

Chapitre 3 : Oxydoréduction

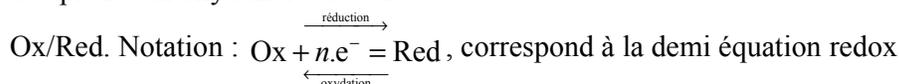
I Réactions d'oxydoréduction

A) En solution aqueuse

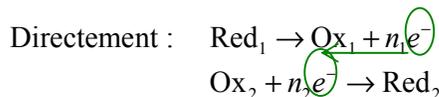
1) Définition

- Oxydation : réaction au cours de laquelle une espèce perd un ou plusieurs électrons
- Réduction : réaction au cours de laquelle une espèce gagne un ou plusieurs électrons
- Oxydant : espèce capable de gagner des électrons
- Réducteur : espèce capable de perdre des électrons

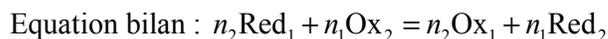
Couple redox/oxydant réducteur :



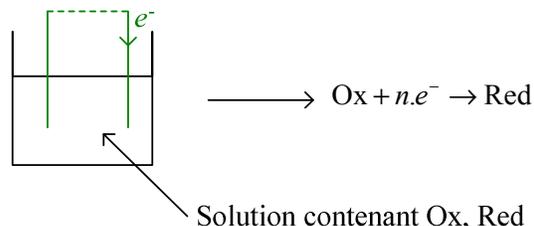
2) Condition de l'échange électronique



Les électrons sont des intermédiaires réactionnels très réactifs



Dans une cellule ou demi pile :



B) Généralisation de la notion d'oxydoréduction

$2\text{NH}_3(\text{s}) = 3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ est une réaction d'oxydoréduction sans échange réel d'électrons entre les différentes espèces.

1) Définition de l'oxydoréduction

On appelle oxydant/oxydé un élément de forte électronégativité

On appelle réducteur/réduit un élément de faible électronégativité

L'oxydant est un accepteur d'électrons, le réducteur un donneur d'électrons.

L'oxydation d'un élément correspond ainsi à l'augmentation de son électronégativité : $\text{H}_2\text{S}^{-\delta} \rightarrow \text{S}^{+\delta}\text{O}_3$ (oxydation du soufre)

2) Nombre d'oxydation

C'est une mesure de l'électronégativité d'un élément notée en chiffre romain
 Nombre d'oxydation = 0 pour un élément appartenant à un corps pur simple
 (ex : H_2 , O_2 , Ag, S_8)

Nombre d'oxydation = z pour un ion A^z ($z \in \mathbb{Z}$)

n.o(H dans H^+) = I

n.o(Cl dans Cl^-) = -I

n.o(élément dans une molécule ou un ion complexe $\text{A}_\alpha\text{B}_\beta^z$) tel que :

$$\alpha \times \text{n.o}(\text{A}) + \beta \times \text{n.o}(\text{B}) = z$$

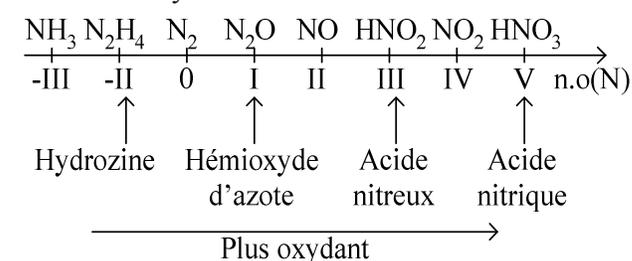
En général, n.o(H dans un ion complexe) = I

n.o(O dans un ion complexe) = -II

Exemple : MnO_4^- (permanganate)

$\text{n.o}(\text{Mn}) + 4 \text{n.o}(\text{O}) = -I$. $\text{n.o}(\text{O}) = -II$. Donc $\text{n.o}(\text{Mn}) = VII$

Nombre d'oxydation de l'azote :

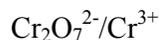


Oxydation \Leftrightarrow augmentation du nombre d'oxydation

Réduction \Leftrightarrow diminution du nombre d'oxydation

C) Stoechiométrie

1) $\frac{1}{2}$ équations électroniques



• $2 \text{n.o}(\text{Cr dans } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) + 7 \text{n.o}(\text{O}) = -II$. Donc $\text{n.o}(\text{Cr dans } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = +VI$.

