

# RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

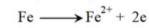
## Précisions cours polycopié

**Oxydation = perte d'électrons**

**Réduction = gain d'électrons**

Si on laisse un métal dehors il rouille, on peut aussi dire qu'il s'oxyde → Mnémo : qd ca rouille ca s'abîme → a force on perd de la matière => oxydation = perte d'e-

☞ L'oxydation d'un corps correspond à une perte d'électron(s)



☞ La réduction d'un corps correspond à un gain d'électron(s)



☞ Un oxydant est un corps ionique ou neutre capable de capter un ou des électrons provenant d'une autre espèce chimique. Il se trouve alors réduit.

☞ Un réducteur est un corps ionique ou neutre capable de céder un ou des électrons provenant d'une autre espèce chimique. Il se trouve alors oxydé.

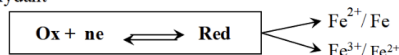
| Oxydants                                                    | Réducteurs                                                      |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$   | $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ |
| $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ | $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$     |

☞ Gain ou perte d'électron(s) sont des processus inversibles  
les transformations d'un état oxydé à un état réduit peuvent se réaliser dans les 2 sens

☞ A chaque oxydant correspond un réducteur et inversement

☞ Formes oxydée et réduite d'un même corps constitue un couple d'oxydo-réduction ou couple Redox

☞ Par convention pour désigner un couple redox, on fait figurer à gauche de la réaction inversible l'oxydant



☞ Selon la facilité d'un oxydant à capter un ou des électrons on définit

✦ oxydant fort: grande facilité à capter les électrons

✦ oxydant faible: peu de facilité à capter les électrons

☞ Un couple Redox est d'autant plus fort que son caractère oxydant est marqué

✦ la force d'un couple Redox est caractérisée par une grandeur appelée potentiel redox standard:  $E^\circ$  (V)

✦ les valeurs de  $E^\circ$  se trouvent dans des tables numériques spécifiques 3

Par convention : on note l'oxydant à gauche et le réducteur à droite

NB :  $\text{Fe}^{2+}$  = ferreux  $\text{Fe}^{3+}$  = ferrique

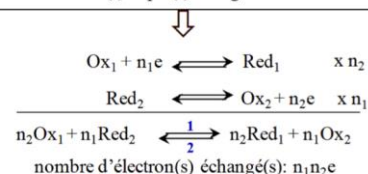
Page 166 : Pour qu'un corps puisse récupérer un (ou plusieurs électrons), il faut qu'il y en ai un autre qui lui en ai fourni. C'est pour cela qu'on parle de couple Redox

☞ mettent en jeu un échange d'électron(s) entre oxydants et réducteurs

☞ font intervenir obligatoirement 2 couples redox:  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$ ,  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$ :

✦ la forme oxydée de l'un réagit avec la forme réduite de l'autre

✦ le nombre d'électron(s) capté(s) est égal au nombre d'électrons cédé(s)

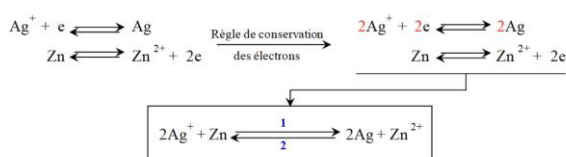


Le sens d'évolution de la réaction dépend de la force relative des 2 couples Redox

Si force de  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  ( $E^\circ_1$ ) >  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$  ( $E^\circ_2$ ) → évolution dans les sens (1)

Si force de  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$  ( $E^\circ_2$ ) >  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  ( $E^\circ_1$ ) → évolution dans les sens (2)

Exemple: Soit les couples  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$



Les tables numériques donnent:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

le couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  est plus fort que le couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$   
la réaction évolue dans le sens 1

expérimentalement si l'on plonge une lame de Zn dans une solution d' $\text{Ag}^+$   
la lame se recouvre d'un dépôt d'Ag.

Page 168 : L' $\text{Ag}^+$  se réduit en Ag et le Zn s'oxyde en  $\text{Zn}^{2+}$

Page 169 : NO = Nombre d'oxydation (et non pas oxyde d'azote !)

