



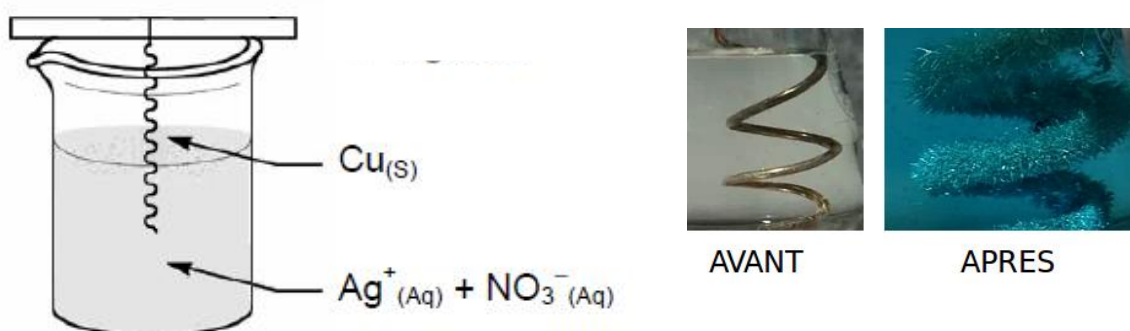
Équilibre d'oxydoréduction

I. Oxydation et réduction

1. Mise en évidence du transfert d'électrons



On étudie la réaction entre un cation métallique, l'ion argent Ag^+ et un métal, le cuivre. Pour cela, on fait tremper un fil de cuivre dans une solution incolore de nitrate d'argent (Ag^+ , NO_3^-).



Observations : qu'observe-t-on concernant la solution et le fil de cuivre ?

Conclusion : quelle est l'équation bilan ?

2. Définitions

Une oxydation est une perte d'électrons.

Une réduction est un gain d'électrons.

Retour sur l'expérience :

Le cuivre a été oxydé selon la transformation : $\text{Cu}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$

L'ion argent a été réduit selon la transformation : $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$

Un oxydant est un élément capable de capter/accepter un ou plusieurs électrons.

Un réducteur est un élément capable de céder/donner un ou plusieurs électrons.

Retour sur l'expérience : L'ion argent Ag^+ est oxydant alors que le cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ est réducteur.

La facilité avec laquelle un élément capte (resp. cède) des électrons lui confèrera la notion de bon ou moins bon oxydant (resp. réducteur).

Les principaux réducteurs sont les métaux alcalins et des métaux alcalino-terreux (à gauche du tableau périodique).

**Les principaux oxydants sont le dioxygène et les dihalogènes (à droite du tableau périodique).
Le dioxygène oxyde tous les métaux sauf l'or.**

3. Couple redox et demi-équation redox

De la même façon qu'on associe à un acide sa base conjuguée, on associe à tout oxydant un réducteur.

L'oxydant (Ox) et le réducteur (Red) forment un couple redox Ox/Red.

L'équation qui traduit la transformation pour passer d'une espèce à l'autre est appelée demi-équation redox.

Retour sur l'expérience :

Les deux couples mis en évidence sont :

$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)} : \text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}_{(s)}$ est la demi-équation redox du couple

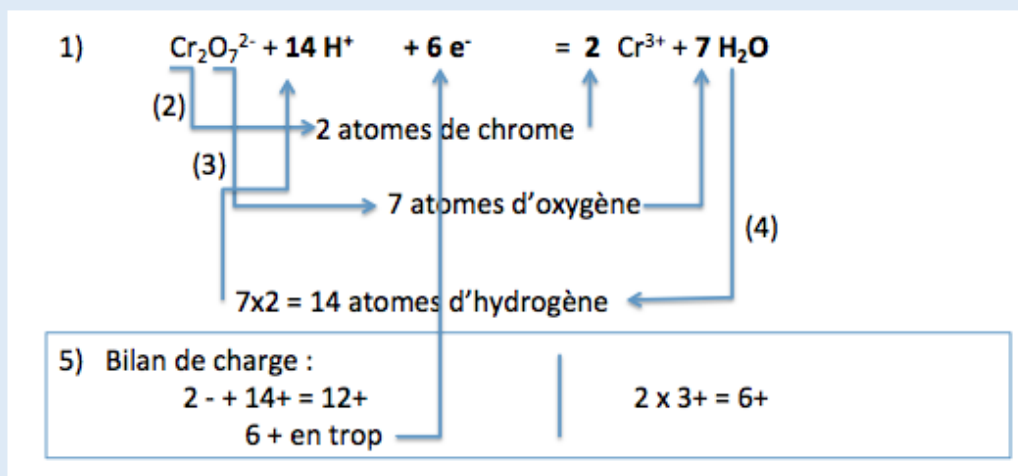
$\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)} : \text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}_{(s)}$ est la demi-équation redox du couple

Les demi-équation redox ne sont pas toujours aussi simples et sont souvent plus complexes à écrire...

METHODE :

- 1) On commence par écrire les deux espèces du couple Ox/Red
- 2) On assure la conservation de l'élément autres que O et H
- 3) On assure la conservation de l'élément O avec des molécules d'eau (solvant)
- 4) On assure la conservation de l'élément hydrogène avec des protons H^+
- 5) On assure la conservation de la charge avec des électrons e^-

Exemple : couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$



On a équilibré en milieu acide (en réalité ce sont des ions H_3O^+ qui existent dans l'eau et non H^+) mais pour simplifier l'écriture des équations on gardera dans ce chapitre H^+ .

Couples de l'eau :

L'eau intervient dans 2 couples rédox : $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (aussi noté H^+/H_2) et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, une fois en tant qu'oxydant, une autre fois en tant que réducteur. On dit que l'eau est un **amphotère rédox**.



Déterminer les demi-équations redox des couples de l'eau

Quelques oxydants et réducteurs courants :

Nom	Formule	Nature	Couple redox	Demi-équation électronique (en milieu acide)
Ion thiosulfate (ampholyte)	$S_2O_3^{2-}(aq)$	Oxydant	$S_2O_3^{2-} / S(s)$	$S_2O_3^{2-} + 6 H^+_{(aq)} + 4 e^- \rightleftharpoons 2 S(s) + 3 H_2O_{(solv)}$
		Réducteur	$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}(aq)$	$S_4O_6^{2-} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 S_2O_3^{2-}(aq)$
Ion permanganate	$MnO_4^-(aq)$	Oxydant	$MnO_4^- / Mn^{2+}(aq)$	$MnO_4^- + 8 H^+_{(aq)} + 5 e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O_{(solv)}$
Ion hypochlorite	$ClO^-(aq)$	Oxydant	$ClO^- / Cl^-(aq)$	$ClO^- + 2 H^+_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons Cl^-(aq) + H_2O_{(solv)}$
Peroxyde d'hydrogène (ampholyte)	$H_2O_2(aq)$	Oxydant	$H_2O_2(aq) / H_2O_{(solv)}$	$H_2O_2(aq) + 2 H^+_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O_{(solv)}$
		Réducteur	$O_2(g) / H_2O_2(aq)$	$O_2(g) + 2 H^+_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$

4. Nombre d'oxydation d'un élément dans une molécule

Le nombre d'oxydation (NO) caractérise l'état d'oxydation d'un élément dans un composé, c'est-à-dire son excès ou son défaut électronique par rapport à son état atomique.

Le nombre d'oxydation d'un élément dans une molécule représente la charge qu'il porterait si les électrons de chaque liaison étaient attribués à l'atome lié le plus électronégatif.

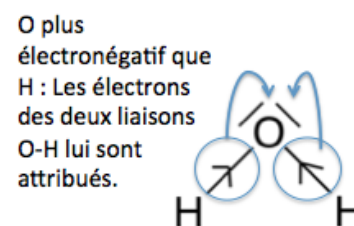
Un atome peut avoir différents NO selon la molécule auquel il appartient.

Il est noté en chiffre romain, c'est un entier et il peut être positif ou négatif.

Exemples :

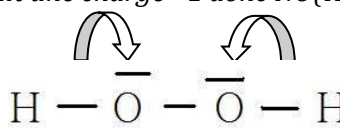
- Cas de la molécule d'eau

L'oxygène, en gagnant 2 électrons, aurait une charge 2- donc NO(O) = -II dans la molécule d'eau.



Chaque hydrogène, en perdant 1 électron, aurait une charge +1 donc NO(H) = I dans la molécule d'eau.

- Cas de la molécule d'eau oxygénée



L'oxygène, en gagnant 1 électron, aurait une charge 2- donc NO(O) = -I dans la molécule d'eau oxygénée.

Chaque hydrogène, en perdant 1 électron, aurait une charge +1 donc NO(H) = I dans la molécule d'eau oxygénée.

La méthode précédente nécessite de connaître la **structure de Lewis** de la molécule et de savoir comparer les électronégativités des éléments. On utilisera une méthode plus simple...

On calculera le NO d'un atome dans une molécule grâce aux règles suivantes :

- NO (espèce monoatomique) = charge de l'espèce
- Somme des NO des éléments d'1 molécule = charge de la molécule. On utilisera le fait que **dans la plupart des molécules** NO(H) = +I et NO(O) = -II

Cas particulier où NO(H) ≠ I : NO(H) = 0 dans H₂ et dans les hydrures métalliques (NaH...) : NO(H) = -I.

Cas particulier où NO(O) ≠ -II : NO(O) = 0 dans O₂, dans les peroxydes tel que H₂O₂ : NO(O) = -I et dans OF₂ : NO(O) = +II car le fluor est plus électronégatif que l'oxygène.

Exemples :

- Dans l'ion Fe^{3+} : NO (Fe) = +III, on parle de l'ion fer (III)
- Dans l'ion Fe^{2+} : NO (Fe) = +II, on parle de l'ion fer (II)
- Dans l'ion Cl^- : NO (Cl^-) = -I
- Dans l'ion NH_4^+ : NO(N) + 4 NO(H) = 1 (charge de la molécule), en prenant NO(H) = +I on trouve : NO(N) = -III.



Déterminer le nombre d'oxydation du soufre dans l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$

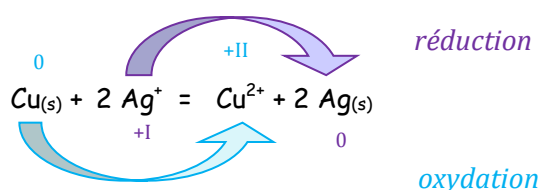
Dans un couple redox, le NO d'un seul élément change d'une molécule à l'autre.

Dans un couple redox, la molécule dans laquelle l'élément a le NO le plus grand est l'oxydant Ox (ou forme oxydée).

Lorsqu'un élément est oxydé son NO augmente.

Lorsqu'un élément est réduit son NO diminue.

Retour sur l'expérience :



II. Réactions d'oxydoréduction

1. Généralités

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction qui met en jeu deux couples rédox durant laquelle s'effectue un transfert d'électrons entre le réducteur Red₁ d'un couple Ox₁/Red₁ et l'oxydant Ox₂ de l'autre couple Ox₂/Red₂.

Remarque : La particule échangée est un électron alors que dans le cas d'une réaction acido-basique la particule échangée est un proton.

Les électrons n'existent pas en solution. Tous les électrons cédés par un réducteur sont captés par un oxydant, il n'apparaît donc aucun électron dans l'équation bilan de la réaction alors qu'ils apparaissent dans les demi équations rédox.

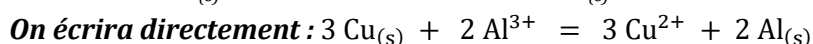
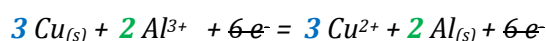
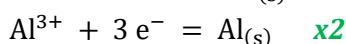
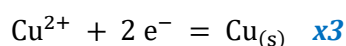
2. Écrire le bilan d'une équation d'oxydoréduction

METHODE :

On écrit les demi équations redox des 2 couples mis en jeu.

Pour respecter l'**électroneutralité** de la solution : on multiplie les demi-équations pour que le **nombre d'électrons mis en jeu** soit le même et on ajoute les équations obtenues.

Exemple : réaction entre Al^{3+} et $Cu_{(s)}$, appartenant aux couples $Al^{3+}/Al_{(s)}$ et $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$,





Écrire la réaction entre les ions fer II et les ions permanganate MnO_4^- appartenant aux couples suivants : Fe^{3+} / Fe^{2+} et MnO_4^- / Mn^{2+}

Une **dismutation** est une réaction dont les réactifs sont une seule et même espèce (cette espèce est donc un amphotère rédox). La réaction inverse est appelée médiatisation.



L'eau oxygénée intervient dans deux couples : H_2O_2 / H_2O et O_2 / H_2O_2 . Écrire la réaction de dismutation de l'eau oxygénée H_2O_2 .

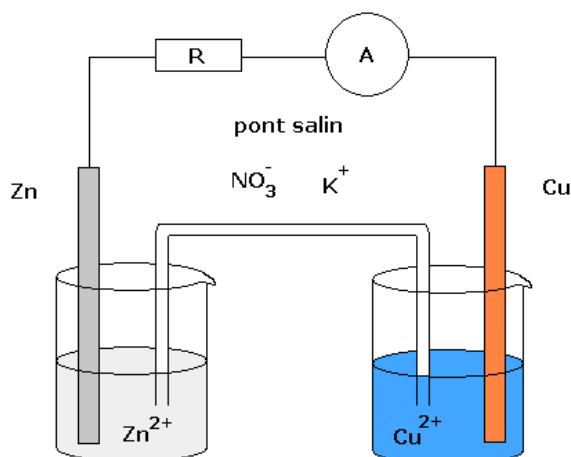
III. Une application importante : les piles

1. Réalisation d'une pile électrochimique

L'objectif est ici de réaliser une pile grâce à un transfert indirect d'électrons entre un oxydant et un réducteur, par l'intermédiaire d'un circuit extérieur.



Pile Daniell : On réalise le montage suivant. On mesure le courant traversant un ampèremètre.



Le pont salin est constitué d'un tube en U rempli d'une solution gélatinée conductrice. Les ions présents dans le pont salin (exemple : K^+ et NO_3^-) n'interviennent pas dans la réaction d'oxydoréduction.

Observations :

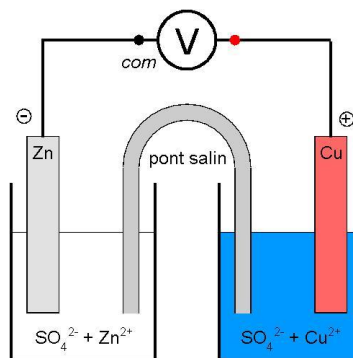
- Le courant circule de la plaque de cuivre vers la plaque de zinc.
- Au bout d'un temps suffisamment long, on observe un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre et l'épaisseur de la plaque de zinc diminue

Conclusion : Si le courant circule du cuivre vers le zinc, les électrons se déplacent du zinc vers le cuivre : il y a un transfert d'électron indirect du zinc vers le cuivre.

- Le zinc cède des électrons : il est oxydé en ions Zn^{2+}
- Les ions Cu^{2+} captent les électrons cédés par le zinc et sont réduits en cuivre

Il existe donc une différence de potentiel entre les plaques de cuivre et de zinc.

Mesure de la fem :



On mesure $e = 1.092 \text{ V}$ pour des concentrations égales à $0,1 \text{ mol/L}$.

2. Fonctionnement et description d'une pile

Une pile électrochimique est constituée de deux demi-piles.

Une demi-pile est un système constitué d'une électrode (conducteur) en contact avec un électrolyte (solution ionique capable de faire circuler un courant) et dans lequel sont présentes les 2 espèces d'un couple redox. La réaction susceptible de se produire à l'interface de l'électrode, appelée réaction d'électrode, est la demi-équation redox du couple.

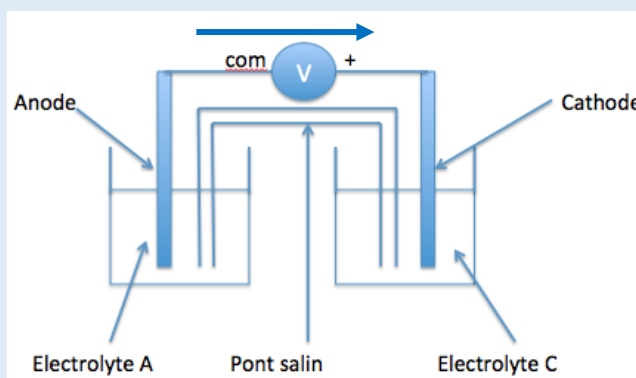
Lorsque la pile débite (il faut pour cela qu'elle soit reliée à un circuit extérieur), elle est le siège d'une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu 2 couples redox.

Le transfert d'électron est indirect et se fait par l'intermédiaire d'un circuit extérieur.

- L'électrode où se produit l'oxydation est l'anode : c'est la borne – de la pile.
- L'électrode où se produit la réduction est la cathode : c'est la borne + de la pile.

La force électromotrice (fem ou e) de la pile est la tension à vide entre les 2 électrodes (en Volt) :

$$e = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$



(E_{cathode} et E_{anode} sont les potentiels des électrodes tels que $E_{\text{cathode}} \geq E_{\text{anode}}$).

Dans le cas de la pile Daniell :

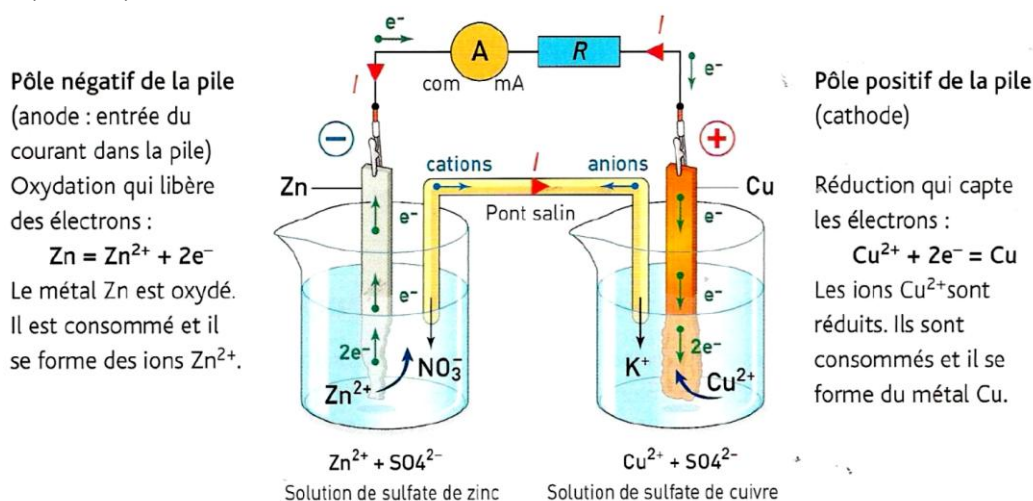
- Les 2 couples mis en jeu sont : $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$.
- Le zinc cède des électrons selon la demi-équation redox : $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$
 La plaque de zinc est l'anode et la borne négative de la pile.

- À l'interface métal (Cu)/solution, les ions Cu^{2+} captent les électrons cédés par le zinc selon la demi-équation redox : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$. La plaque de cuivre est alors la cathode et la borne positive.
- Le bilan de la réaction est : $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}_{(s)}$

Les porteurs de charges sont de deux sortes :

- **Dans les plaques métalliques et le circuit extérieur**, ce sont des **électrons** qui circulent de la borne – vers la borne +.
- **Dans le pont salin et dans les solutions**, ce sont des **ions** qui se déplacent. Le mouvement des ions dans le pont salin est tel que les solutions restent électriquement neutres : dans la demi-pile où se produit l'oxydation (pôle –) le pont salin apporte des anions et dans la demi-pile où se produit la réduction (pôle +) le pont salin apporte des cations.

Récapitulatif pour la pile Daniell :



3. Potentiel redox d'un couple

3.1 Définitions

Seule la différence des potentiels de 2 électrodes est accessible à la mesure. L'électrode standard à hydrogène (ESH) a été choisie comme référence, elle est associée au couple H^+/H_2 , les activités de H^+ et H_2 sont égales à 1 ($\text{pH} = 0$ et $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$), et on lui attribue un potentiel nul à toute température $E_{\text{ESH}} = 0 \text{ V}$.

Le potentiel redox d'un couple $E_{\text{Ox/Red}}$ dépend de nombreux paramètres comme les concentrations, la température, la pression...

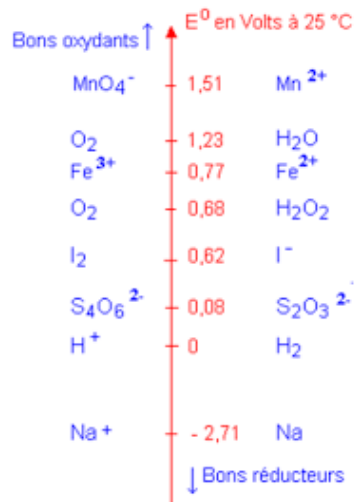
On définit des conditions standard pour lesquelles toutes les activités valent 1 (voir programme de 2^{ème} année). Cela implique notamment : pressions partielles = 1 bar et concentrations = 1 mol.L⁻¹.

Dans les conditions standards, le potentiel redox d'un couple est le potentiel standard $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$, il ne dépend que de la température et du couple considéré. Il permet de mesurer le pouvoir oxydant d'une molécule.

Plus $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$ est élevé plus l'oxydant est fort.

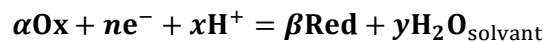
Plus $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$ est faible et plus le réducteur est fort.

On classe les couples sur une échelle de E° , oxydant à gauche et réducteurs à droite.



3.2 Formule de Nernst : calcul d'un potentiel redox

On suppose que la réaction d'électrode du couple mis en jeu Ox/Red est :



On montre que l'expression du potentiel redox du couple est :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}^\alpha a_{\text{H}^+}^x}{a_{\text{Red}}^\beta} \right)$$

a_{Ox} , a_{Red} sont les activités de l'oxydant et du réducteur.

R : constante des gaz parfaits, T : température en K.

n : nombre d' e^- échangés dans la $\frac{1}{2}$ équation redox

$F = \mathcal{N}_A e = 96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$, constante de Faraday (elle représente en valeur absolue la charge d'une mole d'électrons)

Remarque : À 25°C, $(RT/F) \ln x \approx 0,06 \log x$, donc, à 25°C on utilisera :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{\text{Ox}}^\alpha a_{\text{H}^+}^x}{a_{\text{Red}}^\beta} \right)$$

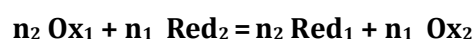
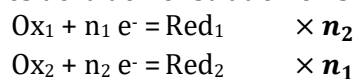


IV. Étude thermodynamique des réactions d'oxydoréduction

1. Constante d'équilibre d'une réaction redox

On étudie la réaction chimique entre un oxydant Ox_1 et un réducteur Red_2 appartenant aux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 .

Pour simplifier les expressions littérales de la démonstration on se place dans le cas simple où :



On veut exprimer : $K^\circ = \left(\frac{a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1}} \right)^{n_2} \left(\frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}} \right)^{n_1}$ en fonction des potentiels standards des couples E°_1 et E°_2 .

