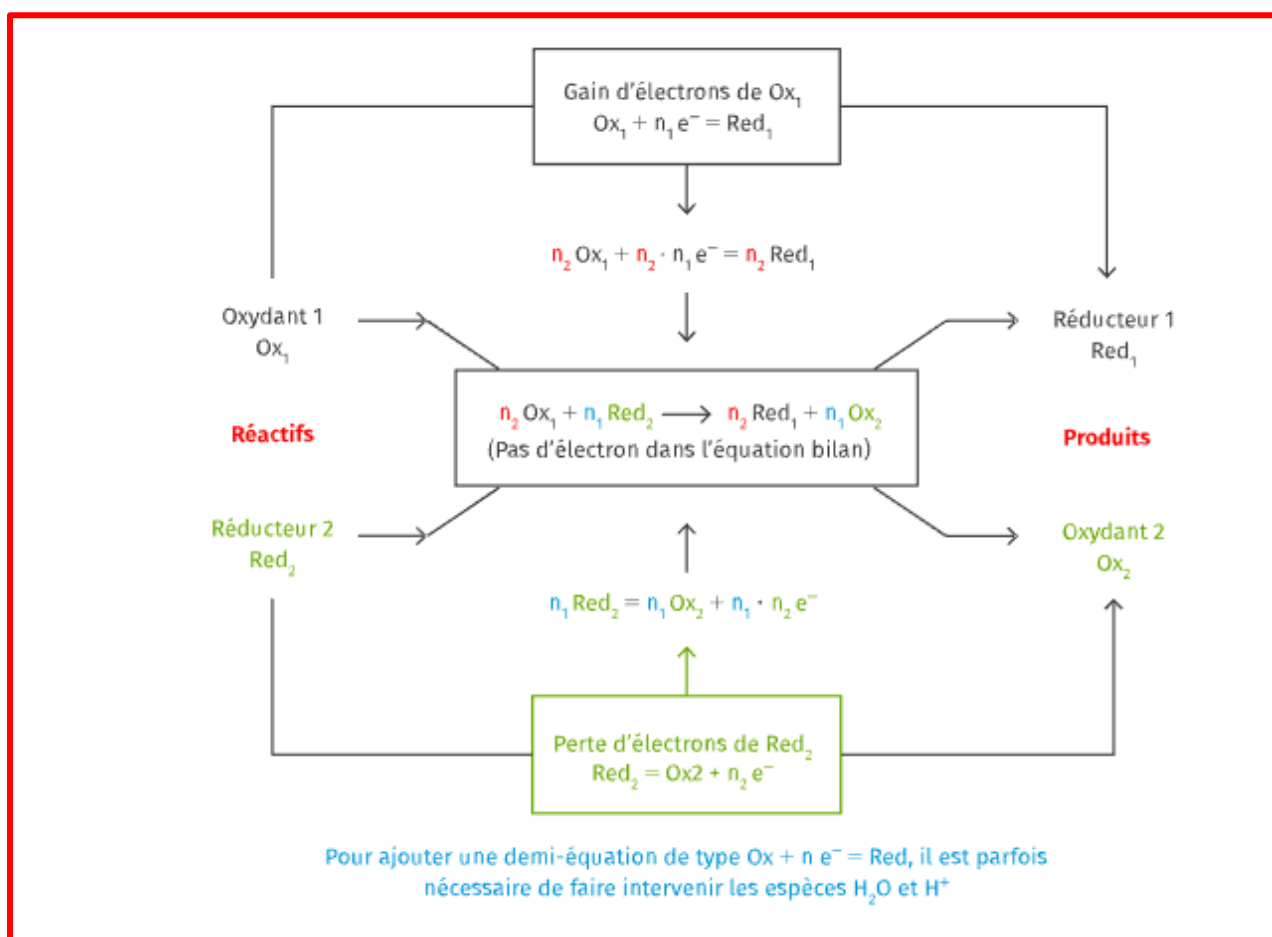




Chapitre IV : Equilibre

oxydo-réduction



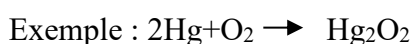
Dr : ZAABAT. Nabila



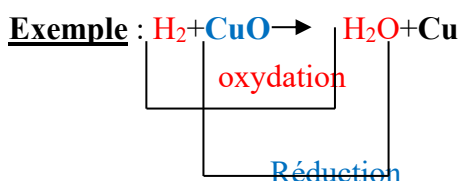
Chapitres IV : Equilibre oxydoréduction

1-Première définition

1-1-L'oxydation : C'est la combinaison d'un corps simple ou composé avec un ou plusieurs atomes d'oxygène.