Il n'y aura pas de calculs de NO au concours, seuls ses exemples là sont à connaître.

Attention toutefois il peut y avoir des équations de réactions redox donc connaissez les NO en exemple.

De façon générale, l'établissement des réactions se fait en 4 étapes successives

**1<sup>ère</sup> Etape:**

- ✦ Ecrire les demi-réactions correspondant à chacun des couples redox
- ✦ Considérer l'oxydant comme réactif et le réducteur comme produit
- ✦ Tenir compte du nombre d'oxydation (NO) des éléments

**nombre d'oxydation (NO)**

le NO d'un élément dans une espèce chimique est égal à la charge qu'aurait cet élément si toutes les liaisons auxquelles il participe étaient ioniques

- Pour un corps simple le NO est nul
- Pour un ion monoatomique le NO = charge de l'ion
- Pour une espèce polyatomique la somme des NO des éléments = charge

**nombre d'oxydation (NO)**

| Espèces                                  | NO   |
|------------------------------------------|------|
| <u>Oxygène:</u> O                        | - II |
| O <sub>2</sub> et O <sub>3</sub>         | 0    |
| Peroxydes et peracides                   | - I  |
| <u>Hydrogène:</u>                        |      |
| lié à plus électronégatif que lui (HCl)  | + I  |
| lié à moins électronégatif que lui (LiH) | - I  |

**Exemples de calcul de NO**

**NO<sub>N</sub> = ? dans HNO<sub>3</sub> :**

$$\text{comme NO}_H = + I \text{ et NO}_O = - II \Rightarrow (+ I) + \text{NO}_N + 3(- II) = 0 \Rightarrow \text{NO}_N = + V$$

**NO<sub>I</sub> = ? dans IO<sub>4</sub><sup>-</sup> :**

$$\text{comme NO}_O = - II \Rightarrow \text{NO}_I + 4(- II) = - I \Rightarrow \text{NO}_I = + VII$$

**NO<sub>Cr</sub> = ? dans Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> :**

$$\text{comme NO}_O = - II \Rightarrow 2\text{NO}_{Cr} + 7(- II) = - II \Rightarrow \text{NO}_{Cr} = + VI$$

Tableau à connaître !

Page 170 :

Couple chromate / chrome

**2<sup>ème</sup> Etape:**

- ✦ Déterminer le nombre d'électrons mis en jeu

- faire la différence entre les NO de la forme oxydée et réduite de l'élément subissant la demi-réaction.
- si nécessaire multiplier la valeur obtenue par le nombre d'atomes subissant la réaction

**Exemple:**

Soit le couple **Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> / Cr<sup>3+</sup>**

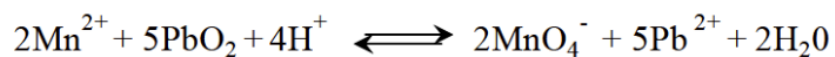
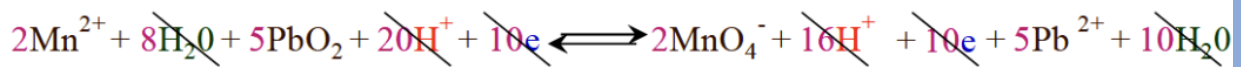
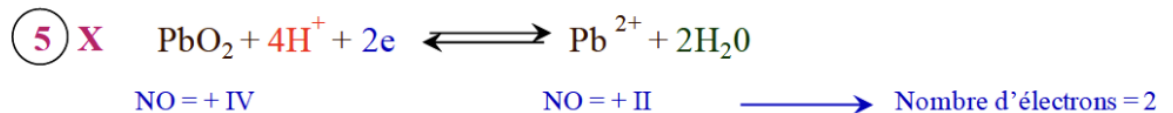
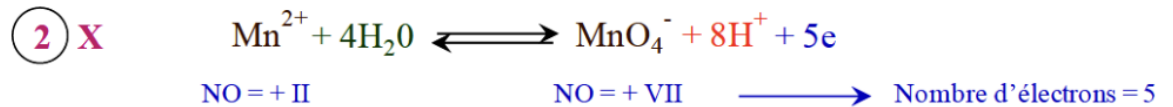
Les NO sont respectivement + VI et + III

Différence = 3

2 atomes de Cr subissant la réaction, 6 électrons sont échangés.