La constante d'équilibre d'une réaction entre un oxydant et un réducteur est à 25°C :

$$K^\circ = 10^{\frac{\text{nombre d'électrons échangés} \times (E^\circ_{\text{(oxydant)}} - E^\circ_{\text{(réducteur)}})}{0,06}}$$

La constante d'équilibre est d'autant plus grande que $E^\circ_{\text{(oxydant)}} - E^\circ_{\text{(réducteur)}}$ est grand.

On peut utiliser l'échelle des E° et appliquer la règle du gamma comme avec les couples acido-basiques pour conclure rapidement sur le caractère favorisée ou défavorisée d'une réaction redox :

- La réaction est thermodynamiquement favorisée ($K^\circ > 1$) si $E^\circ_{\text{(oxydant)}} > E^\circ_{\text{(réducteur)}}$: **gamma direct**
- La réaction est thermodynamiquement défavorisée ($K^\circ < 1$) si $E^\circ_{\text{(oxydant)}} < E^\circ_{\text{(réducteur)}}$: **gamma indirect**

Remarques : Quand le nombre d'électrons échangés = 1, il suffit d'un écart d'au moins 0,24V pour que la réaction peut être considérée comme totale dans le sens du gamma direct ($K^\circ \geq 10^4$). Les réactions redox étudiées pourront souvent être considérées quasi-totales.

2. Prévision d'une réaction par superposition des diagrammes de prédominance

On étudie un couple redox Ox/Red dont les espèces sont dissoutes en solutions aqueuses.

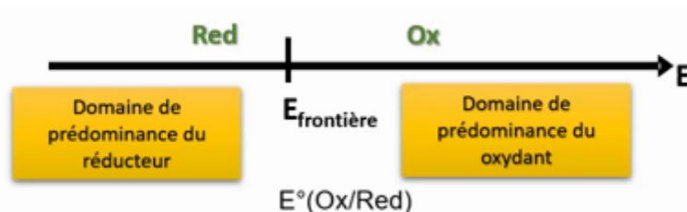
Si la demi-équation redox est : $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$,

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Si $[\text{Red}] = [\text{Ox}]$ alors $E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}}$

Si $[\text{Red}] < [\text{Ox}]$ alors $E_{\text{Ox/Red}} > E^\circ_{\text{Ox/Red}}$

Si $[\text{Red}] > [\text{Ox}]$ alors $E_{\text{Ox/Red}} < E^\circ_{\text{Ox/Red}}$



- Si un oxydant et un réducteur appartiennent à des domaines disjoints : la réaction entre ces deux espèces est thermodynamiquement favorisée ($K^\circ > 1$, « gamma direct »)
- Si, au contraire, les domaines de prédominances d'un oxydant et d'un réducteur ont une partie commune : la réaction entre ces deux espèces est thermodynamiquement défavorisée ($K^\circ < 1$, « gamma inversé »)



