

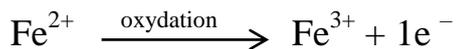
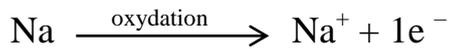
Chapitre 1 : les équilibres chimiques

Cour 3 : les équilibres d'oxydo-réduction

I. Définition

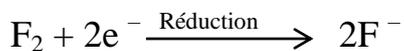
1. **L'oxydation** : est une réaction au cours de laquelle il y a perte d'électrons.

Exemple :



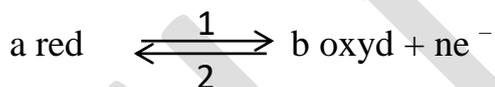
2. **La réduction** : est une réaction au cours de laquelle il y a gain d'électrons.

Exemple



3. Couple d'oxydo-réduction (redox)

L'oxydation et la réduction sont deux phénomènes qui se produisent simultanément au cours d'une même réaction. Ils mettent en jeu une forme réduite et une forme oxydée.



1 : oxydation

2 : réduction

Exemple :



La forme réduite fournit les e^-

La forme oxydée capte les e^-

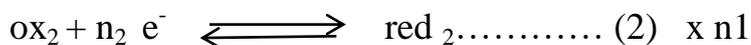
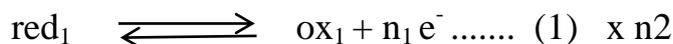
Couple redox : ox/red \rightarrow $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

à chaque oxydant est associé un réducteur et inversement.

4. Réaction d'oxydo-réduction

Une réaction d'oxydo-réduction résulte de deux demi-réactions redox.

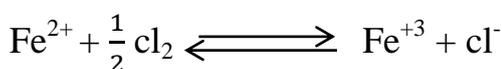
En effet la forme réduite red_1 d'un couple ox_1/red_1 ne peut libérer des électrons que si elle est en présence d'une forme oxydée ox_2 d'un couple ox_2/red_2 susceptible de les capter.



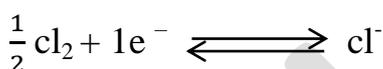
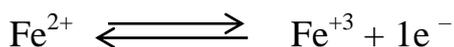
$n_2 Red_1 + n_1 ox_2 \rightleftharpoons n_2 ox_1 + n_1 red_2$ qui représente la forme générale de un réaction redox .

Exemple :

La réaction Redox suivante :



Résulte de 2 demi-réactions :



II. Degrée d'oxydation on nombre d'oxydation

1. Définition

- l'Etat d'oxydation d'un élément est caractérisé par un nombre entier dit nombre d'oxydation et qu'on note N.O.
- le nombre d'oxydation d'un élément est toujours indiqué en chiffre romain.
- le nombre d'oxydation d'un élément représente la charge que prendra l'élément si toutes les liaisons dans lesquelles il est impliqué étaient purement ionique.

Si x représente le nombre des électrons externes d'un élément, son nombre d'oxydation varie entre $x - 8$ et x .

Exemple

${}_1H$: 1 électron externe, N.O $\in \{-I, O, +I\}$

${}_7N$: 5 électrons externes, N.O $\in \{-III, -II, -I, O, I, II, III, IV, V\}$

2. Détermination du nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation d'un élément se détermine des règles suivantes :

- Le nombre d'oxydation des atomes isolés est nul.

Exemple :

Na, Al, N : N.O (Na) = 0, N.O (Al) = 0, N.O(N) = 0

- Le nombre d'oxydation des éléments dans les molécules homo-nucléaires neutres est nul.

Exemple :

O₂, H₂ : N.O(O) = 0 ; N.O (H) = 0

- Le nombre d'oxydation des éléments chargés est égal à leurs charges.

Exemple :

Al³⁺, O²⁻, H⁺ : N.O (Al) = +III ; N.O (O) = -II ; N.O (H) = +I

- Le nombre d'oxydation de H est +I sauf dans H₂ ou N.O (H) = 0 et dans les hydrures (NaH, LiH) ou le N.O (H) = -I.
- Le nombre d'oxydation de O est égal à -II sauf dans les peroxydes (H₂O₂) ou le N.O (H) = -I.
- Dans une molécule la somme des nombres d'oxydation des différents éléments est égale à la charge de la molécule.

Exemple :

trouver le nombre d'oxydation de Cr dans l'ion composé : Cr₂O₇²⁻

Soit x le nombre d'oxydation de Cr, on a :

$$2x + 7(-2) = -2 \longrightarrow x = +6 \longrightarrow \text{N.O (Cr)} = +\text{VI}$$

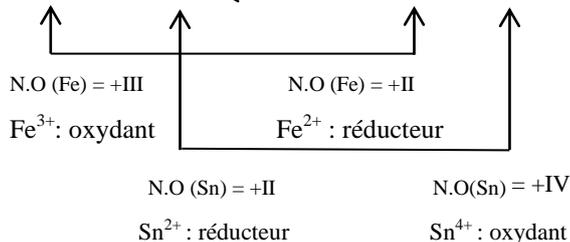
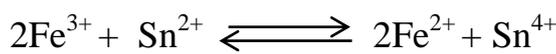
3. Variation du nombre d'oxydation

Au cours d'une réaction redox :

- Le nombre d'oxydation de l'oxydant diminue.
- Le nombre d'oxydation du réducteur augmente

Exemple :

soit la réaction redox :



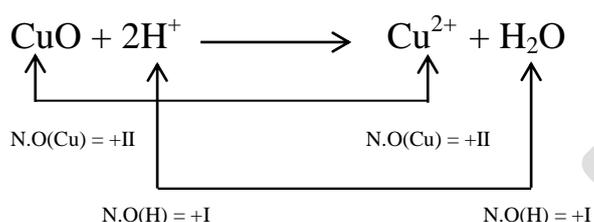
4. Intérêt du nombre d'oxydation:

Le nombre d'oxydation permet de:

- Reconnaître une réaction redox .

Exemple :

soit la réaction chimique :



La réaction précédente n'est pas une réaction redox.

- Permet d'équilibrer une réaction redox.

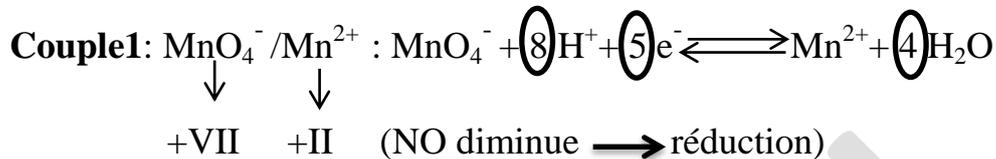
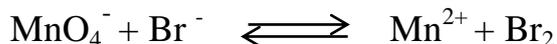
5. Comment équilibrer une réaction d'oxydo-réduction

Repérer les éléments oxydés et les éléments réduits et calculer leurs NO. Dans un même couple, l'oxydant est celui ayant le NO le plus élevé et le réducteur est celui ayant le NO le plus bas.

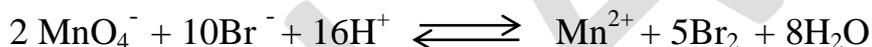
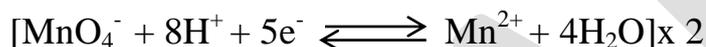
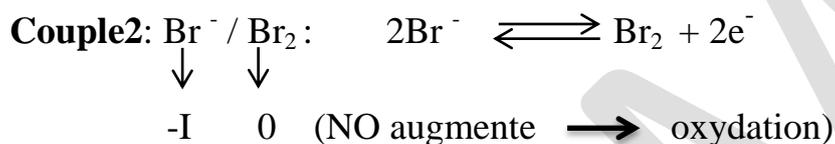
- Ecrire les équations de demi-réaction redox mises en jeu pour chaque élément.
- Ajuster les coefficients multiplicatifs de façon à ce que le nombre d'électrons mis en jeu dans chaque demi-réaction soit le même.
- Ecrire la réaction globale en additionnant les deux équations de demi-réaction (les électrons doivent disparaître).
- Equilibrer les charges, si nécessaire, avec des ions H^+ (milieu acide) ou OH^- (milieu basique) et compléter avec H_2O .