**B – Réactions d'oxydo-réduction:****B-1 Etablissement des réactions**

Exemple: Soit les couples redox  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ . Etablir la réaction d'oxydation de  $\text{Mn}^{2+}$  par  $\text{PbO}_2$ .



Sous entendu,  $\text{Mn}^{2+}$  est l'oxydant

Les réaction d'oxydo-réduction étant inversibles et spontanées, s'accompagnent d'une variation d'enthalpie libre  $\Delta G$ .

Considérant l'équation établie précédemment:

$$2\text{Mn}^{2+} + 5\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$$

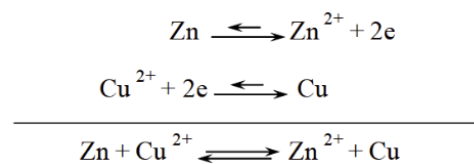
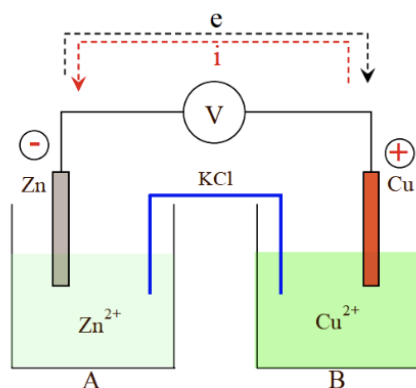
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(\text{MnO}_4^-)^2 (\text{Pb}^{2+})^5}{(\text{Mn}^{2+})^2 (\text{PbO}_2)^5 (\text{H}^+)^4}$$

Comme toute réaction inversible, la réaction évolue vers un équilibre dit équilibre d'oxydo-réduction défini par  $\Delta G = 0$  et caractérisée par la constante d'équilibre K

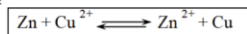
$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{(\text{MnO}_4^-)_{\text{eq}}^2 (\text{Pb}^{2+})_{\text{eq}}^5}{(\text{Mn}^{2+})_{\text{eq}}^2 (\text{PbO}_2)_{\text{eq}}^5 (\text{H}^+)_{\text{eq}}^4}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Lorsque  $\Delta G = 0 \rightarrow$  notion d'équilibre, à T constante Cnc = concentration

Piles - Equation de Nernst

Production d'un travail électrique

Piles - Equation de Nernst

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left( \frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}} \right) \quad \text{et} \quad \Delta G^0 = -RT \ln K \quad \text{avec} \quad K = \left( \frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}} \right)_{\text{eq}}$$

si la pile fonctionne réversiblement alors:  $\Delta G = W_{\text{électrique}}$  avec  $W_{\text{électrique}} = q \times E$

comme le travail est fourni par le système (pile) et que  $q = nxF$  ( $F = 96500$  Coulomb/mol)

$$\Delta G = -nFE \quad \text{dans des conditions quelconques}$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad \text{dans les conditions standards: } (C_{\text{nc}} = 1 \text{ mol/L; } T = 298\text{K et } P = 1 \text{ atm})$$

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln \left( \frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}} \right) \Rightarrow E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}} \right)$$

Piles - Equation de Nernst

dans l'exemple de pile étudiée où:  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

avec:

$$P = 1 \text{ atm; } T = 298\text{K; } F = 96500 \text{ C, } R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ et } \log x = (\ln x) / 2,3$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}} \right) \longrightarrow E = E^0 - \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}} \right)$$

Equation de Nernst

considérant:

✦ le nombre d'électrons échangés:  $n = 2$

✦ les potentiels standards  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$   $E^0 = -0,76\text{V}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$   $E^0 = +0,34\text{V}$

Calcul de E (f.e.m. de la pile):

$$E = (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0) - \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}} \right)$$

$$E = 1,10 - 0,03 \log \left( \frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}} \right)$$

Calcul de la constante d'équilibre K

$$1,10 = +0,03 \log \left( \frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}} \right)_{\text{eq}}$$

$$K = \left( \frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}} \right)_{\text{eq}} = 4,64.10^{36}$$

Fonction réversible de la variation d'enthalpie = travail électrique

Attention aux puissances, ici la cste d'équilibre est a la puissance 36 !

