
H_2O_2 / H_2O	Peroxyde d'hydrogène / Eau
O_2 / H_2O_2	Dioxygène / Peroxyde d'hydrogène

1.4. Dismutation et médiamentation**A retenir : Dismutation et médiamentation**

- Une réaction de **dismutation** est une réaction où une espèce joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur. Elle est donc à la fois réduite et oxydée.
- La réaction inverse est appelée réaction de **médiamentation**. Le réducteur et l'oxydant formés sont alors les mêmes.

2. Piles électrochimiques**2.1. Constitution et définitions****Définition : Demi-pile**

Une **demi-pile** est un système physico-chimique siège d'une demi-équation d'oxydoréduction, que nous écrirons dans un cas simple (et sans perte de généralité) :



Elle contient les deux formes du couple et un conducteur métallique (solide) permettant un contact électrique.

Elle peut être constituée d'un conducteur métallique actif en contact avec l'un de ses ions.

Elle peut être constituée d'un conducteur inactif/passif (platine ou graphite par exemple) plongeant dans une solution contenant les deux formes d'un couple rédox.

Définition : Electrode

Le **conducteur métallique** est appelé **électrode**.

- Une électrode siège d'une **réduction** (gain d'électrons) est appelée **Cathode** ;
- Une électrode siège d'une **oxydation** (perte d'électrons) est appelée **Anode**.

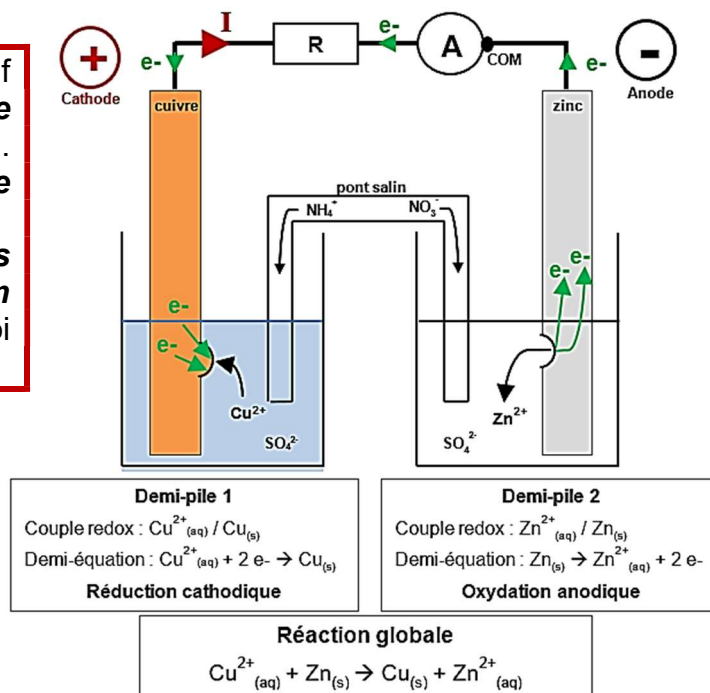
Les électrons vont donc toujours de l'anode vers la cathode, dans le sens inverse du courant.

Définition : Pile électrochimique

Une **pile électrochimique** est un dispositif qui permet de générer un **courant électrique** en utilisant des réactions d'oxydoréduction. C'est un **transformateur d'énergie chimique en énergie électrique**.

Une **pile** est constituée de **deux demi-piles** associées en série et reliées par une **jonction électrolytique** qui peut être une paroi poreuse ou un pont salin.

Schéma de principe ci-contre :
(exemple de la pile Daniell, voir TP)

**Définition : Représentation symbolique d'une pile**

L'**écriture conventionnelle** consiste à noter les **séparations de phase par un trait vertical** et les **jonctions**, par pont ou paroi, **par un double tiret vertical**. On commence par l'anode :
anode métal | électrolyte associé || électrolyte de la cathode | métal associé.

