

1 Oxydant et réducteur

1.1 Définitions

Un oxydant est une espèce chimique qui capte un ou plusieurs électrons.

Un réducteur est une espèce chimique qui cède un ou plusieurs électrons.

1.2 Couple oxydant/réducteur

Un couple redox ou couple oxydant/réducteur est l'association de deux espèces chimiques dont chacune peut être obtenue à partir de l'autre lors d'une réaction impliquant un échange d'électrons. Il est noté Ox/Red et par convention l'oxydant du couple est toujours cité en premier.

Exemples :

- Couple Cu^{2+}/Cu . L'oxydant est Cu^{2+} et le réducteur est Cu
- Couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. L'oxydant est H_2O et le réducteur est H_2

1.3 Equation de demi-réaction d'un couple oxydant/réducteur

La transformation chimique qui permet de passer d'une espèce du couple oxydant/réducteur à l'autre peut être modélisée par une équation de demi-réaction. Cette équation de demi-réaction traduit le transfert d'électrons qui se fait entre l'oxydant et le réducteur.

Une équation de demi-réaction s'écrit en respectant :

- la conservation des éléments chimiques.
- la conservation de la charge électrique.

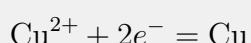
Pour un couple redox Ox/Red, l'équation de demi-réaction s'écrit :



Cette équation de demi-réaction peut également s'écrire :



Exemple : On considère le couple Cu^{2+}/Cu . L'équation de demi-réaction s'écrit :



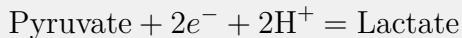
1.4 Exemples d'oxydants et de réducteurs dans les systèmes biologiques

Dans les systèmes biologiques, de nombreuses réactions métaboliques reposent sur des transferts d'électrons entre des couples oxydant/réducteur. Ces réactions d'oxydoréduction jouent un rôle fondamental dans la production d'énergie cellulaire.

Parmi les couples les plus importants figurent pyruvate/lactate, NAD^+/NADH , et FAD/FADH_2 .

Chaque couple peut être représenté par une demi-équation illustrant le gain ou la perte d'électrons selon le contexte métabolique.

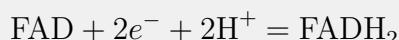
Exemple 1 : Couple pyruvate/lactate. Ce couple intervient dans la fermentation lactique. L'équation de demi-réaction s'écrit :



Exemple 2 : Couple NAD^+/NADH . Ce couple est très fréquent dans les réactions d'oxydoréduction du métabolisme, comme dans la glycolyse, la décarboxylation du pyruvate, et le cycle de Krebs. L'équation de demi-réaction s'écrit :



Exemple 3 : Couple FAD/FADH_2 . Ce couple intervient notamment dans le cycle de Krebs. L'équation de demi-réaction s'écrit :



2 Réaction d'oxydo-réduction

2.1 Définition

Une réaction d'oxydo-réduction est une transformation chimique au cours de laquelle il y a un échange d'électrons entre l'oxydant d'un couple oxydant/réducteur et le réducteur d'un autre couple oxydant/réducteur. Cette réaction correspond à un transfert d'électrons. Au cours de cette réaction, