

---

# LEÇON 19 : OXYDOREDUCTION

---

## **Introduction :**

L'oxydoréduction représente une partie importante des réactions chimiques effectuées au laboratoire ou dans la nature. Ces réactions dépassant même le cadre de la chimie, étant à la base de la création de pile et de batterie. Le développement de la compréhension de l'oxydoréduction a également permis des avancées majeures dans la maîtrise de métallurgie en permettant la purification de minéraux extraits de la terre. D'un point de vue biologique, on peut citer le rôle des antioxydants dont le but est de limiter l'oxydation des molécules de notre corps.

Dans cette leçon, nous étudierons les bases du formalisme lié à l'oxydoréduction, ces notions ayant déjà été abordées au lycée, nous ferons un très rapide rappel puis nous introduirons la notion de nombre d'oxydation facilitant l'étude des couples.

Nous définirons les notions de potentiel de Nernst qui sera un outil majeur dans la compréhension des réactions d'oxydoréductions. Nous verrons également comment l'utiliser afin de prévoir le déroulement des réactions chimiques.

Nous étudierons enfin le principe des piles et des électrodes qui sont des concepts intimement liés à l'oxydoréduction et qui trouvent de nombreuses applications dans la vie quotidienne.

## **Niveau :**

1<sup>er</sup> année classe prépas

## **Pré-Requis :**

- Oxydoréduction (Lycée)
- Réactions acido-basiques

## **Objectifs :**

- Définir le formalisme lié à l'oxydoréduction.
- Expliquer le calcul des nombres d'oxydation.
- Décrire le potentiel de Nernst et son utilisation.
- Comprendre le fonctionnement des électrodes et des piles.

## I- RAPPELS ET DEFINITIONS

---

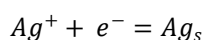
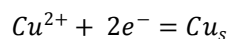
### a) Qu'est ce qu'une réaction d'oxydoréduction ?

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction faisant intervenir un échange d'électron entre deux couples d'espèces chimiques appelé couple oxydant-réducteur (ou Redox)

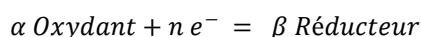
*Exemple de couple :  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$  ;  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}$*

*Remarque : L'oxydant est toujours placé à gauche, le réducteur à droite.*

Les éléments d'un même couple sont liés entre eux par une réaction faisant intervenir des électrons appelée demi-équation électronique :



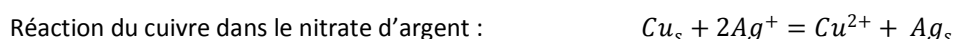
Une demi-équation prend la forme générale



- Lorsqu'une réaction chimique se fait dans le sens de l'apparition du Réducteur, il s'agit d'une réduction
- Lorsqu'une réaction chimique se fait dans le sens de l'apparition de l'Oxydant, il s'agit d'une oxydation

Remarque : Pour les demi-équations électroniques, on utilise des =

Une réaction d'oxydoréduction fait intervenir deux couples, on somme ainsi les deux-demi équations en ajustant le nombre d'électron afin qu'ils n'apparaissent plus dans l'équation :



On dit que :

- Le Cu a été oxydé par Ag<sup>+</sup> (formation de l'oxydant Cu<sup>2+</sup>)
- Ag<sup>+</sup> a été réduit par Cu (formation du réducteur Ag)
- Deux électrons ont été échangés.

Manip : On peut montrer la coloration en bleu du cuivre plongé dans le nitrate d'argent

## b) Calcul des nombres d'oxydation

**Pour cette partie, et la suivante, il peut être bon de préparer un transparent pour gagner du temps.**

Le nombre d'oxydation d'un élément est un numéro fixé à partir de règles que nous allons énumérer et qui permet de se rendre compte des propriétés d'oxydoréduction que possédera un élément chimique.

Le numéro d'oxydation (noté n.o.) est toujours écrit en chiffre romain.

Règles :

- **Corps simple et ions simple**

**No = nb de charge**

Exemple :  $no(\text{Fe}) = 0$  ;  $no(\text{Cu}^{2+}) = +II$  ;  $no(\text{S}^{2-}) = -II$

- **Molécule non chargée**

$$\sum no = 0$$

Pour déterminer le numéro d'oxydation de chaque élément on considère une « rupture » des liaisons covalentes polarisées, l'atome le plus électronégatif emportant avec lui les électrons. Un excédent ou une lacune d'électron modifiant son nombre d'oxydation selon la charge fictive dont il se retrouve affublé.

Un électron supplémentaire modifie le no par -I, une lacune électronique modifie le no par +I.

Exemple :  $H-Cl$  :  $no(H) = +I$   $no(Cl) = -I$  on a bien  $\sum no = 0$

$H-H$  : pas d'atome plus électronégatif  $no(H) = 0$

$H_2O$  : O plus électronégatif :  $no(H) = -I$  ;  $no(O) = +II$  ; on a toujours  $\sum no = 0$

De manière générale :

$$no(H) = +I \quad \text{et} \quad no(O) = -II$$

Remarque notable :

- Hydrure métallique (  $NaH$  ) alors  $no(H) = -I$
- Peroxyde (  $R-O-O-R$  ) : du fait de la symétrie  $no(O) = -I$

- **Ions complexes**

$$\sum no = nb \text{ de charge}$$

Exemple :  $SO_4^{2-}$  :  $no(S) + 4 no(O) = -II = no(S) + 4(-II)$  alors  $no(S) = +VI$

Remarque générale :

- Lorsque plusieurs atomes sont présents au sein d'une molécule de manière non équivalente (thiosulfate ( $S_2O_3^{2-}$ )), le nombre d'oxydation peut ne pas être entier et reflètera une « moyenne » de charge fictive.

### c) Utilisation des nombres d'oxydations

Les numéros d'oxydation permettent de voir rapidement les rôles (oxydant/ réducteur) dans une couple de même que prévoir le type de la réaction

- no grand : Oxydant no petit : Réducteur
- Réaction qui augmente no : Oxydation
- Réaction qui diminue no : Réduction

**De plus, la différence en valeur absolue du nombre d'oxydation donne rapidement le nombre d'électron échangé entre l'oxydant et le réducteur.**

**Remarque** : D'un point de vue chimie organique, en considérant les numéros d'oxydation du carbone on peut considérer le changement de groupe fonctionnel comme des oxydoréductions :

Exemple : Ethane (-3)  $\rightarrow$  Ethene  $\rightarrow$  (-2)  $\rightarrow$  Acétylène (-1)

Methanol (-2)  $\rightarrow$  Mathanal (0)  $\rightarrow$  Acide méthanoïque (2)

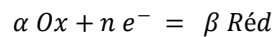
## II- POTENTIEL DE NERNST

---

### a) Expression

Le potentiel d'un couple oxydant-réducteur est un outil puissant permettant l'étude des réactions d'oxydoréduction.

Pour la réaction :



On définit le potentiel de Nernst par la formule :

$$E_{(Ox/red)} = E^{\circ}_{(Ox/red)} + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a_{Ox}^{\alpha}}{a_{red}^{\beta}} \right)$$

Le potentiel E s'exprime en V, le terme E° est appelé le potentiel standard.

Si la demi-équation fait intervenir d'autres espèces chimiques (comme des ions H+) il faut ajouter leurs activités au numérateur pour les espèces coté oxydant et au dénominateur pour les espèces coté réducteur.

E° est tabulé pour un couple avec chaque réactif dans son état standard à une température donnée. On trouve généralement des tables à 25°C.

### b) Echelle de potentiel

Grâce aux données tabulées du potentiel standard. Il est possible de classer les couples par potentiel standard croissant.

Cette échelle est pratique à l'emploi car elle permet rapidement de supposer le sens d'une réaction d'oxydoréduction grâce à la règle du gamma.

**Attention : La quantité qu'il faut comparer pour obtenir le sens des réactions est le potentiel et non le potentiel standard. L'échelle de potentiel standard reste un moyen indicatif de prévoir le sens de la réaction sans connaître les conditions initiales. Dans les faits, le potentiel dépend des conditions initiales.**

- Cas de l'eau :

L'eau est un amphotère redox, il peut être à la fois :