1-2-la réduction : C'est l'extraction d'un ou plusieurs atomes d'oxygène d'un composé oxygéné.



2-Deuxième définition :

2-1-L'oxydation :

C'est une perte d'un ou plusieurs électrons



2-2-la réduction

C'est un gain d'un ou plusieurs électrons



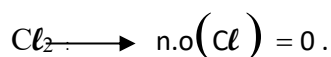
3- Le nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation (noté n.o) est le nombre d'électrons réels ou fictifs donnés ou captés par un atome qui est lié en comparaison avec son état fondamental. Il est **négatif** quand l'atome considéré est plus électronégatif que l'atome auquel il est lié, et il est **positif** quand l'atome considéré est moins électronégatif que l'atome auquel il est lié, il est **nul** quand l'atome considéré est seul. Le nombre d'oxydation est noté en chiffres romains.

4-Détermination du nombre d'oxydation

Pour déterminer le nombre d'oxydation d'un atome ou d'une molécule ou d'un ion, on applique les règles suivantes :

Première règle : Le nombre d'oxydation d'un corps pur simple atomique ou moléculaire est égal à 0.





Deuxième règle : Le nombre d'oxydation d'un élément dans un ion monoatomique est égal à la charge portée par cet ion.

Exemple : $\text{Cl}^- \longrightarrow \text{n.o}(\text{Cl}) = -1$

Troisième règle : La somme de tous les n.o des éléments dans une molécule neutre est égale à 0

Exemple : $\text{H}_2\text{O} : \text{n.o}(\text{O}) + 2\text{n.o}(\text{H}) = 0$

Quatrième règle : La somme de tous les n.o des éléments dans un composé ionique est égale à la charge portée par ce dernier.

$\text{n.o}(\text{A}_a\text{B}_b)^{-z} = a \text{n.o}(\text{A}) + b \text{n.o}(\text{B}) = -z$

Exemple: Calculer le n.o de Mn dans MnO_4^-

$\text{n.o}(\text{MnO}_4^-) = -1 = \text{n.o}(\text{Mn}) + 4 \text{n.o}(\text{O}) = -1$

$\text{n.o}(\text{Mn}) = \text{VII}$

Exemple

Calculer le n.o. de N dans NO_2 , de Na dans NaCl et de S dans H_2SO_4

NO_2 : n.o. (O) = -II soit x le n.o. de N alors : $x + 2(-\text{II}) = 0 \Rightarrow x = +\text{IV}$

NaCl : n.o. (Na) = +I, n.o. (Cl) = -I;

$\text{n.o. H}_2\text{SO}_4 = 2.\text{n.o. (H)} + \text{n.o. (S)} + 4. \text{n.o. (O)} = 0 \Rightarrow 2.(+1) + \text{n.o. (S)} + 4.(-2) = 0$

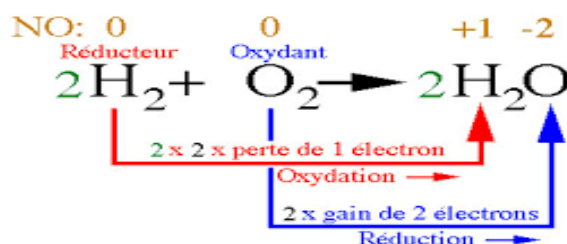
$\Rightarrow \text{n.o. (S)} = +\text{VI}$

Les exceptions :

Le nombre d'oxydation pour l'élément oxygène, dans le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (eau oxygénée), $\text{n.o (O)} = -\text{I}$.

Pour l'élément hydrogène, dans les hydrures métalliques tels que LiH et NaH , $\text{n.o (H)} = -\text{I}$

Soit la réaction suivante :



Une autre définition de l'oxydoréduction à partir du nombre d'oxydation

L'oxydation : C'est l'augmentation du nombre d'oxydation

La réduction : Lorsque le nombre d'oxydation d'un élément diminue, il subit une réduction.



