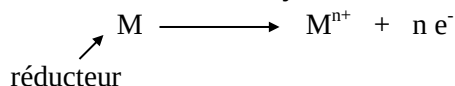


## LES EQUILIBRES D'OXYDOREDUCTION

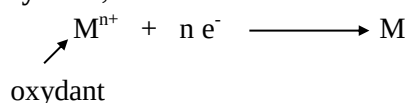
### I. RAPPEL

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction chimique au cours de laquelle des électrons sont échangés entre les différents constituants présents dans le milieu réactionnel.

\* une entité qui perd (cède) des électrons est appelé **réducteur** ; il subit une **oxydation**.



\* une entité qui gagne (capte) des électrons est appelé **oxydant** ; il subit une **réduction**.

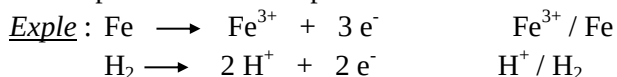


### I.1 Notion de couple d'oxydoréduction ou couple redox

Par analogie aux couples donneur / accepteur définis dans le cas des équilibres acide-bases, on appelle couple redox, un couple de deux entités chimiques qui peuvent être transformées l'une en l'autre par transfert d'un ou de plusieurs électrons.

Les deux entités sont dites espèces conjuguées.

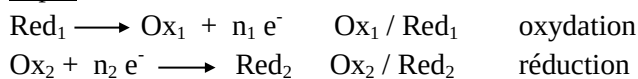
Un couple redox est noté par : Ox / Red.



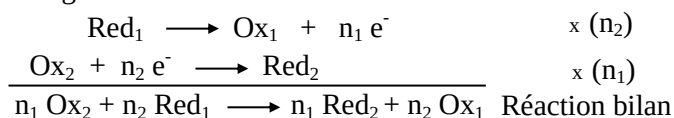
Pour un couple redox, le passage d'une forme à l'autre constitue une demi-réaction d'oxydoréduction. Une réaction d'oxydoréduction implique donc l'existence de deux couples redox.

Au cours d'une réaction d'oxydoréduction, le réducteur d'un couple cède des électrons à l'oxydant de l'autre couple.

Exple :



La réaction d'oxydoréduction bilan est la somme des deux demi-réactions d'oxydoréduction multipliées par des coefficients telle que le nombre d'électrons échangé soit le même.

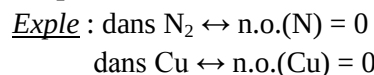


### I.2 Notion du nombre d'oxydation

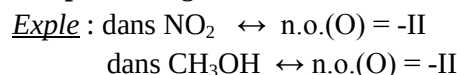
Le nombre d'oxydation d'un élément appelé aussi degré d'oxydation est un nombre qui caractérise l'état d'oxydation **d'un élément** dans un corps chimique.

La détermination du nombre d'oxydation d'un élément dans un corps chimique nécessite, en général, la connaissance de la structure de Lewis de ce corps ainsi que l'électronégativité de cet élément. Cependant, le nbre d'oxydation d'un élément peut être déterminé à partir des lois suivantes :

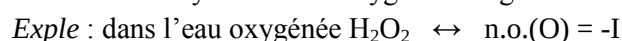
\* le nombre d'oxydation d'un élément dans un **corps simple** est nul.



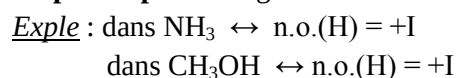
\* le nombre d'oxydation de l'**oxygène** dans un **corps composé** est égal à **-II**.



- Exception : dans les composés peroxydes R-O-O-R, le nombre d'oxydation de l'oxygène est égal à **-I**.



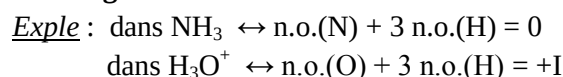
\* le nombre d'oxydation de l'**hydrogène** dans un **corps composé** est égal à **+I**.