Exemple pour la pile Daniell $\ominus \text{Zn}_{(\text{s})} | \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}, \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} || \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}, \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} | \text{Cu}_{(\text{s})} \oplus$

2.2. Propriétés de la pile**Modèle : Modélisation de Thévenin de la pile**

La pile étant un générateur, la tension qu'elle délivre dépend du courant qu'elle débite. On peut la modéliser par un générateur de Thévenin. La tension $U = V_+ - V_-$ délivrée par la pile vaut donc :

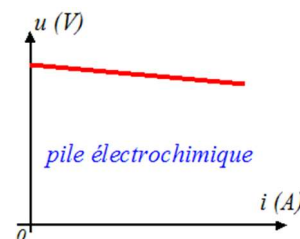
$$U = E - r \cdot I$$

avec U : tension délivrée par la pile (V)

E : **force électromotrice** (f.é.m.) (V),
aussi appelée **tension à vide** de la pile

r : **résistance interne** de la pile (Ω)

I : courant débité par la pile (A)



Remarques :

- La valeur de la f.é.m. E dépend de la nature des couples redox utilisés et de leur concentration.
- La valeur de r dépend en partie de la qualité du pont salin.

Définition : Capacité d'une pile

La capacité électrique Q_{max} d'une pile représente la quantité maximale de charge qu'elle peut fournir au cours de son fonctionnement. Elle se mesure en coulomb (C).

La capacité électrique est parfois indiquée en **mA.h**. Cette unité correspond à la charge échangée durant une heure sous un courant de 1 mA.

Rappel (pour un courant I constant) : $I = \frac{Q}{\Delta t}$ ← Charge électrique échangée, en coulomb (C)
← Courant électrique (A) ← Durée d'échange, en seconde (s)

3. Potentiel d'oxydoréduction et formule de Nernst

3.1. Potentiel d'électrode et électrode standard à hydrogène

Définition : Potentiel d'électrode

Le **potentiel d'électrode** d'une électrode donnée correspond à la force électromotrice (tension à vide) de la pile dont le pôle de droite est constitué par l'électrode considérée et dont le pôle de gauche est constitué d'une électrode de référence dont le potentiel d'électrode est fixé par convention à 0 V.

Définition : Potentiel d'oxydoréduction

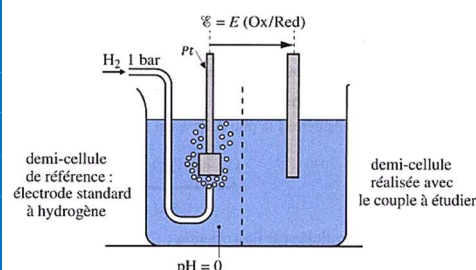
Le **potentiel d'oxydoréduction** est une **grandeur thermodynamique** associée à un couple oxydant/réducteur. C'est le **potentiel d'équilibre** d'une électrode au contact de ce couple oxydant/réducteur. Le potentiel d'oxydoréduction s'identifie (sauf exceptions liés à la cinétique) au potentiel d'électrode.

Convention : Electrode standard à hydrogène

L'**électrode standard à hydrogène (E.S.H)** fait intervenir le couple $H^+/H_{2(g)}$. Elle est constituée de platine au contact d'une solution contenant des ions H^+ ayant une activité chimique de 1 et dans laquelle barbote du dihydrogène à la pression partielle $p_{H_2} = 1$ bar. **Par convention**, son potentiel est pris égal à 0,00 V **quelle que soit la température**.

Par conséquent, on fixe le potentiel d'oxydoréduction du couple H^+/H_2 à 0 V : $E(E.S.H.) = E(H^+/H_2) = E(H_2O/H_2) = 0,00V$

L'E.S.H. n'est pas réalisable en pratique. On utilise donc des électrodes de référence dont le potentiel est tabulé.



Définition : Potentiel standard d'oxydoréduction

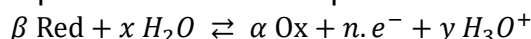
Si le couple rédox est dans ses conditions standard, c'est-à-dire si toutes les espèces présentes ont une activité de 1 (pression de 1 bar pour les gaz, concentration de 1 mol.L⁻¹ pour les solutés,...), le potentiel d'oxydoréduction mesuré est appelé **potentiel standard d'oxydoréduction** et est noté $E^0(Ox/Red)$.

Le potentiel standard d'oxydoréduction est **caractéristique du couple rédox**, et **ne dépend que de la température**. Il est donc possible de les cataloguer pour les températures usuelles de travail !