Exemple :

équilibrer la réaction suivante, en milieu acide.



$$\text{NO}(\text{Mn}) + 4\text{NO}(\text{O}) = -1 \rightarrow x + 4(-\text{II}) = -1 \rightarrow x = +\text{VII}$$



III. Potentiel d'oxydo-réduction

Appelé aussi potentiel redox ou potentiel d'électrodes.

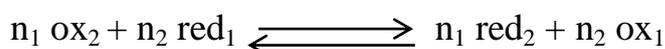
1. Notion d'électrodes

Une réaction redox est caractérisée par un transfert d'électrons.

Afin de pouvoir comparer la pouvoir oxydant (tendance à capter les e^-) ou le pouvoir r réducteur (tendance à céder les e^-) des différents couples redox on définit une grandeur appelée potentiel redox ou potentiel d'électrodes.

Cette dernière appellation fait apparaitre la manière dont la grandeur est mesurée.

En effet, la réaction redox :



Qui peut avoir lieu chimiquement, peut être aussi provoqué par la réalisation d'une pile.

Chacun des couples ox_1/red_1 et ox_2/red_2 intervient au niveau d'une lame métallique plongé dans une solution et appelée électrode .

Ainsi, une électrode est siège d'une oxydation : $red_1 \longrightarrow ox_1 + n_1 e^-$

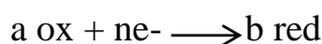
et l'autre est le siège d'une réduction $ox_2 + n_2 e^- \longrightarrow red_2$.

2. Expression du potentiel d'électrodes (formule de Nernst)

Chacune des électrodes possède un certain potentiel E donné par la relation :

$$E = E_0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[ox]^a}{[Red]^b}$$

Pour la réaction de réduction



ou E_0 représente le potentiel standard d'électrodes .

3. Électrodes de référence

Chacun des 2 électrodes précédentes possède un potentiel .

E^+ le plus élevé et E^- le moins élevé .

Le problème est d'atteindre chacun des 2 potentiels car l'expérience fournit ΔE .

($\Delta E = E^+ - E^-$).

Pour se faire on choisit une électrode de référence par rapport à laquelle sont mesurés tous les autres potentiels d'électrodes.

Par convention, le potentiel standard de l'électrode de référence est nul.

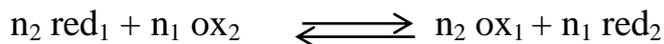
Ainsi, on aurait réalisé un système composé de l'électrode de référence et de l'électrode dont on veut connaître le potentiel et la différence ΔE° est directement égale au potentiel standard inconnu .

Remarque :

l'électrode de référence la plus courante et l'électrode à hydrogène.

4. Prédiction des réactions d'oxydo-réduction.

soit l'équilibre redox :



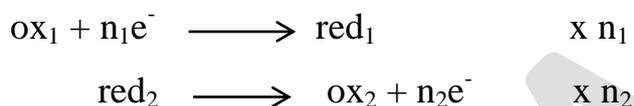
Selon le pouvoir oxydant ou réducteur des couples ox_1/red_1 et ox_2/red_2 l'équilibre sera déplacé vers le sens 1 ou le sens 2.

Il est possible de prévoir le sens dans lequel est déplacé l'équilibre en comparant les valeurs des potentiels standards respectifs des couples ox_1/red_1 et ox_2/red_2 .