• $\text{N}(\text{Cr dans } \text{Cr}^{3+}) = +III$

$\frac{1}{2}$ équation électronique :



Nombre d'électrons échangés = $\Delta \text{n.o} \times \text{nombre de Cr d'un côté de l'équation}$

2) Equation d'oxydoréduction

On cherche à équilibrer l'équation $\alpha.\text{NH}_3 + \beta.\text{O}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

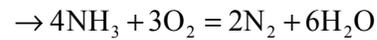
$$\sum_{\text{A éléments}} \Delta \text{n.o}(\text{A}) \times \text{nombre de A d'un côté de l'équation} = 0$$

| | | | | |
|---|-----------------|---------------|---------|--------|
| | $\alpha.NH_3 +$ | $\beta.O_2 =$ | $N_2 +$ | H_2O |
| N | -III | | 0 | |
| O | | 0 | | -II |
| H | +I | | | +I |

$$\underbrace{\Delta n.o(N)}_{=3} \times \alpha + \underbrace{\Delta n.o(O)}_{=-2} \times 2\beta + \underbrace{(\Delta n.o(H))}_{=0} \times 3\alpha = 0$$

$$\Leftrightarrow 3\alpha - 4\beta = 0$$

$$\rightarrow \alpha = 4 \text{ et } \beta = 3$$

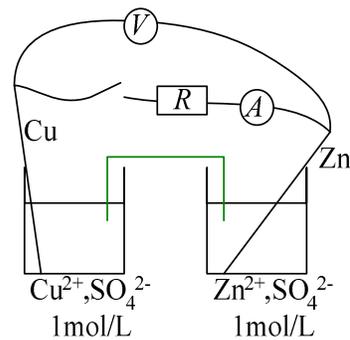


II Piles électrochimiques – potentiel redox

A) Pile électrochimique

On considère une réaction d'oxydoréduction qui se produit dans une cellule constituée de deux électrodes séparées par un pont salin ou une paroi poreuse.

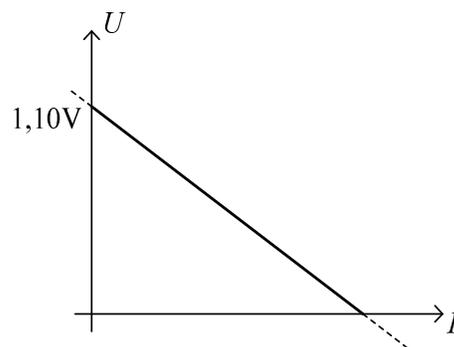
1) Pile Daniell



Lorsque l'interrupteur est ouvert, on mesure une différence de potentiel de $U = 1,10V$

Lorsque l'interrupteur est ouvert, on observe un courant électrique de l'électrode de cuivre vers l'électrode de zinc.

Caractéristique de la cellule :

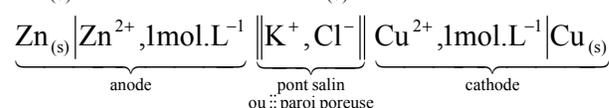
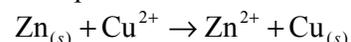


C'est la caractéristique d'un générateur linéaire → pile ou cellule galvanique.

2) Interprétation

- lame de cuivre : départ du courant \Leftrightarrow arrivée des électrons \Leftrightarrow réduction
électrode de réduction = cathode ($\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$)
- lame de zinc : arrivée du courant \Leftrightarrow départ des électrons \Leftrightarrow oxydation
électrode d'oxydation = anode ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$)
- Pont salin : Le courant I circule de la solution de Zn^{2+} vers celle de Cu^{2+} .
Déplacement du SO_4^{2-} de la solution de Cu^{2+} vers le pont salin, et du Cl^- du pont salin vers la solution de Zn^{2+} .