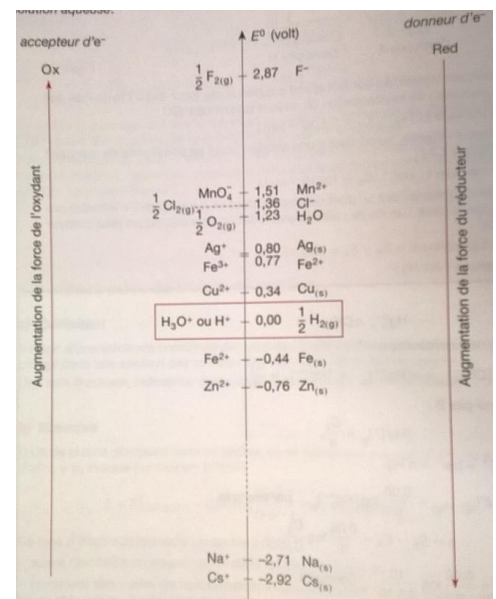
- Un oxydant : couple  $H_2O / H_2$  ( $no(H) = +1 - no(H) = 0$ ) Attention, l'équation dépend du milieu considéré (Acide/Basique)
- Un réducteur : couple  $O_2 / H_2O$  ( $no(O) = -II - no(O) = 0$ )

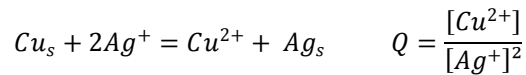
### c) Equilibre et potentiel.

**L'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction à lieu lorsqu'il y a égalité des potentiels pour chaque couple.**

Reprenons l'exemple de  $Cu^{2+} / Cu$   $E^{\circ} = 0,34 V$  ;  $Ag^+ / Ag$   $E^{\circ} = 0,80 V$

La règle du gamma indique que le sens de l'équation sera majoritairement dans le sens :





$$E_{(Ag+/Ag)} = E_{(Cu^{2+}/Cu)}$$

$$E_{(Ag+/Ag)}^0 + \frac{0,06}{2} \log([Ag^+]^2) = E_{(Cu^{2+}/Cu)}^0 + \frac{0,06}{2} \log([Cu^{2+}])$$

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

$$E_{(Ag+/Ag)}^0 - E_{(Cu^{2+}/Cu)}^0 = \frac{0,06}{2} \log(K)$$

Les potentiels standards permettent ainsi de déterminer la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction.

On retiendra la formule générale à 25 ° :  $\text{Log}K^\circ = \frac{n}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)$

Les potentiel E1 et E2 étant choisis de manière à ce que la réaction dans le sens du gamma soit à log K positif.

**Astuce** : Une réaction totale ( $K=10^5$ ) sera obtenue pour une différence de potentiel standard de l'ordre du dixième de Volt. Cela reste une estimation, il faut prendre en compte le nombre d'électrons et la concentration initiale pour confirmer cette hypothèse.

### III- PILES ET ELECTRODES

#### a) Lien entre potentiel d'oxydoréduction et potentiel électrique.

Une demi-pile est constituée d'une électrode plongée dans une solution. Elle est le siège d'une réaction d'oxydoréduction qui fait intervenir un échange d'électron.

Le potentiel d'électrode pour un couple redox est mesuré par la différence de potentiel :

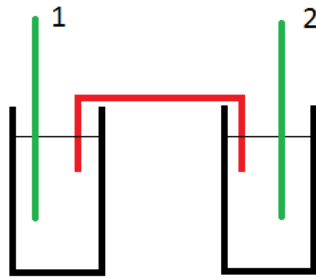
$$E_{(Ox/Red)} = V_{metal} - V_{solution}$$

Une pile est constituée de deux demi-piles reliées entre elle par un conducteur, les solutions étant relié par un pont salin assurant la fermeture du circuit.

Pour une pile (constitué de deux demi-piles 1 et 2), la tension à ses bornes est défini par :

$$e = V_1 - V_2 = V_1 - V_{sol} - (V_2 - V_{Sol}) = E_{(Ox/Red)1} - E_{(Ox/Red)2}$$

Si le pont salin n'apporte pas de potentiel.

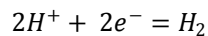


## b) Electrodes

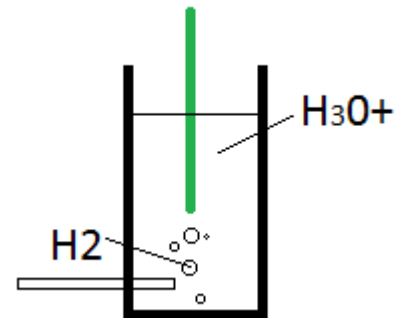
De manière expérimentale, on ne peut mesurer qu'une différence de potentiel avec un voltmètre. Pour déterminer un potentiel standard, il faut définir une référence, on utilise donc une électrode appelée « Electrode Standard à hydrogène ».