En effet, si :

$$- E^\circ (\text{ox}_1/\text{red}_1) > E^\circ (\text{ox}_2/\text{red}_2)$$

Le couple ox_1/red_1 est plus oxydant que le couple ox_2/red_2 c'est-à-dire que ox_1 a une tendance à capter les électrons plus grande que ox_2 et on aura :



alors:



Ainsi l'équilibre est déplacé vers sens 2.

$$- E^\circ (\text{ox}_1/\text{red}_1) < E^\circ (\text{ox}_2/\text{red}_2)$$

L'équilibre est déplacé vers sens 1 (même raisonnement que le précédent)

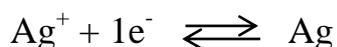
En général, une forme réduite déplace une forme oxydée si cette dernière a un potentiel standard plus grand.

Exemple :

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.35\text{V}$$

$$E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.80\text{V}$$

Comme : $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.80\text{V} > E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.35\text{V}$ le couple Ag^+/Ag oxyde le couple Cu^{2+}/Cu et Ag^+ est plus oxydant que Cu^{2+} , alors :

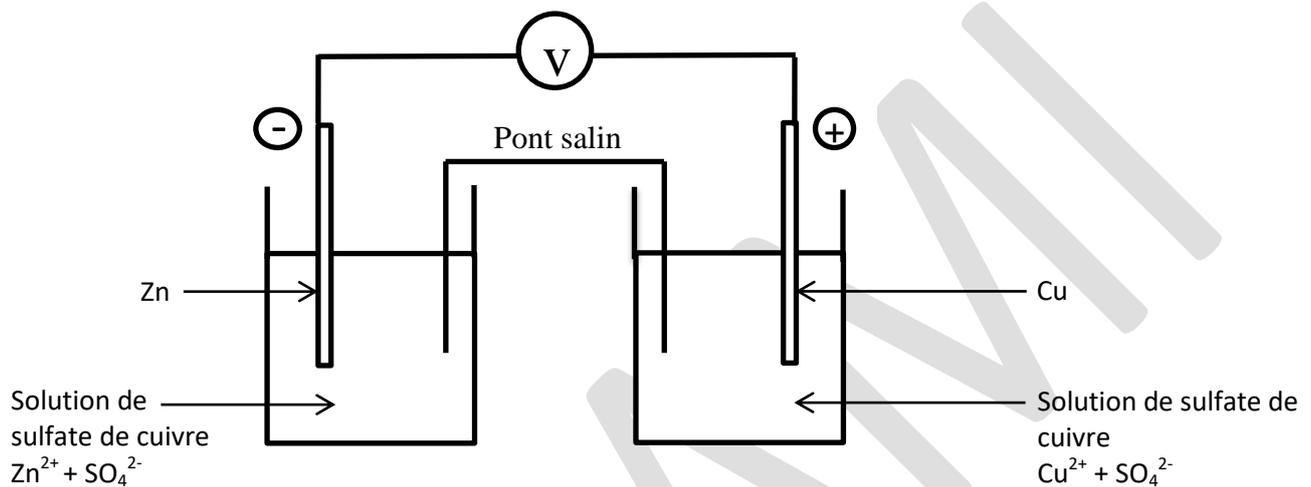


Donc la réaction globale est : $\text{Cu}_{(s)} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}_{(s)}$

IV. Pile électrochimique: pile Danielle

1. Principe de la pile

Deux électrodes métalliques : Zn et Cu plongeant respectivement dans une solution de (ZnSO₄) et de (CuSO₄).



Rôle du pont salin : le pont salin assure le passage des ions SO₄²⁻ du compartiment cathodique vers le compartiment anodique .

Au pôle⊖:

- Oxydation (perte d'électrons) : $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Les ions Zn²⁺ passent en solution, les 2e⁻ restent sur la lame de Zn, qui se solubilise.
- L'électrode de Zn est appelée anode car elle est le siège d'une oxydation.

Au pôle⊕:

- Réduction (gain d'électrons) : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$
- Les ions Cu²⁺ se déposent sur l'électrode sous forme de Cu métallique.
- L'électrode de Cu, siège d'une réduction, est appelée cathode.

Pile Daniell :