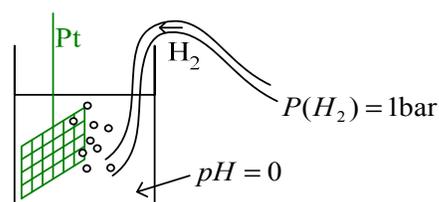
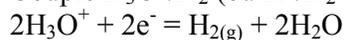
• Equation bilan :



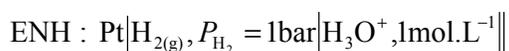
B) Potentiel d'électrode ou d'oxydoréduction

1) Electrode "normale à hydrogène" (ENH)

Couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ (ou H^+/H_2 ou $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$)



$\text{Pt}_{(s)}$: grille de platine (ou « platine platiné »)



Par convention, $E_{\text{ENH}} = 0,00\text{V}$ (quelle que soit la température)

2) Potentiel redox

$E_{\text{Ox/Red}}$: potentiel redox/d'électrode/d'oxydoréduction d'un couple Ox/Red
= \pm force électromotrice de la pile constituée par l'ENH et une
électrode formée à partir du couple Ox/Red

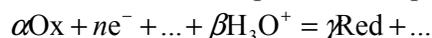
$E_{\text{Ox/Red}} = + \text{fém} > 0$ si l'électrode Ox/Red est la cathode (borne +)

$E_{\text{Ox/Red}} = - \text{fém} < 0$ si l'électrode Ox/Red est l'anode (borne -)

III Formule de Nernst

A) Formule de Nernst

On considère un couple redox lié par une $\frac{1}{2}$ équation électronique :



$$E_{\text{Ox/Red}} = \underbrace{f(T)}_{E_{\text{Ox/Red}}^0(T)} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha \times \dots \times a(\text{H}_3\text{O}^+)^\beta}{a(\text{Red})^\gamma} \right)$$

$E_{\text{Ox/Red}}^0(T)$: Potentiel redox standard du couple oxydant/réducteur à T

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T : température en K

n : nombre d'électrons échangés

F : Faraday = $N_e = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Forme simplifiée :

A $t = 25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0(298,15) + \underbrace{\frac{RT \ln 10}{F}}_{=0,0595 \text{ V à } 298,15 \text{ K}} \times \frac{1}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha \times \dots \times a(\text{H}_3\text{O}^+)^\beta}{a(\text{Red})^\gamma} \right)$$

$$\text{soit } E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0(298,15) + 0,0595 \text{ V} \times \frac{1}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha \times \dots \times a(\text{H}_3\text{O}^+)^\beta}{a(\text{Red})^\gamma} \right)$$

B) Différents types d'électrodes

1) Electrodes de 1^{ère} espèce

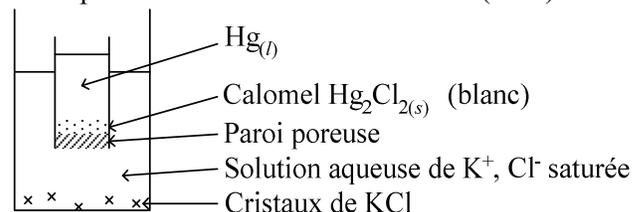
- L'oxydant ou le réducteur est un solide conducteur. L'autre est en phase aqueuse.
- Lame Pt ou graphite avec l'oxydant ou le réducteur en phase aqueuse et l'autre en phase gazeuse

Exemples : Ag^+/Ag et H^+/H_2

2) Electrode de 2^{ème} espèce

L'activité de l'oxydant ou du réducteur est fixée par un équilibre de précipitation.