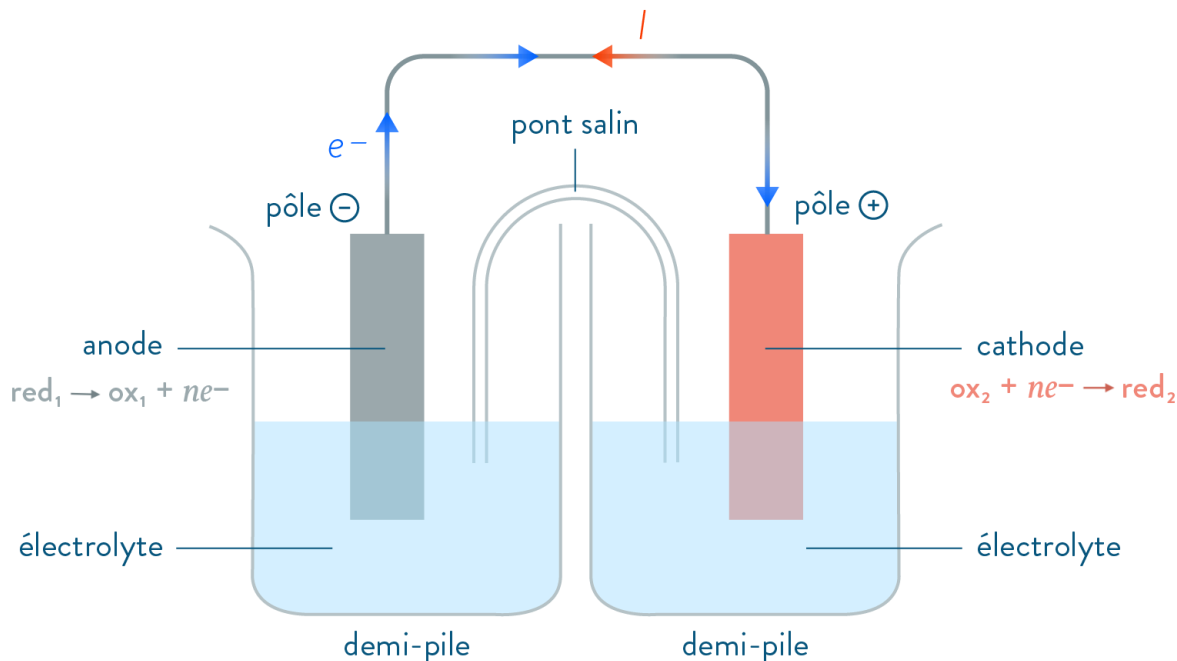
Considérons l'exemple des couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (de potentiel standard $E^\circ_1 = 0,74 \text{ V}$) et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (de potentiel standard $E^\circ_2 = 1,77 \text{ V}$). Tracer le diagramme de prédominance des deux couples. On met ensemble des solutions contenant des ions Fe^{2+} et Ce^{4+} , prévoir la réaction thermodynamiquement favorable et l'intervalle de potentiel auquel appartient le potentiel à l'équilibre.

3. Étude thermodynamique d'une pile

Pour connaître la polarité d'une pile, on compare les potentiels rédox initiaux (calculés à $t = 0$).

Soit $E_{1,0}$ le potentiel initial de l'électrode 1 et $E_{2,0}$ celui de l'électrode 2 tels que $E_{2,0} > E_{1,0}$:

Le système est donc initialement hors équilibre et va spontanément évoluer vers un état d'équilibre.



- Si $E_{2,0} > E_{1,0}$, l'électrode 2 est le pôle + : elle reçoit les électrons, elle est le siège d'une réduction, c'est donc la cathode
- L'électrode 1 est le pôle - : elle fournit les électrons, elle est le siège d'une oxydation, c'est donc l'anode

On peut ainsi en déduire les sens des demi-équations redox et écrire la réaction de fonctionnement de la pile.

Quand la pile débite, la quantité de Red_1 diminue et celle d' Ox_1 augmente et inversement pour le couple 2 : ainsi E_1 augmente et E_2 diminue. La réaction s'arrête quand on atteint l'équilibre ($Q_{r,eq} = K^\circ$), c'est à dire quand les potentiels redox sont égaux.

Une pile qui débite est un système hors équilibre, elle est le siège d'une réaction d'oxydoréduction spontanée.

La pile débite tant que $E_{cathode} \neq E_{anode}$, elle cesse de débiter quand $E_{cathode} = E_{anode}$ ($e = 0$)

On appelle capacité d'une pile la quantité maximale de charge électrique qu'elle peut fournir pendant sa décharge.

Elle s'exprime en Coulomb (C) en unité SI mais on utilise aussi l'Ampère heure ($1A.h = 3600 C$)

Remarque :

A l'inverse d'une pile, une électrolyse est une réaction forcée : on branche un générateur, qui impose le sens du courant, aux bornes des deux électrodes. L'objectif est de forcer une réaction thermodynamiquement défavorisée : l'énergie électrique est convertie en énergie chimique.

La borne - du générateur fournit les électrons : l'électrode qui lui est reliée est le siège d'une réduction, c'est la cathode.

La borne + du générateur reçoit les électrons : l'électrode qui lui est reliée est le siège d'une oxydation, c'est l'anode