Conclusion sur ça :Piles - Equation de Nernst

En généralisant pour toute réaction d'oxydo-réduction de la forme:



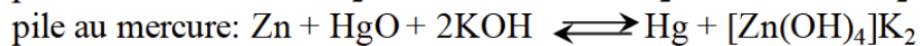
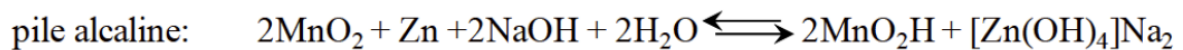
La loi de Nernst est de la forme:

$$E = E^0 - \frac{0,06}{n} \log \frac{(\text{Red}_1)^c (\text{Ox}_2)^d}{(\text{Ox}_1)^a (\text{Red}_2)^b}$$

**la différence de potentiel (E) étant fonction des concentrations ioniques**

- ✦ dosages par mesure de E: mesure potentiométrique du pH  
mesure potentiométrique d'espèces oxydantes ou réductrices

- ✦ conception de piles à usage courant:



pile à hydrogène

16

## SOLUTIONS ACIDOBASIQUES

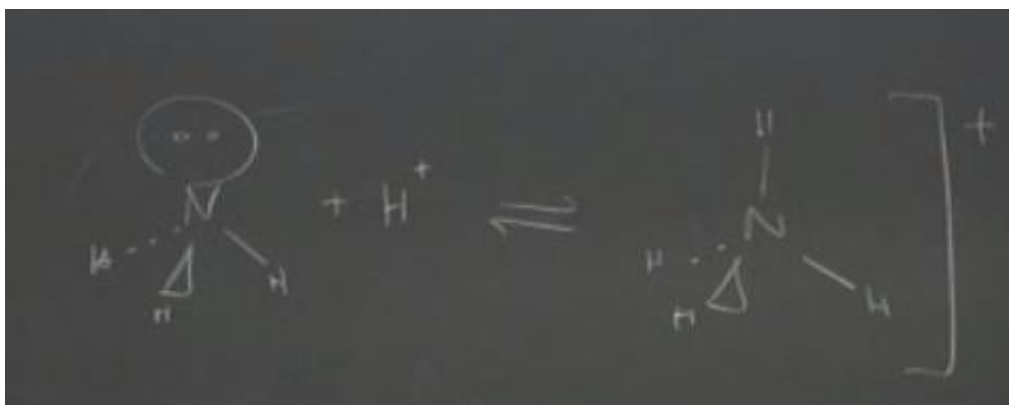
### Précisions cours polycopié

*2023 : le prof avait du retard il est allé très très très vite sur ce cours (- de 15 min) appui sur le poly +++++*

Réaction acido basique = TOUJOURS réversible OU inversible

On a un couple Ac/Ba et l'acide et la base d'un couple sont dits conjugués (ex :  $\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_4^+$ )

Eau = espèce amphotère → elle peut se comporter comme un acide ou comme une base, selon la situation elle fournit des hydroxyle ou des hydronium



Amphotère = Ampholyte = peut capter ou lâcher un proton

Le pH ne donne pas le caractère fort ou faible d'un acide ! le pH dépend uniquement de la concentration en  $\text{H}^+$ .

Le pKa permet de travailler avec des valeurs plus simples, on privilégiera toujours le pKa au Ka

NB : Les parenthèses montrent une concentration

POLY : Comprendre les relations et surtout bien apprendre les différentes formules de pH encadrées

Acide acétique/Acétate = base

Effet tampon maximum quand  $\text{pH} = \text{pKa}$  important