Exemple : électrode au Calomel saturé (ECS)



$$K_s(\text{KCl}) = Q_{\text{eq}} = s^2 \Rightarrow [\text{Cl}^-] = [\text{K}^+] = \sqrt{K_s}$$

Couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg} + \text{Cl}^-$: réaction $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}(\text{s}) + 2\text{Cl}^-$

$$E_{\text{ECS}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}+\text{Cl}^-} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}+\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$= E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}+\text{Cl}^-}^0 + 0,03 pK_s = 0,248\text{V} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

3) Electrode de 3^{ème} espèce

Lame de Pt ou graphite dans une solution aqueuse contenant le réducteur et

l'oxydant. Exemple : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \underbrace{0,77\text{V}}_{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0(298,15\text{K})} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

C) Cellule de concentration

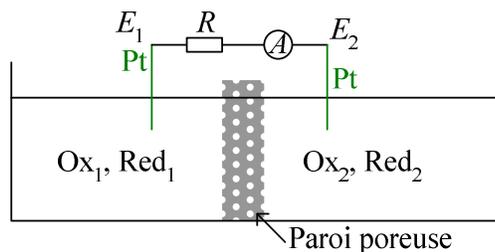
Le calcul de force électromotrice ou de potentiel d'électrode permet par la formule de Nernst d'accéder aux concentrations des oxydants ou réducteurs en phase aqueuse (pratique pour des concentrations faibles).

IV Etude de l'équilibre d'oxydoréduction

A) Etude de la réaction redox

On mélange deux couples Ox_1/Red_1 , Ox_2/Red_2 d'activités connues
 $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 = \text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \rightarrow$ sens ?

Formulation équivalente : on réalise une pile à l'aide de ces deux couples



On suppose que $E_1 > E_2$.

$\frac{1}{2}$ pile Ox_1/Red_1 : borne + \rightarrow cathode \rightarrow réduction $\text{Ox}_1 + n_1\text{e}^- \rightarrow \text{Red}_1$.

$\frac{1}{2}$ pile Ox_2/Red_2 : borne - \rightarrow anode \rightarrow oxydation $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2 + n_2\text{e}^-$.

Equation bilan : $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2 + \text{Red}_1$.

L'oxydant du couple de potentiel le plus élevé réagit avec le réducteur du couple de potentiel le moins élevé.

Lorsque la pile débite, Ox_1 est consommé :

$$E_1 = E_{Oxydant}^0 + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{a(Ox_1)^\alpha}{\underbrace{a(Red_1)^\beta}_{\substack{\text{diminue ou reste stable} \\ (\text{si } a = 1)}}}$$

Donc E_1 diminue ou reste stable. De même, E_2 augmente ou reste stable.

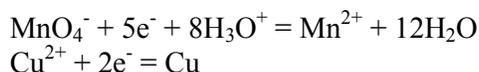
Tant que $E_1 > E_2$, la pile peut débiter. Lorsque $E_1 = E_2$, il n'y a plus de réaction ; on est à l'équilibre chimique.

B) Equilibre d'oxydoréduction

A l'équilibre chimique, tous les couples redox présents simultanément en solution ont le même potentiel redox.

C) Calcul d'une constante de réaction

Exemple : MnO_4^-/Mn^{2+} , Cu^{2+}/Cu



Equation bilan : $2MnO_4^- + 5Cu_{(s)} + 16H_3O^+ = 2Mn^{2+} + 5Cu^{2+} + 24H_2O$

A l'équilibre chimique, $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{Cu^{2+}/Cu}$

$$E_1 = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}] \times C^{08}}$$

$$E_2 = E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,06}{2} \log [Cu^{2+}]$$

$$K(T) = Q_{\text{éq}} = \frac{[Mn^{2+}]^2 [Cu^{2+}]^5}{[MnO_4^-]^2 [H_3O^+]^{16}}$$

$$10E_2 - 10E_1 = 10(E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0) + 0,06 \log [Cu^{2+}]^5 - 0,06 \log \frac{[MnO_4^-]^2 [H_3O^+]^{16}}{[Mn^{2+}]^2}$$

$$\Leftrightarrow 10(E_2 - E_1) = 10(E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0) + 0,06 \log(Q)$$