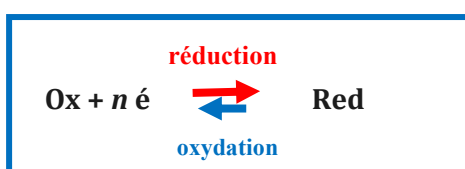
5-Ecriture des réactions d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction consiste en un transfert d'électrons entre un oxydant d'un couple et un réducteur d'un autre couple (un transfert d'électrons du réducteur vers l'oxydant)..
A chaque oxydant correspond un réducteur, on a un couple oxydant-réducteur ou couple rédox noté ox / Red (accepteur/donneur)

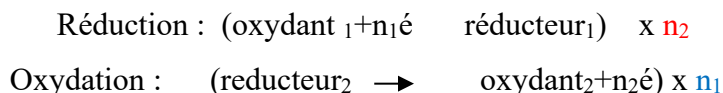
Un réducteur est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons. C'est un donneur d'électrons

Un oxydant est une espèce susceptible de gagner un ou plusieurs électrons. C'est un accepteur d'électrons

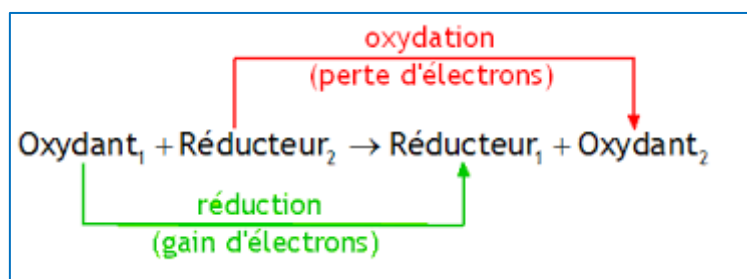
On peut retenir cette définition en écrivant de façon symbolique une demi-équation d'oxydoréduction (ou rédox) de la façon suivante :



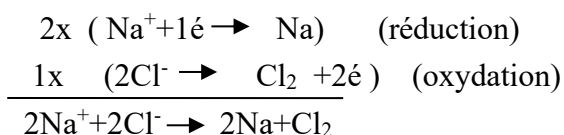
L'oxydoréduction se compose de deux demi-réactions, une oxydation et une réduction tel que :



Réaction globale _____
(oxydoréduction) réducteur₁ + oxydant₂ → oxydant₁ + réducteur₂



Exemple : l'oxydoréduction de NaCl





6-Méthode d'équilibrer une réaction d'oxydoréduction :

Pour équilibrer une réaction d'oxydoréduction il faut équilibrer les masses et les charges.

Les réactions peuvent s'effectuer en milieu acide (H_3O^+ , H^+) ou en milieu basique (OH^-), dans ce cas on peut utiliser une ou plusieurs molécules d'eau.

Les étapes à appliquer pour équilibrer une réaction rédox :

1- Déterminer les 2 couples rédox (ox/red) mis en jeu

2 : Repérer les éléments oxydés et réduits et calculer leur NO. Dans un même couple, l'oxydant est celui ayant le n.o. le plus élevé

3 : Ecrire les équations de **demi-réaction rédox** mises en jeu pour chaque couple

Le nombre d'électrons échangé est égal à la différence de nombre d'oxydation de l'élément dans les deux couples .

4- Conservation de la matière, il faut retrouver de chaque côté de l'équilibre le même nombre d'atome.

Lorsque l'oxydant contient des atomes d'oxygène et que le réducteur n'en contient plus, il faut rajouter **des molécules d'eau** du côté du réducteur pour équilibrer le nombre d'atomes d'oxygène. Cet ajout de molécules d'eau, entraînant **l'ajout d'atomes d'hydrogène**, il faudra donc équilibrer du côté de l'oxydant en ajoutant **des protons (H^+)**

5- Conservation de l'électroneutralité (le même nombre de charge de chaque côté), on ajoutant les ions H^+ ou OH^-

Exemple

On considère l'oxydation des ions ferreux (Fe^{2+}) par les ions permanganate (MnO_4^-) en milieu acide.

