Oxydoréduction

* 1. Réactions d’oxydoréduction
     1. 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 :

Ox/Red. Notation : , correspond à la demi équation redox

* + - 1. Condition de l’échange électronique

Directement : 



Les électrons sont des intermédiaires réactionnels très réactifs

Equation bilan : 

Dans une cellule ou demi pile :



* + 1. Généralisation de la notion d’oxydoréduction

2NH3(s) = 3H2(g) + N2(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 :  (oxydation du soufre)

* + - 1. 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 : H2, O2, Ag, S8)

Nombre d’oxydation = *z* pour un ion A*z* (*z*Z)

n.o(H dans H+) = I

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

n.o(élément dans une molécule ou un ion complexe ) tel que :



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

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

Exemple : MnO4- (permanganate)

n.o(Mn) + 4 n.o(O) = -I. n.o(O) = -II. Donc n.o(Mn) = VII

Nombre d’oxydation de l’azote :



Oxydation  augmentation du nombre d’oxydation

Réduction  diminution du nombre d’oxydation

* + 1. Stoechiométrie
       1. ½ équations électroniques

Cr2O72-/Cr3+

* 2 n.o(Cr dans Cr2O72-) + 7 n.o(O) = -II. Donc n.o(Cr dans Cr2O72-) = +VI.
* N(Cr dans Cr3+) = +III

½ équation électronique :

Cr2O72- + 6e- + 14H3O+ = 2Cr3+ + 21H2O

Nombre d’électrons échangés = Δn.o ×nombre de Cr d’un coté de l’équation

* + - 1. Equation d’oxydoréduction

On cherche à équilibrer l’équation 



|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |
| N | -III |  | 0 |  |
| O |  | 0 |  | -II |
| H | +I |  |  | +I |



* 1. Piles électrochimiques – potentiel redox
     1. 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.

* + - 1. Interprétation
* Lame de cuivre : départ du courant arrivée des électrons réduction électrode de réduction = cathode ()
* Lame de zinc : arrivée du courant départ des électrons oxydation électrode d’oxydation = anode ()
* Pont salin : Le courant I circule de la solution de Zn2+ vers celle de Cu2+. Déplacement du SO42- de la solution de Cu2+ vers le pont salin, et du Cl- du pont salin vers la solution de Zn2+.
* Equation bilan :





* + 1. Potentiel d’électrode ou d’oxydoréduction
       1. Electrode "normale à hydrogène" (ENH)

Couple H3O+/H2 (ou H+/H2 ou H2O/H2)

2H3O+ + 2e- = H2(g) + 2H2O



Pt(s) : grille de platine (ou « platine platiné »)

ENH : 

Par convention, *E*ENH = 0,00V (quelle que soit la température)

* + - 1. Potentiel redox

EOx/Red: potentiel redox/d’électrode/d’oxydoréduction d’un couple Ox/Red

= ± force électromotrice de la pile constituée par l’ENH et une électrode formée à partir du couple Ox/Red

EOx/Red= + fém > 0 si l’électrode Ox/Red est la cathode (borne +)

EOx/Red= – fém < 0 si l’électrode Ox/Red est l’anode (borne –)

* 1. Formule de Nernst
     1. Formule de Nernst

On considère un couple redox lié par une ½ équation électronique :





 : Potentiel redox standard du couple oxydant/réducteur à T

*R* = 8,314J.K-1.mol-1

*T* : température en K

*n* : nombre d’électrons échangés

*F* : Faraday = *Ne* = 96485C.mol-1

Forme simplifiée :

A *t* = 25°C = 298,15K



* + 1. Différents types d’électrodes
       1. Electrodes de 1ère 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+/H2

* + - 1. Electrode de 2ème espèce

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

Exemple : électrode au Calomel saturé (ECS)





Couple Hg2Cl2(s)/Hg + Cl- : réaction Hg2Cl2(s) + 2e- = 2Hg(s) + 2Cl-



* + - 1. Electrode de 3ème espèce

Lame de Pt ou graphite dans une solution aqueuse contenant le réducteur et l’oxydant. Exemple : Fe3+/Fe2+ 

* + 1. 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).

