

Cours S2 C.2 : Couple oxydant/réducteur

Définitions

- Réducteur, noté Red : espèce susceptible de donner un ou plusieurs électrons.
- Oxydant, noté Ox : espèce susceptible d'accepter un ou plusieurs électrons.
- Couple oxydant/réducteur (ou couple redox), noté Ox/Red : association de 2 espèces qui échangent un ou plusieurs électrons (n) ; on écrit alors une demi-équation électronique :



- Potentiel standard d'un couple redox, noté $E^\circ(\text{Ox/Red})$: grandeur thermodynamique exprimée en Volt (V) qui caractérise la réactivité potentielle de l'oxydant et du réducteur du couple ; il dépend de la température et des conditions de pH.
- Échelle redox : on place par convention sur un axe vertical gradué en Volt (V) l'oxydant à gauche et le réducteur à droite par rapport à la valeur du potentiel standard E° de leur couple.

Exemples de potentiels standard E° pour pH = 0 et à T = 298 K :

Oxydant	E° (V)	Réducteur
F ₂	+2,87	F ⁻
S ₂ O ₈ ²⁻	+2,01	SO ₄ ²⁻
Au ⁺	+1,69	Au
MnO ₄ ⁻	+1,51	Mn ²⁺
O ₂	+1,23	H ₂ O
O ₂	+0,70	H ₂ O ₂
Cu ²⁺	+0,34	Cu
CH ₃ CHO	+0,19	CH ₃ CH ₂ OH
S ₄ O ₆ ²⁻	+0,08	S ₂ O ₃ ²⁻
H ₃ O ⁺	0,00	H _{2(g)}
CH ₃ CO ₂ H	-0,12	CH ₃ CHO
Pb ²⁺	-0,13	Pb
Sn ²⁺	-0,13	Sn
Ni ²⁺	-0,25	Ni
Cd ²⁺	-0,40	Cd
Fe ²⁺	-0,44	Fe
Cr ³⁺	-0,74	Cr
Zn ²⁺	-0,76	Zn

Équilibrage d'une demi-équation électronique d'un couple redox

- Pour équilibrer une demi-équation électronique on suit obligatoirement l'ordre suivant :
 - * si besoin, on équilibre l'élément chimique commun du couple redox avec des coefficients stœchiométriques ;
 - * si besoin, on équilibre les atomes d'oxygène avec des molécules d'eau H₂O ;
 - * si besoin, on équilibre les atomes d'hydrogène avec des protons H⁺ ;
 - * dans tous les cas, on équilibre les charges avec un ou plusieurs électrons (n) placés du côté de l'oxydant.

(1)	$\text{Na}^+ / \text{Na}_{(s)}$	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}_{(s)}$	$n = 1$
(2)	$\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_{2(g)} + 2 e^- = 2 \text{Cl}^-$	$n = 2$
(3)	$\text{H}^+ / \text{H}_{2(g)}$	$2 \text{H}^+ + 2 e^- = \text{H}_{2(g)}$	$n = 2$
(4)	$\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}^+ + 4 e^- = 2 \text{H}_2\text{O}$	$n = 4$
(5)	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$n = 5$
(6)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 e^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	$n = 6$

- Si on veut remplacer les protons H^+ qui n'existe pas en solution aqueuse par des ions oxonium H_3O^+ , il faut ajouter autant de molécules d'eau H_2O de l'autre côté de la demi-équation électronique que l'on a de protons H^+ au départ et simplifier si besoin.

On considère que l'on est en milieu acide et par convention, on travaille à $\text{pH} = 0$:

(1) inchangé	$\text{Na}^+ / \text{Na}_{(s)}$	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}_{(s)}$	$n = 1$
(2) inchangé	$\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_{2(g)} + 2 e^- = 2 \text{Cl}^-$	$n = 2$
(3' = nouveau couple)	$\underline{\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(g)}$	$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^- = \text{H}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$n = 2$
(4) modifié	$\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 e^- = 6 \text{H}_2\text{O}$	$n = 4$
(5) modifié	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 e^- = \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$	$n = 5$
(6) modifié	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}_3\text{O}^+ + 6 e^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O}$	$n = 6$

- Si on veut équilibrer en solution aqueuse basique, il faut remplacer les protons H^+ par des molécules d'eau H_2O et ajouter de l'autre côté de la demi-équation électronique le même nombre d'ions hydroxyde HO^- et simplifier si besoin.

On considère que l'on est en milieu basique et par convention, on travaille à $\text{pH} = 14$:

(1) inchangé	$\text{Na}^+ / \text{Na}_{(s)}$	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}_{(s)}$	$n = 1$
(2) inchangé	$\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_{2(g)} + 2 e^- = 2 \text{Cl}^-$	$n = 2$
(3'' = nouveau couple)	$\underline{\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2(g)}$	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 e^- = \text{H}_{2(g)} + 2 \text{HO}^-$	$n = 2$
(4' = nouveau couple)	$\underline{\text{O}_{2(g)} / \text{HO}^-}$	$\text{O}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 e^- = 4 \text{HO}^-$	$n = 4$
(5) modifié	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}_2\text{O} + 5 e^- = \text{Mn}^{2+} + 8 \text{HO}^-$	$n = 5$
(6) modifié	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7 \text{H}_2\text{O} + 6 e^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 14 \text{HO}^-$	$n = 6$

N.B. : a priori, le potentiel standard E° en milieu basique n'est plus le même sauf si la demi-équation électronique ne change pas.

- On peut aussi utiliser d'autres ions pour équilibrer dans le cas où on est en présence de composé ionique solide, il faut obligatoirement prendre le même ion que celui présent dans celui-ci.

	ion à utiliser		
$\underline{\text{AgCl}}_{(s)} / \text{Ag}_{(s)}$	Cl^-	$\text{AgCl}_{(s)} + e^- = \text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}^-$	$n = 1$
$\text{PbO}_{2(s)} / \underline{\text{Pb(SO}_4)}_{(s)}$	SO_4^{2-}	$\text{PbO}_{2(s)} + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 e^- = \text{Pb(SO}_4)_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$n = 2$