Les couples mis en jeu sont : ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$) et ($\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$)

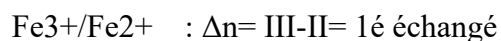
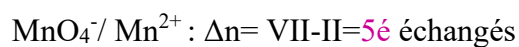
Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément oxydé ou réduit des 2 couples

MnO_4^- : n.o (Mn)=+VII, }
 n.o (Mn^{2+})=+II } diminution de n.o donc c'est une réduction

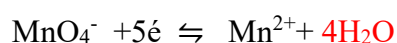
n.o(Fe^{2+})= +II

n.o(Fe^{3+})= +III

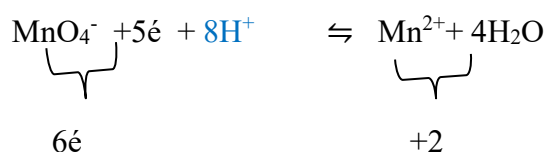
L'écriture de des 2 demi réactions de chaque couple oxydant/réducteur en solution aqueuse



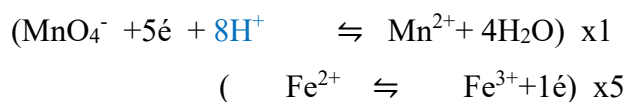
Conservation de l'élément O, en rajoutant dans l'un des deux membres 4 molécules H_2O que nécessaire



Conservation des charges électriques en rajoutant 8 H^+ .

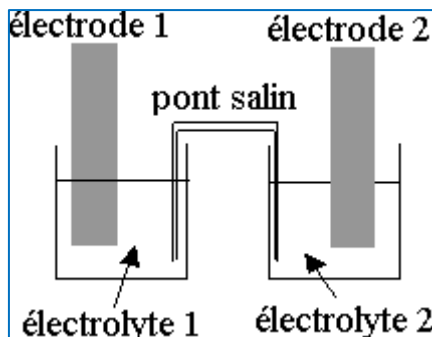


La réaction globale s'obtient en éliminant les électrons entre les deux demi-équations :



7-Pile électrochimique : (pile de type Daniell)

Une pile électrochimique est un dispositif qui permet de générer un courant électrique en utilisant les réactions d'oxydoréduction (convertir de l'énergie chimique en énergie électrique).



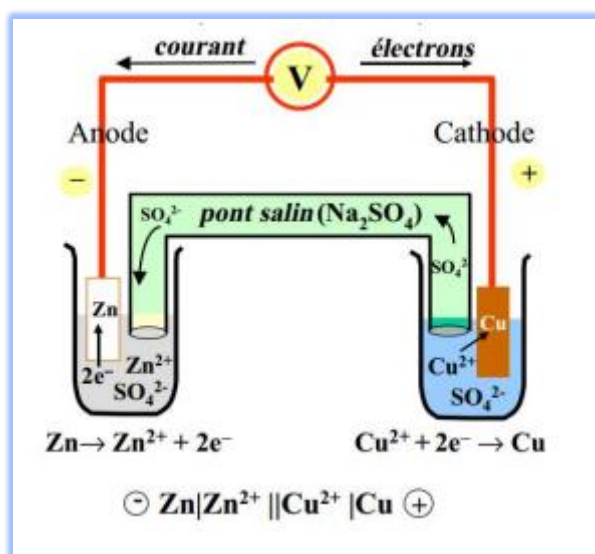
La pile Daniell est constituée de deux compartiments (deux demi piles) :

Une demi- pile est constituée d'une plaque de zinc solide plongé dans une solution de sulfate de zinc $ZnSO_4$

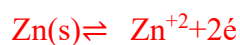
L'autre demi- pile est formée d'une plaque de cuivre solide plongée dans une solution de sulfate de cuivre $CuSO_4$.

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin rempli d'une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4). Les ions positifs ($2Na^+$) et négatifs (SO_4^{2-}) contenu dans le pont salin permettent d'assurer l'**électro-neutralité** des deux demi-piles.

Les deux électrodes qui sont représentés par les plaques de zinc et de cuivre assurent le **transfert d'électrons** d'une demi-pile vers l'autre demi-pile qui sont reliés par un fil conducteur .