- Exception : dans les hydrures d'alcalins, le nombre d'oxydation de l'hydrogène est égal à **-I**.



\* dans un **corps composé**, la **somme des nombres d'oxydation** des atomes qui le constituent **est égale à sa charge**.



### I.3 Equilibrage des réactions d'oxydoréduction

Comme toute réaction chimique, une réaction d'oxydoréduction doit respecter la conservation de la matière et de la charge électrique.

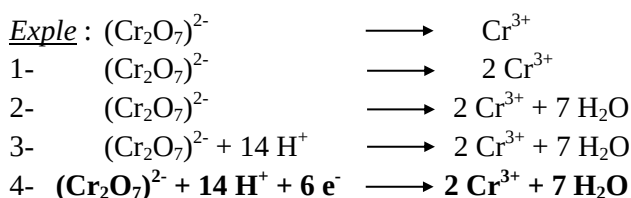
Certaines réactions d'oxydoréduction se déroulent soit en milieu acide, soit en milieu basique.

L'équilibrage de ces réactions se résume dans la démarche suivante :

\* **milieu acide**

Pour chaque demi-réaction d'oxydoréduction :

- 1- on équilibre, en premier lieu, les atomes autres que l'oxygène O et l'hydrogène H ;
- 2- on équilibre, les atomes d'oxygène en ajoutant des  $\text{H}_2\text{O}$  du côté où il en manque ;
- 3- on équilibre, les atomes d'hydrogène en ajoutant des  $\text{H}^{+}$  du côté où il en manque ;
- 4- on équilibre, les charges électriques en ajoutant des électrons du côté où il en manque.

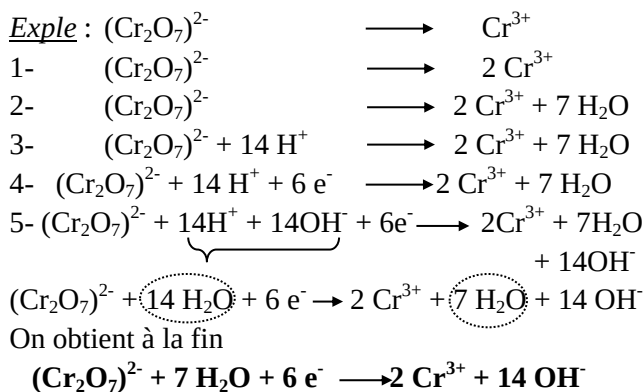


\* **milieu basique**

Pour chaque demi-réaction d'oxydoréduction :

On utilise la même démarche qu'en milieu acide en ajoutant une dernière étape ;

5- on neutralise les ions  $\text{H}^+$  en ajoutant autant d'ions  $\text{OH}^-$  des deux côtés de la réaction.



## II. APPLICATION DES REACTIONS REDOX : LES PILES ELECTROCHIMIQUES

Une pile électrochimique est l'ensemble de deux compartiments (électrodes) contenant chacun un couple redox et liées entre eux par un pont salin.

Le **compartiment** où a lieu l'**oxydation** (libération d' $\text{e}^-$ ) est appelé **anode** ou **pôle négatif**.



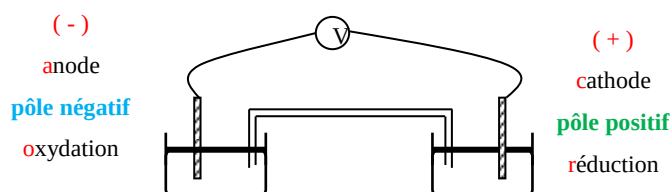
Le **compartiment** où a lieu la **réduction** (capture d' $\text{e}^-$ ) est appelé **cathode** ou **pôle positif**.



Les électrons formés à l'**anode** vont circuler dans le conducteur extérieur pour atteindre la **cathode**.

Ce mouvement des électrons permettra donc la création d'un courant électrique.

Par convention, on schématise une pile par :



Le rôle du pont salin étant :

- De fermer le circuit lorsque la pile fonctionne
- De maintenir l'électro-neutralité des deux solutions aqueuses dans les deux demi-piles par apport d'ions positifs ou négatifs.

### II.1 Force électromotrice fem d'une pile

On appelle force électromotrice d'une pile notée **fem**, la différence de potentiel entre les bornes de cette pile.

Par convention on définit la fem d'une pile par :

$$\text{fem} = \Delta E = E_D - E_G$$

$E_D$  étant le potentiel d'électrode du couple redox placé à droite de la pile.

$E_G$  étant le potentiel d'électrode du couple redox placé à gauche de la pile.

On définit la fem standard d'une pile par :

$$\text{fem}^0 = \Delta E^0 = E_D^0 - E_G^0$$

### II.2. Potentiel d'électrode d'un couple redox $E_{\text{Ox/Red}}$ : Formule de NERNST

Pour chaque couple redox, on peut définir une grandeur appelée potentiel d'électrode noté  $E$ .

Si toutes les espèces intervenant dans un couple sont à la concentration  $C^0 = 1 \text{ mol.l}^{-1}$  (cas d'un soluté) ou sous la pression  $P^0 = 1 \text{ bar}$  (cas d'un gaz) ; le potentiel est appelé potentiel standard ou de référence et est noté  $E^0$ .

En pratique, les instruments de mesure sont incapables de mesurer un potentiel, mais plutôt une différence de potentiel  $\Delta E$ .

C'est ainsi que le potentiel d'électrode d'un couple redox noté  $E_{\text{Ox/Red}}$  est défini comme étant la différence de potentiel (tension  $\Delta U$ ) en circuit ouvert aux bornes de la pile formée par l'électrode du couple Ox/Red étudié (Droite) et l'électrode standard à hydrogène notée ESH (Gauche) (voir figure).

$$E_{\text{Ox/Red}} = \Delta V = V(\text{Ox/Red}) - V(\text{H}^+/\text{H}_2) \text{ (en V/ESH)}$$

Par convention on considère dans les conditions standard que :  $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = V^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ .

#### II.2.a Relation entre potentiel d'électrode $E_{\text{Ox/Red}}$ et enthalpie libre $\Delta G$

Pour chaque couple redox on peut associer une demi-réaction décrite dans le sens de la **réduction** caractérisée par l'enthalpie libre exprimée par:

$$\Delta_r G = -n.F.E_{\text{Ox/Red}}$$

A l'état *standard* on associe une enthalpie libre standard :

$$\Delta_r G^0 = -n.F.E^0_{\text{Ox/Red}}$$

#### II.2.b Loi de Nernst

Le potentiel pris par une électrode trempée dans une solution dépend du couple étudié ainsi que de l'activité des espèces qui le forment : concentration (cas de solutés) et/ou pression  $P$  (cas de gaz).

D'une façon générale, le potentiel d'électrode est donné par la relation suivante décrite pour la **réaction**

**de réduction** :  $E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \Pi$

$E_{\text{Ox/Red}}^0$  potentiel d'électrode standard du couple redox

R constante des gaz parfaits

F constante de Faraday  $\sim 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

T température en K

n nombre d'électrons mis en jeu par le couple redox

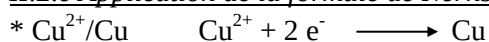
$\Pi$  quotient des concentrations et/ou des pressions

\* à 25°C, la loi de Nernst s'écrit sous la forme :

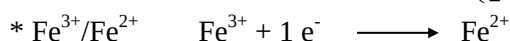
$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{0,06}{n} \cdot \log \Pi$$

avec  $0,06 = \frac{R.T \cdot \ln(10)}{96500}$

### II.2.c Application de la formule de Nernst



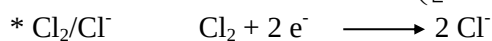
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \frac{0,06}{2} \cdot \log \left( \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \right)$$



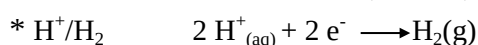
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{0,06}{1} \cdot \log \left( \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0,06}{5} \cdot \log \left( \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8} \right)$$