* 1. Etude de l’équilibre d’oxydoréduction
     1. Etude de la réaction redox

On mélange deux couples Ox1/Red1, Ox2/Red2 d’activités connues

Ox1 + Red2 = Red1 + Ox2 🡺 sens ?

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



On suppose que .

½ pile Ox1/Red1 : borne + 🡪 cathode 🡪 réduction Ox1 + *n*1e- → Red1.

½ pile Ox2/Red2 : borne – 🡪 anode 🡪 oxydation Red2 → Ox2 + *n*2e-.

Equation bilan : Ox1 + Red2 → Ox2 + Red1.

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

Lorsque la pile débite, Ox1 est consommé :



Donc *E*1 diminue ou reste stable. De même, *E*2 augmente ou reste stable.

Tant que , la pile peut débiter. Lorsque , il n’y a plus de réaction ; on est à l’équilibre chimique.

* + 1. Equilibre d’oxydoréduction

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

* + 1. Calcul d’une constante de réaction

Exemple : MnO4-/Mn2+, Cu2+/Cu

MnO4- + 5e- + 8H3O+ = Mn2+ + 12H2O

Cu2+ + 2e- = Cu

Equation bilan : 2MnO4- + 5Cu(s) + 16H3O+ = 2Mn2+ + 5Cu2+ + 24H2O

A l’équilibre chimique, 

Evolution vers l’équilibre :



Donc  🡺 réaction directe

Conclusion : comparaison des EOx/Red  comparaison de *Q* et *K*(*T*)

* + 1. Etude quantitative simplifiée des réactions redox

Pour une réaction Ox1 + Red2 (+*n*e-) = Ox2 + Red1 (+*n*e-)



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



Réaction Ox1 + Red2 → Ox2 + Red1 quantitative.

De façon simplifiée, on dit que la réaction est quantitative quand K > 104

🡪 . Donc 

* 1. Domaines de prédominance
     1. Couple oxydant/réducteur en phase aqueuse (cas simple)

Exemple : Fe3+/Fe2+ ; Fe3+ + e- = Fe2+



Domaine de prédominance de Fe3+ :



De même, Fe2+ est prédominant lorsque 

* + 1. Application à l’étude quantitative des réactions redox

Couples Fe3+/Fe2+ 

Ce4+/Ce3+ 



Il n’y a pas de domaine de coexistence entre Ce4+ et Fe2+ 🡪 la réaction ayant ces deux espèces en produit sera quantitative (voire quasi-totale) : Ce4+ +Fe2+ → Fe3+ + Ce3+

* + 1. Cas où la ½ équation électronique fait intervenir H3O+





Diagramme potentiel – *pH* () :



Frontière : 🡺droite affine

Lorsque *pH* < 10,1, il n’y a pas de coexistence entre MnO4- et I-.

Lorsque *pH* > 10,1, il n’y a pas de coexistence entre Mn2+ et I2.

* + 1. Compétition avec les réactions de complexation/précipitation
       1. Principe général

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

. *a*(Ox) diminue. Donc *E*Ox/Red 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.

* + - 1. Couple FeIII/FeII en milieu cyanure





On cherche  ()

A l’équilibre, 





* En l’absence d’ions CN- : oxydation de l’iode par le fer

Fe3+ + I- → Fe2+ + I2

* En présence d’ions CN- : complexation totale du FeIII et FeII (*K* très grand) ; oxydation du fer par le diiode

[Fe(CN)6]4- + I2 → [Fe(CN)6]3- + I-

La complexation stabilise principalement le FeIII/[Fe(CN)6]3- 🡪 diminution du pouvoir oxydant du FeIII/[Fe(CN)6]3- en milieu cyanure.