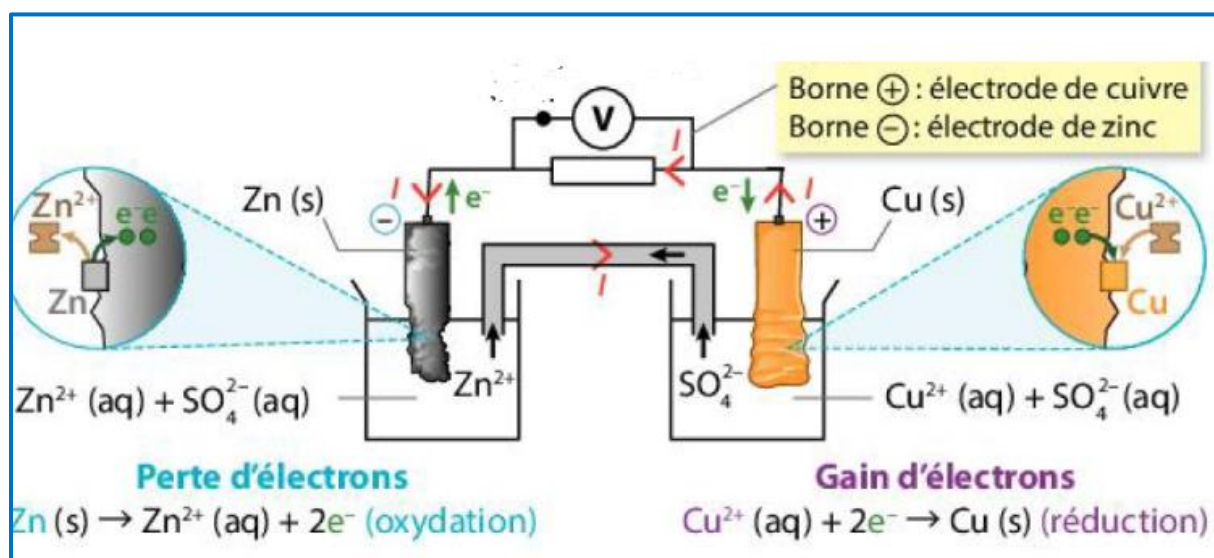
On remarque que l'épaisseur de la plaque de zinc diminue et que la concentration des ions Zn^{2+} augmente dans la solution. Donc le zinc est **oxydé**



Alors que l'épaisseur de la plaque de cuivre augmente et la $[Cu^{2+}]$ diminue. Donc le **cuivre** est **réduit**



Les électrons captés par les ions Cu^{2+} sont ceux perdus par la plaque de zinc.

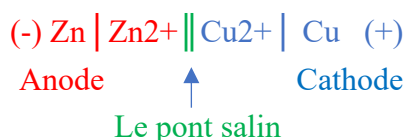


Remarque :

Par définition : Anode (-) : oxydation

Cathode (+) : réduction

On peut représenter la pile Daniell de l'exemple précédent, par l'écriture suivante :



Par convention, on écrit à gauche le couple rédox impliqué à l'**anode** et à droite celui impliqué à la **cathode**.

Le **pont salin** est représenté par la double barre.

Le trait simple représente la limite entre les différentes phases, comme une solution et une électrode solide.