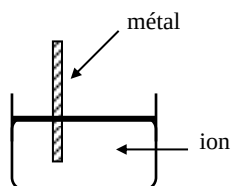
$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - \frac{0,06}{2} \cdot \log \left( \frac{[\text{Cl}^-]^2}{P_{\text{Cl}_2}} \right)$$



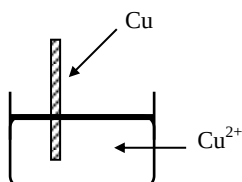
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{P_{\text{H}_2}}{P_0 [\text{H}^+]^2} \right)$$

### II.3 Exemples de schémas d'électrodes

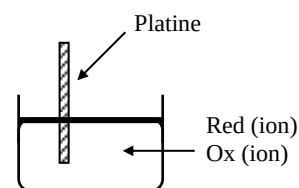
\* **électrode formé par un couple redox du type :  
ion / métal**



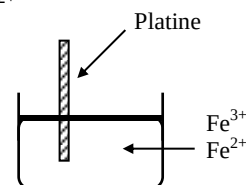
**Exple :**  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$



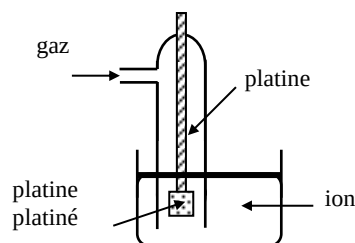
\* **Électrode formé par un couple redox du type :  
ion / ion**



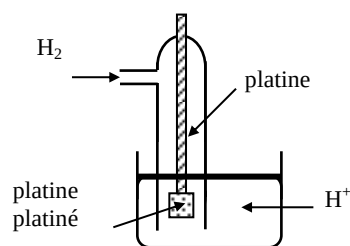
**Exple :**  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$



\* **Électrode formé par un couple redox du type :  
ion / gaz ou gaz / ion**



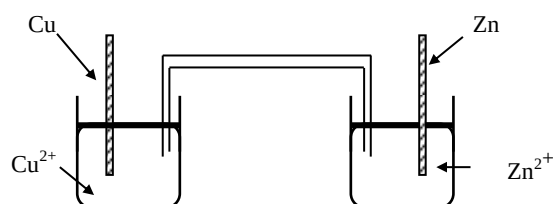
**Exple :** L'Electrode Normale à Hydrogène (E.N.H) : c'est la demi-pile associée au couple redox  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{gaz})$  dans les conditions standard suivantes:  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$  ;  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$



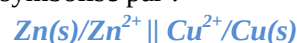
### II.4 Symbole d'une pile

Le symbole d'une pile consiste à écrire cette pile suivant son schéma en respectant l'emplacement de chaque compartiment.

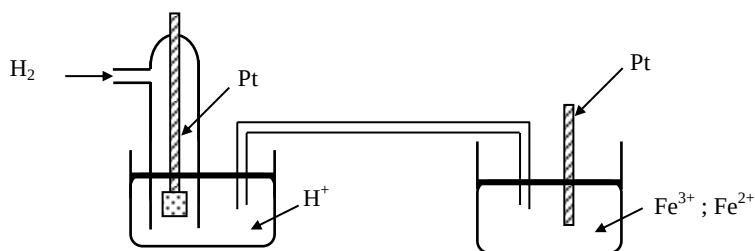
\* Considérons par exemple la pile Daniell:



Cette pile est symbolisé par :



Considérons une pile présentée par le schéma suivant:

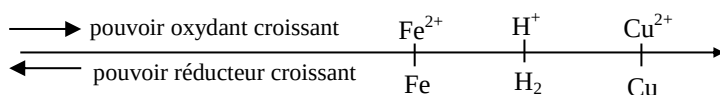


Cette pile est symbolisée par :



### III. PREVISION DE LA REACTION D'OXYDO-REDUCTION PREPONDERANTE

Les couples redox peuvent être classés suivant leur potentiel d'électrode E ou bien le potentiel standard E°.