Il s'agit d'une électrode de platine, plongée dans une solution de  $C_0=1 \text{ mol.L}^{-1}$  (sans interaction entre les éléments chimique i.e. infiniment dilué) et sous un gaz de dihydrogène  $P_{H_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

Equation :



$$E_{ESH} = E^\circ_{(H^+/H_2)} + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} P_0\right) = E^\circ_{(H^+/H_2)} = 0V$$



Il s'agit d'une électrode idéale irréalisable en pratique. On utilise donc de manière approchée l'électrode normale à hydrogène (même condition sauf la non interactions des H+) qui possède un potentiel pris à 0 V.

- **Electrode de 1<sup>ère</sup> espèce**

Electrode en métal dans une solution contenant l'oxydant ou le réducteur du métal : Ag dans Ag+

Electrode contenant un gaz et une solution contenant l'oxydant ou le réducteur du gaz : H2 dans H+ avec ESH ou ENH

- **Electrode de 2<sup>e</sup> espèce**

Electrode métallique en contact avec un sel peu soluble et un sel à anion commun : ECS (Hg/Hg2Cl2/Cl-)

Electrode à chlorure d'argent : Ag/AgCl/Cl- :

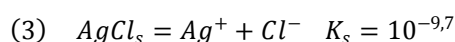
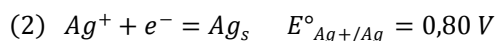
Manipulation (Facultative, elle prend beaucoup de temps):

- Electrolyse d'une électrode d'argent dans une solution HCL 10-1mol/L (Cf. [4]) (4,5 V – 5 min)
- Après le dépôt d'une couche d'AgCl, on trempe l'électrode dans du KCL saturée
- On mesure le potentiel de l'électrode avec une ECS ( E AGcl : 0,177 V // E ECS : 0,25 V)
- On peut mesurer le potentiel d'une solution de Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> équimolaire (E attendu : 0,77V).

Décrite en partie dans [4]

L'avantage est que l'électrode conserve un potentiel constant indépendant de la solution dans laquelle elle est plongée.

**Démo** : Equation de l'électrode : (1)  $AgCl + e^- = Ag_s + Cl^-$



$$\text{Potentiel d'électrode : } E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} = E^\circ_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} + 0,06 \log\left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]}\right)$$

Ce potentiel est à l'équilibre avec celui de l'équation 2 :

$$E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \log([\text{Ag}^+]) = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \log(K_s/[\text{Cl}^-])$$

$$\text{Le potentiel standard du couple AgCl/Ag : } E^\circ_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \log(K_s)$$

$$\text{Le potentiel de l'électrode Ag/AgCl/Cl}^- : E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \log(K_s) + 0,06 \log\left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]}\right)$$

En maintenant la solution saturée en KCl, on maintient la concentration en Cl<sup>-</sup> (4,7 mol.L<sup>-1</sup>), le potentiel de l'électrode est donc constant.

$$E = 0,177 \text{ V}$$

- **Electrode de 3<sup>e</sup> espèce**

Electrode de métal inerte (platine) plongé dans une solution contenant les formes Ox/Red d'un même couple.

A partir de la référence (ESH), on définit de proche en proche les potentiels standards d'électrode des couples redox.

Ex : On relie une ENH avec une électrode de cuivre dans une solution molaire de Cu<sup>2+</sup>

$$e = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{ENH}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V à } 25^\circ$$

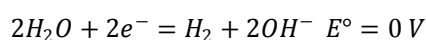
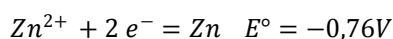
On peut également utiliser une électrode de seconde espèce dont le potentiel est connu à la place de l'ENH.

### c) Piles

**Exemple de deux piles historique : La pile Volta / La pile Daniell**

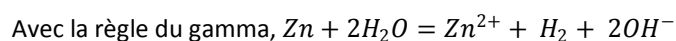
- **Pile Volta (1800)**

Disque de cuivre et de zinc séparé par un tissu imbibé d'eau salé (électrolyte). Fait intervenir deux réactions d'oxydoréduction



Le Zn joue le rôle d'électrode de 1<sup>ère</sup> espèce

Le Cuivre joue le rôle d'électrode de 3<sup>ème</sup> espèce



Au fur et à mesure que la pile débite, le Zn est consommé. Il y a un dégagement de dihydrogène et le milieu devient de plus en plus basique.

La pile Volta à révolutionné l'utilisation de l'électricité en créant une source d'électricité continue et portable (avant on généré de l'électricité par frottement et donc par décharge).