8- Le potentiel d'électrode : noté E

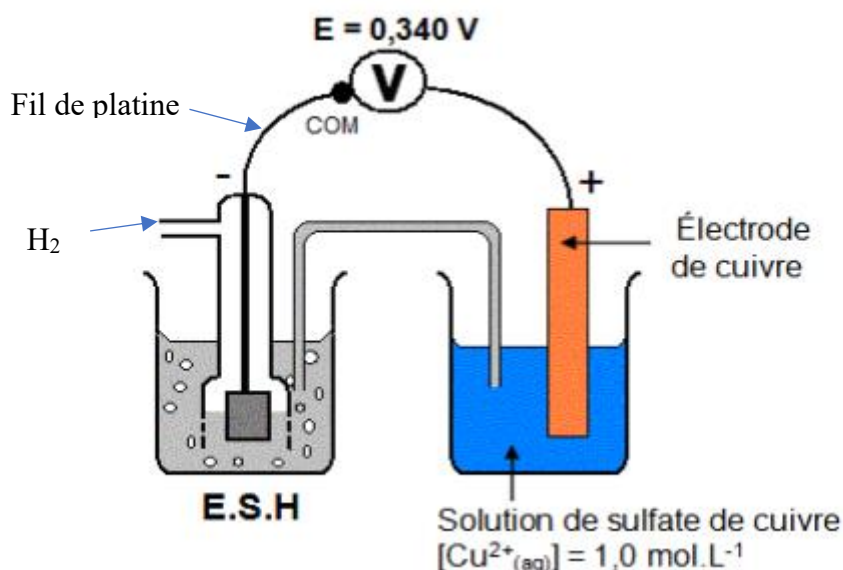
Chaque demi-pile d'une pile électrochimique est associée à un potentiel électrique spécifique, où le potentiel de la cathode est supérieur à celui de l'anode. Cependant, ces potentiels individuels ne peuvent pas être mesurés directement. Au lieu de cela, on mesure la différence entre ces potentiels à l'aide d'un voltmètre connecté aux bornes de la pile lorsqu'aucun courant ne circule. Cette différence de potentiel est ce que l'on appelle la "force électromotrice" (f.e.m.)

Ce potentiel dépend de la température et de la concentration de toutes les espèces intervenantes dans les demi-équations électroniques

9-Le potentiel standard : E°

Le potentiel standard du couple rédox on le note $E^\circ(\text{Ox/Red})$ est le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce chimique qui est mesuré par rapport à une Electrode Normale à Hydrogène (ENH), c'est-à-dire au couple (H^+/H_2) de potentiel nul dans les conditions standards où les concentrations des ions égale à 1 mol.L^{-1} et la température est de 25°C et La pression du gaz H_2 dans l'ESH est de 1 atm .

Toutes les valeurs de E° sont repérées par rapport à $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$ ($E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$)



Exemple : soit la pile suivante : $-\text{ESH} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} +$ comment calculer le potentiel de la pile?

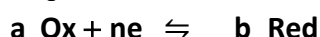
Dans les conditions standards, les potentiels d'électrodes sont notés E^0 , à l'aide du voltmètre on mesure la f.e.m de la pile : $\Delta E = E^+ - E^- = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{ESH}) = 0,340 \text{ V}$

La relation entre le potentiel d'électrode et la concentration de toutes les espèces intervenant dans les demi-équations électroniques est donnée par la loi de Nernst.

10- L'équation de Nernst :

La relation de Walther Nernst (1864-1941) permet de déterminer le potentiel rédox d'un couple d'oxydoréduction (potentiel d'électrode)

On considère la demi-équation suivante du couple (Ox /Red) :



L'équation de Nernst s'écrit

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

E : le potentiel rédox

E° : le potentiel standard rédox du couple considéré à la température T .

R : la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

T : la température exprimée en kelvin.

F : la constante de Faraday, $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$.

n : c'est le nombre des électrons échangés

Les concentrations sont exprimées en mol.L^{-1}

a et b sont des coefficients stœchiométriques

A température 25°C ($\approx 298\text{K}$) tout en prenant en considération que

$$\ln X = \ln 10 \cdot \log X \approx 2,3 \log X \Rightarrow \frac{RT}{F} = 0,059$$

L'équation précédente devient : $E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \approx E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$

Exemples :

Cas d'une réaction d'oxydoréduction entre deux couples rédox (équivalent à une pile)

$$a \text{ Ox}_1 + n e \rightleftharpoons c \text{ Red}_1 \quad (\text{réduction dans la cathode}) \quad E_1 = E^\circ_1 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Red}_1]^c}$$

$$b \text{ Red}_2 \rightleftharpoons d \text{ Ox}_2 + n e \quad (\text{oxydation dans l'anode}) \quad E_2 = E^\circ_2 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_2]^d}{[\text{Red}_2]^b}$$



comment calculer la f.e.m (E) d'une pile:

$\Delta E = \text{f.e.m d'une pile} = \text{la difference entre deux potentiels d'électrode } E_1 \text{ et } E_2$

$$\Delta E = E_{\text{pile}} = E_1 - E_2 = E(\text{cathode}) - E(\text{anode}) = E^\circ_1 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox1]^a}{[Red1]^c} - E^\circ_2 - \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox2]^d}{[Red2]^b}$$

$$\Delta E = (E^\circ_1 - E^\circ_2) + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox1]^a [Red2]^b}{[Red1]^c [Ox2]^d}$$