Plus le potentiel standard est élevé, plus le pouvoir oxydant augmente.

Plus le potentiel standard est faible, plus le pouvoir réducteur augmente.

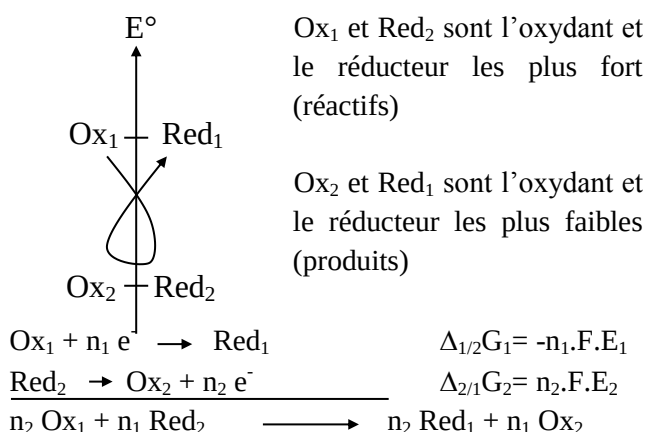
#### III.1 Réaction d'oxydoréduction bilan ; Règle de Gamma

Il est possible de prévoir le sens de déroulement de la réaction d'oxydoréduction bilan ayant lieu entre deux couples redox en comparant les potentiels de chacun des couples utilisés.

Le sens sera de la façon telle que l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort en tant que réactifs pour donner l'oxydant et le réducteur les plus faibles comme produits.

Ceci est illustré par la règle de gamma  $\bowtie$

\* Supposons deux couples redox  $Ox_1/Red_1$  et  $Ox_2/Red_2$  tel que  $E_{Ox_1/Red_1}^0 > E_{Ox_2/Red_2}^0$



Pour cette réaction on peut écrire :

$$\Delta_r G = n_2 \cdot \Delta_{1/2} G_1 + n_1 \cdot \Delta_{1/2} G_2$$

$$\Delta_r G = n_2 \cdot (-n_1 \cdot F \cdot E_1) + n_1 \cdot (n_2 \cdot F \cdot E_2)$$

$$\Delta_r G = -n_1 \cdot n_2 \cdot F \cdot (E_1 - E_2)$$

L'affinité chimique s'écrit :

$$A = -\Delta_r G = n_1 \cdot n_2 \cdot F \cdot (E_1 - E_2)$$

D'une façon générale, pour une réaction d'oxydo-réduction on peut écrire :

$$\Delta_r G = -n \cdot F \cdot (E_1 - E_2) \text{ avec}$$

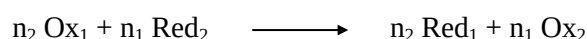
n : nbre d'échangés au cours de la réaction redox.

$E_1$  : Potentiel du couple qui subit la réduction.

$E_2$  : Potentiel du couple qui subit l'oxydation.

#### III.2 Calcul de la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

Considérons la réaction d'oxydoréduction en solution :



La constante d'équilibre de cette réaction étant

$$K = \frac{[Red_1]_{eq}^{n_2} \cdot [Ox_2]_{eq}^{n_1}}{[Ox_1]_{eq}^{n_2} \cdot [Red_2]_{eq}^{n_1}}$$

L'équilibre est atteint lorsque la relation suivante est

$$\text{vérifiée : } E_{Ox_1/Red_1} = E_{Ox_2/Red_2}$$

La constante d'équilibre est donnée par la relation

$$\text{suivante : } K = 10^{\frac{n}{0,06} \cdot (E_1^0 - E_2^0)}$$

n : nbre d'échangés au cours de la réaction redox

$E_1^0$  : potentiel standard du couple qui subit la réduction (celui qui possède  $E^0$  le plus élevé).

$E_2^0$  : potentiel standard du couple qui subit l'oxydation (celui qui possède  $E^0$  le moins élevé).