A l'équilibre, $Q = K(T)$ et $E_2 = E_1$

$$\text{Donc } 0,06 \log K(T) = 10(E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 - E_{Cu^{2+}/Cu}^0)$$

$$K(T) = 10^{\frac{10}{0,06}(E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 - E_{Cu^{2+}/Cu}^0)}$$

Evolution vers l'équilibre :

Si $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} > E_{Cu^{2+}/Cu}$:

$$0,06 \log(Q) = \underbrace{-10(E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E_{Cu^{2+}/Cu})}_{<0} + \underbrace{10(E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 - E_{Cu^{2+}/Cu}^0)}_{0,06 \log K(T)}$$

Donc $Q < K(T) \rightarrow$ réaction directe

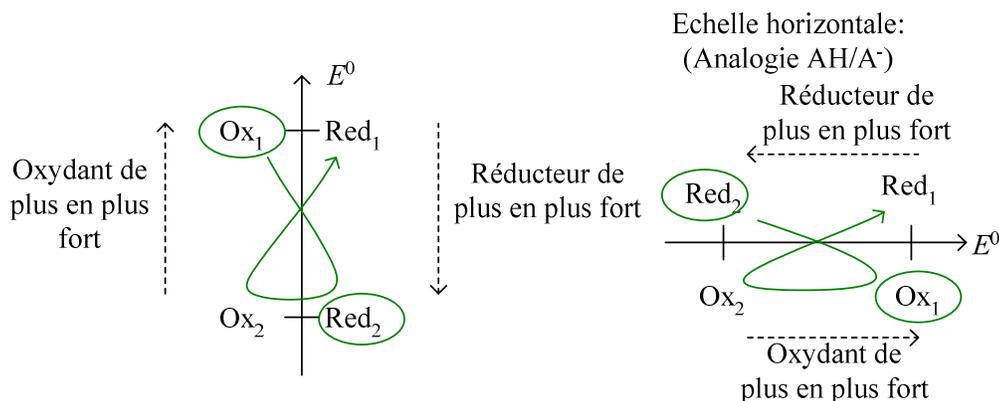
Conclusion : comparaison des $E_{Ox/Red} \Leftrightarrow$ comparaison de Q et $K(T)$

D) Etude quantitative simplifiée des réactions redox

Pour une réaction $Ox_1 + Red_2 (+ne^-) = Ox_2 + Red_1 (+ne^-)$

$$K(25^\circ C) = 10^{\frac{n}{0,06}(E_{Ox_1/Red_1}^0 - E_{Ox_2/Red_2}^0)}$$

L'oxydant est d'autant plus fort que E augmente ; le réducteur est d'autant plus fort que E diminue.



Réaction $Ox_1 + Red_2 \rightarrow Ox_2 + Red_1$ quantitative.

De façon simplifiée, on dit que la réaction est quantitative quand $K > 10^4$

$$\rightarrow E_1^0 - E_2^0 > 4 \times 0,06n. \text{ Donc } \Delta E^0 > n \times 0,24V$$

V Domaines de prédominance

A) Couple oxydant/réducteur en phase aqueuse (cas simple)

Exemple : Fe^{3+}/Fe^{2+} ; $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Domaine de prédominance de Fe^{3+} :

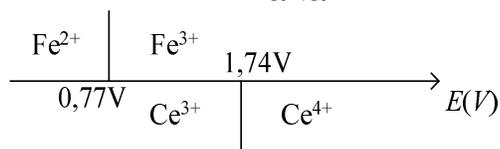
$$[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}] \Leftrightarrow E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} > 0 \Leftrightarrow E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} > E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$$

De même, Fe^{2+} est prédominant lorsque $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} < E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$