E est la f.e.m de la pile



$$E = E^\circ_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

Cas d'un Corps solide; le couple Al^{3+}/Al : $\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}_{(s)}$ [Al]_s=1

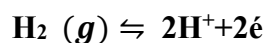
$$E = E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} + \frac{0,06}{3} \log [\text{Al}^{3+}]$$

Le couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ en milieu acide :



$$E = E^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

L'électrode standard d'hydrogène est représentée par la réaction suivante :



$$\text{Son potentiel de Nernst est : } E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

La connaissance des potentiels standards d'électrode permet de calculer la constante d'équilibre des réactions d'oxydoréduction



$$E_1 = E_2 \Rightarrow E^\circ_1 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox1]^a}{[Red1]^c} = E^\circ_2 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox2]^d}{[Red2]^b}$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_1 - E^\circ_2 = \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox2]^d [Red1]^c}{[Red2]^b [Ox1]^a} = \frac{0,06}{n} \log K$$

Exemple

Soit la réaction de la pile Daniell : $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

On peut calculer la constante d'équilibre à partir des potentiels standard :

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 340 \text{ mV}$$

$$E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -760 \text{ mV} \text{ Donc :}$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1,1\text{V}$$

Le nombre d'électron échangé dans cette réaction est $n = 2$, on en déduit :

$$\log K = 2 \Delta E^\circ / 0,06 = 36,66 \Rightarrow K = 4,57 \cdot 10^{36}$$

Le potentiel E° nous permet de situer le couple sur une échelle des couples rédox

Plus le potentiel standard rédox est élevé, plus le pouvoir de **l'oxydant du couple est fort** et celui du **réducteur est faible**.

Plus le potentiel standard rédox est faible, plus le pouvoir **réducteur du couple est fort** et celui de **l'oxydant est faible**

Remarque :

Tous les couples qui ont un potentiel positif sont plus oxydants que H^+ . Tous les couples qui ont un potentiel négatif sont plus réducteurs que H_2

Vous trouvez ci-dessous les potentiels standards des couples rédox les plus couramment utilisés :

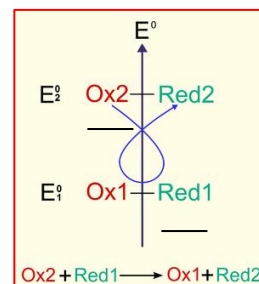
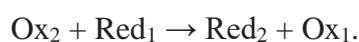
POTENTIELS STANDARD D'OXYDORÉDUCTION (E°) à 25°C			
	oxydant	réducteur	E° (V)
Oxydants de plus en plus forts	F_2	F^-	2,87
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	SO_4^{2-}	2,01
	H_2O_2	H_2O	1,77
	PbO_2	PbSO_4	1,69
	MnO_4^-	Mn^{2+}	1,51
	PbO_2	Pb^{2+}	1,45
	Cl_2	Cl^-	1,36
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}	1,33
	MnO_2	Mn^{2+}	1,23
	O_2	H_2O	1,23
	Br_2	Br^-	1,08
	NO_3^-	NO	0,96
	Hg^{2+}	Hg	0,85
	NO_3^-	NO_2^-	0,84
	Ag^+	Ag	0,80
	Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,77
	O_2	H_2O_2	0,68
	I_2	I^-	0,62
	Cu^{2+}	Cu	0,34
	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0,19
	SO_4^{2-}	SO_2	0,17
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,08
	H^+	H_2	0,00
	CH_3COOH	CH_3CHO	-0,12
	Pb^{2+}	Pb	-0,13
	Sn^{2+}	Sn	-0,14
	Ni^{2+}	Ni	-0,23
	Co^{2+}	Co	-0,29
	PbSO_4	Pb	-0,36
	Cd^{2+}	Cd	-0,40
	Fe^{2+}	Fe	-0,44
	Zn^{2+}	Zn	-0,76
	Al^{3+}	Al	-1,66
	AlO_2^-	Al	-2,35
Mg^{2+}	Mg	-2,37	
Na^+	Na	-2,71	
K^+	K	-2,92	
Cs^+	Cs	-3,02	

Le potentiel standard permet également de déterminer le sens de la réaction spontanée (le sens de transfert des électrons) dans une pile. Cette réaction peut se produire entre l'oxydant du couple de plus fort potentiel et le réducteur du couple de plus faible potentiel en utilisant la loi appelée règle du **gamma (γ)**

Exemple : On considère deux couples Ox1/Red1 et Ox2/Red2, de potentiel respectif E_1^0 et E_2^0 , tels que : $E_1^0 < E_2^0$.