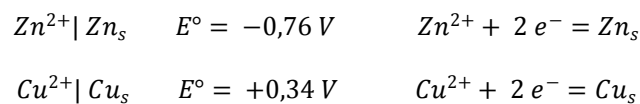
- **Pile Daniell (1836)**

Zinc dans  $Zn^{2+}$  et Cuivre dans  $Cu^{2+}$  (deux compartiments séparés, reliés par un pont salin en KCl)

Les deux électrodes sont de 1<sup>ères</sup> espèces.

Remplace rapidement la pile Volta car moins corrosive et plus efficace.

Les couples sont



La règle des gammas indique que l'équation se fera majoritairement dans le sens :

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu \quad Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$e = E_{(Cu^{2+}/Cu)} - E_{(Zn^{2+}/Zn)} = E_{(Cu^{2+}/Cu)}^0 - E_{(Zn^{2+}/Zn)}^0 - \frac{0,06}{2} \log_{10} \left( \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}\right)$$

Supposons que les compartiments possèdent une concentration initiale de 1 mol.L<sup>-1</sup>, la pile neuve débitera une tension de :

$$e = E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0 = 1,10 V$$

On appel Force électromotrice, ou f.e.m. la tension au borne d'une pile en circuit ouvert (i=0 donc pas d'avancement) à l'état initial.

Une pile vide signifie égalité des potentiels, on retrouve l'expression de l'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction.

$$E_{(Cu^{2+}/Cu)}^0 - E_{(Zn^{2+}/Zn)}^0 = \frac{0,06}{2} \log_{10}(K)$$

d) Utilisation des électrodes : Dosage du diiode dans la Bétadine par du thiosulfate

Manip :

- Dosage de la Bétadine (1% d'iode)
- Suivi par colorimétrie (avec ajout d'empois d'amidon pour être plus net)
- Suivi par potentiométrie (ECS / Pt).

La manipulation est dans [3]

**Attention ! les valeurs indiquées ne sont pas bonne, de même qu'ils truandent leurs résultats.**

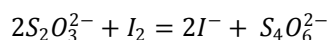
Avec leurs données, on trouve un volume équivalent à 4 mL et un saut de potentiel rapide. Il vaut mieux dilué par 4 la solution de thiosulfate qu'ils indiquent ( $12,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  plutôt que  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et avoir un volume



équivalent à 16 mL

Réaction : Deux couples redox :  $I_2/I^-$   $E^\circ = +0,54 V$        $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$  :  $E^\circ = +0,08 V$ .

La règle du gamma permet d'affirmer que la réaction se fera dans le sens de la consommation du diiode.



La différence de  $E^\circ$  permet de présager une réaction quantitative.

### **Conclusion :**

Nous avons pu voir au cours de cette leçon, les grandes lignes de l'oxydoréduction, en définissant le vocabulaire et les outils nécessaires pour comprendre les concepts. Les piles et l'électrolyse sont des applications de l'oxydoréduction qui ont permis de grandes avancées dans l'histoire de l'humanité permettant une meilleure maîtrise de l'électricité.

Il est également à noter que les réactions d'oxydations sont très utilisées dans le contrôle qualité de produit par des dosages faisant intervenir des indicateurs colorés redox (Bleu de méthylène / Diphénylamine) ou la potentiométrie.

Au cours de cette leçon nous nous sommes restreint à l'analyse des réactions d'oxydoréduction d'un point de vue thermodynamique sans prendre en compte les effets cinétiques. On peut citer par exemple les effets de corrosion des métaux en extérieur. Ces réactions sont en pratique très lente mais on ne peut le deviner à partir des seules informations de potentiels, il faut une analyse de courbe intensité potentiel qui fera l'objet d'un autre cours.

Un autre point que j'ai choisis d'occulter est l'influence du pH dans les réactions d'oxydoréductions qui joue un rôle souvent déterminant sur la stabilité ou l'existence de certaines espèces. Pour comprendre ces considérations, l'utilisation des diagrammes E-pH sont nécessaires et feront également l'objet d'une leçon ultérieure.

### Bibliographie :

- [1] Tec et Doc – PCSI – Nouveaux programmes
- [2] H Prépas – Chimie 2 – PCSI – Anciens programmes
- [3] Des expériences de la famille Red-Ox - Danielle Cachau-Herreillat
- [4] L'oxydoréduction. Concepts et expériences Broché - Sarrazin