B) Application à l'étude quantitative des réactions redox

Couples Fe^{3+}/Fe^{2+} $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77V$

Ce^{4+}/Ce^{3+} $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 = 1,74V$



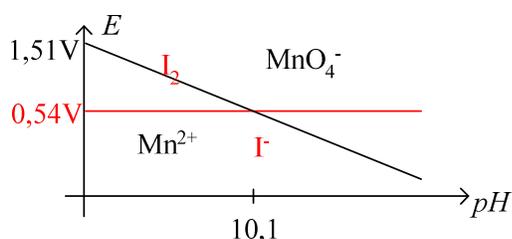
Il n'y a pas de domaine de coexistence entre Ce^{4+} et Fe^{2+} \rightarrow la réaction ayant ces deux espèces en produit sera quantitative (voire quasi-totale) : $Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$

C) Cas où la $\frac{1}{2}$ équation électronique fait intervenir H_3O^+

$$\begin{aligned}
 E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} &= \underbrace{E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0}_{1,51V} + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]} \\
 &= E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,06}{5} \left(\log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - 8pH \right) \\
 &= E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 - 0,096pH + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}
 \end{aligned}$$

$$MnO_4^- \text{ prédominant} \Leftrightarrow E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} > E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 - 0,096pH$$

Diagramme potentiel – pH ($\Pi - pH$) :



Frontière : $E = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 - 0,096pH \rightarrow$ droite affine

Lorsque $pH < 10,1$, il n'y a pas de coexistence entre MnO_4^- et I^- .

Lorsque $pH > 10,1$, il n'y a pas de coexistence entre Mn^{2+} et I_2 .

D) Compétition avec les réactions de complexation/précipitation

1) Principe général

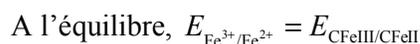
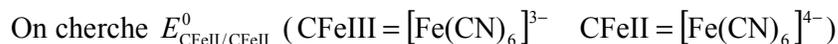
On considère un couple Ox/Red dans lequel Ox peut précipiter/complexer.

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a(Ox)^\alpha}{a(Red)^\beta} \cdot a(Ox) \text{ diminue. Donc } E_{Ox/Red} \text{ diminue.}$$

La précipitation/complexation diminue le pouvoir oxydant.

La situation est similaire si le réducteur précipite/complexe : le pouvoir réducteur diminue, donc le pouvoir oxydant augmente.

2) Couple FeIII/FeII en milieu cyanure

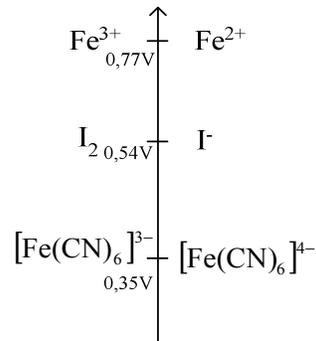


$$\Leftrightarrow E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{CFeIII}/\text{CFeII}}^0 + 0,06 \log \frac{[\text{CFeIII}]}{[\text{CFeII}]}$$

$$\frac{[\text{CFeIII}]}{[\text{CFeII}]} = K_{s_1} \times [\text{Fe}^{3+}] \times \frac{1}{K_{s_2}} \times [\text{Fe}^{2+}]$$

$$\Leftrightarrow E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{CFeIII}/\text{CFeII}}^0 + 0,06(pK_{s_2} - pK_{s_1}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\Leftrightarrow E_{\text{CFeIII}/\text{CFeII}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06(pK_{s_1} - pK_{s_2}) = 0,35\text{V}$$



- En l'absence d'ions CN^- : oxydation de l'iode par le fer
 $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

- En présence d'ions CN^- : complexation totale du FeIII et FeII (K très grand) ; oxydation du fer par le diiode
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{I}_2 \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{I}^-$

La complexation stabilise principalement le $\text{FeIII}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow$ diminution du pouvoir oxydant du $\text{FeIII}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en milieu cyanure.