3.2. Formule de Nernst

Convention : Formule de Nernst

On admettra que, pour un couple rédox de demi-équation :



le potentiel rédox $E(Ox/Red)$, exprimé en volt (V), dépend du potentiel standard $E^0(Ox/Red)$ à la température T , et des activités des espèces mises en jeu dans la demi-équation :

$$E(Ox/Red) = E^0(Ox/Red) + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \left(\frac{a(Ox)^\alpha \cdot a(H_3O^+)^y}{a(Red)^\beta \cdot a(H_2O)^x} \right)$$

avec :

- n le nombre d'électrons échangés dans la demi-équation ;
- $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ la constante de Faraday (charge électrique d'une mole d'électrons) ;
- $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$ la constante des gaz parfaits
- T la température en kelvin (K)

Méthode : Formule de Nernst à utiliser en pratique

À $T = 298 \text{ K}$, on peut utiliser la formule suivante :

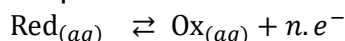
$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \cdot \log \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)^\gamma}{a(\text{Red})^\beta} \right)$$

car alors $\frac{R.T.\ln(10)}{F} = 0,06$.

⚠ Le $\ln$ est devenu un $\log$!

4. Prédiction des réactions d'oxydo-réduction**4.1. Diagramme de prédominance****Méthode : Construire et lire un diagramme de prédominance**

Pour un couple rédox simple où les deux espèces sont dissoutes en solution aqueuse, la demi-équation est :

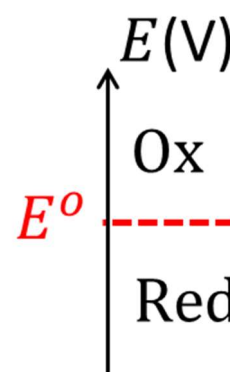


On peut alors réécrire la formule de Nernst pour déterminer l'espèce prédominante à l'équilibre thermodynamique en fonction du potentiel d'oxydoréduction $E(\text{Ox/Red})$:

$$\frac{[\text{Ox}]_{\text{équilibre}}}{[\text{Red}]_{\text{équilibre}}} = 10^{n \cdot \frac{E(\text{Ox/Red}) - E^0(\text{Ox/Red})}{0,06}}$$

- Si $E(\text{Ox/Red}) > E^0(\text{Ox/Red})$ alors l'oxydant prédomine ;
- Si $E(\text{Ox/Red}) < E^0(\text{Ox/Red})$ alors le réducteur prédomine.

On résume cela sur un **diagramme de prédominance** rédox (voir ci-contre).

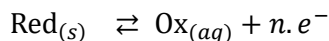


Remarques : Par convention on trace ces diagrammes verticalement, contrairement au diagramme de prédominance acide/base qui est horizontal.

Le cas que nous avons étudié ici est un cas très simple. Le résultat n'est malheureusement pas généralisable à tous les couples rédox. Notamment, la frontière ne dépend que de E si et seulement si les coefficients stœchiométriques de l'oxydant et du réducteur sont égaux. Dans le cas contraire, la concentration totale du couple $c_0 = [\text{Red}] + [\text{Ox}]$ va intervenir. Il faudra alors préciser la **concentration de travail** pour tracer le diagramme.

4.2. Diagramme d'existence**Méthode : Construire et lire un diagramme d'existence de précipité**

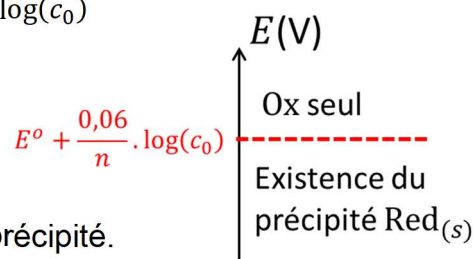
Pour un couple rédox simple où l'oxydant est dissout en solution aqueuse et le réducteur est sous forme solide, la demi-équation est :



Comme dans le chapitre précédent, on cherche la limite de précipitation du solide pour une concentration de tracé (ou concentration de travail) c_0 donnée. A la frontière on peut utiliser la formule de Nernst (qui n'a pas de sens si le solide n'est pas présent) et la concentration en oxydant est toujours de $[\text{Ox}_{(aq)}] = c_0$:

$$E_{\text{frontière}} = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \cdot \log(c_0)$$

- Si $E(\text{Ox/Red}) > E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \cdot \log(c_0)$
alors l'oxydant est seul en solution ;
- Si $E(\text{Ox/Red}) < E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \cdot \log(c_0)$
alors le réducteur existe en solution sous forme de précipité.