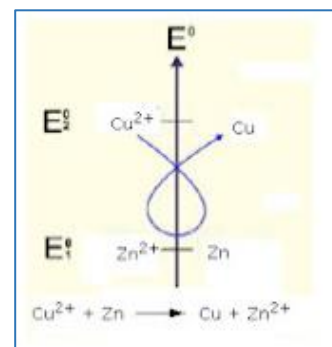
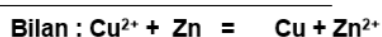
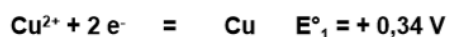
En utilisant la règle **gamma**, il est possible de prévoir le sens d'une réaction.

En plaçant les couples sur une échelle par potentiel décroissant, l'oxydant le plus fort (ici Ox₂) réagira avec le réducteur le plus fort (placé en dessous sur la figure, ici Red₁) pour donner Red₂ et Ox₁ :



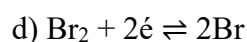
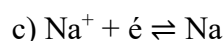
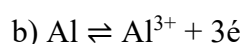
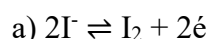
Exemple :

➤ L'oxydant du couple ayant le potentiel le plus élevé oxyde la forme réduite de l'autre couple :



Exercice

Trouvez les réactions d'oxydation et les réactions de réduction :



Quelle est la forme oxydante et quelle est la forme réductrice, pour chaque réaction.

Correction

a et b : oxydation car il y a libération d'électrons. I⁻ et Al sont des réducteurs.

c et d : réduction car il y a capture d'électrons. Na⁺ et Br₂ sont des oxydants.

Exercice

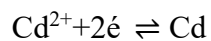
On donne les potentiels standards des couples Al³⁺/Al = -1,66 V et Cd²⁺/Cd = -0,40V.

1- Donner le schéma complet de la pile qui peut être formée à partir de ces éléments

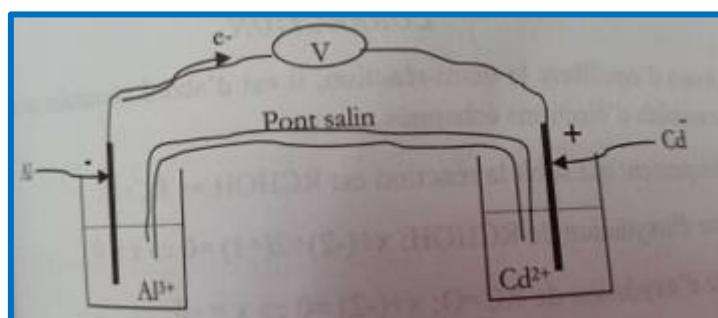
2-Calculer le f.e.m de la pile lorsque les concentrations initiales de Al^{3+} et Cd^{2+} sont égales à 0,1M.

Correction

1-Le pôle positif est constitué du cadmium, car son potentiel est plus élevé \Rightarrow Réduction



Le pôle négatif est constitué d'Aluminium, potentiel plus bas \Rightarrow Oxydation



2-On applique l'équation de Nernst pour calculer la f.e.m

$$E_+ = E^{\circ}_1 + \frac{0,06}{n} \log [\text{Cd}^{2+}] = -0,40 + 0,03 \log 0,1 = -0,43\text{V}$$

$$E_- = E^{\circ}_2 + \frac{0,06}{n} \log [\text{Al}^{3+}] = -1,66 + 0,02 \log 0,1 = -1,68\text{V}$$

$$\text{La f.e.m} = \Delta E = E_+ - E_- = -0,43 + 1,68 = 1,25\text{V}$$