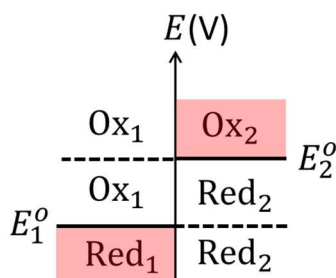
On résume cela sur un **diagramme d'existence** du précipité.

4.3. Prévoir des espèces incompatibles

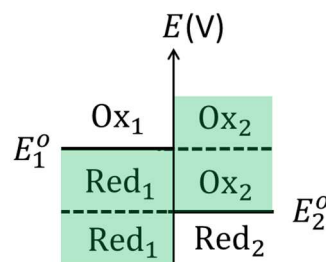
Méthode : Prévoir les espèces incompatibles

Prenons deux couples Ox/Red. On superpose leurs diagrammes de prédominance (le potentiel E de la solution est unique).

- Si leurs zones de prédominance ont une partie en commun, les deux espèces peuvent coexister en solution.
- Si ce n'est pas le cas, il n'y a aucun potentiel qui permet d'avoir les deux en même temps : les deux espèces sont incompatibles.



Les espèces Red_1 et Ox_2 sont incompatibles.



Les espèces Red_1 et Ox_2 peuvent coexister.

4.4. Sens de la réaction entre deux couples

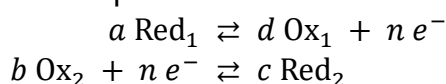
Propriété : Sens de réaction thermodynamiquement favorisé (rappel)

Si $K^0 > 1$, alors le **sens direct** est thermodynamiquement favorisé.

Si $K^0 < 1$, alors le **sens inverse** est thermodynamiquement favorisé.

Résultat important : Constante d'équilibre d'une réaction entre deux couples rédox

On considère la réaction : $a \text{Red}_1 + b \text{Ox}_2 \rightleftharpoons c \text{Red}_2 + d \text{Ox}_1$,
obtenue en sommant les deux demi-équations



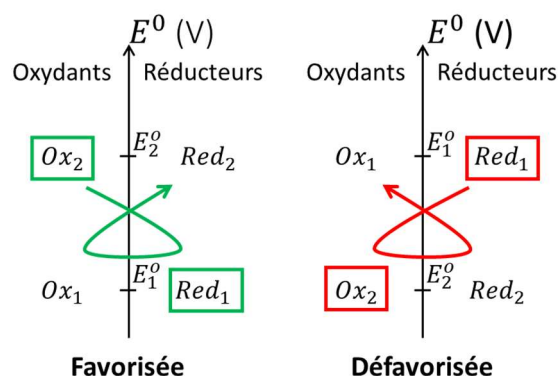
(avec le même n), alors la constante d'équilibre de cette réaction est : $K^0 = 10^{n \times \frac{E_2^0 - E_1^0}{0,06}}$

- Si $E_2^0 > E_1^0$ alors le **sens direct** est thermodynamiquement favorisé.
- Si $E_2^0 < E_1^0$ alors le **sens inverse** est thermodynamiquement favorisé.

Méthode : Règle du gamma

Un moyen de retenir ceci, et de le visualiser directement, est la "**règle du gamma**" :

- Sur une échelle verticale, graduée en potentiel standard E^0 , on place les deux couples rédox que l'on souhaite faire réagir ;
- À gauche de l'axe, on place les oxydants ; à droite, on place les réducteurs ;
- On entoure les espèces présentes à l'état initial ;
- Si on peut les relier avec un gamma direct, la réaction est thermodynamiquement favorisée dans le sens direct ($K^0 > 1$), sinon elle est thermodynamiquement défavorisée.



Remarque : si plusieurs couples sont présents, la réaction prépondérante est celle pour laquelle les couples sont le plus éloignés l'un de l'autre (le γ le plus allongé).

AU PROGRAMME

Notions et contenus	Capacités exigibles	Dans les exercices
Nombre d'oxydation. Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom, nature et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du peroxyde d'hydrogène.	- 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.	
Pile, tension à vide, potentiel d'électrode, formule de Nernst, électrodes de référence.	Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode.	
Diagrammes de prédominance ou d'existence.	Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.	
Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction. Dismutation et médiامتutation.	- Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples. Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse. Réaliser une pile et étudier son fonctionnement.	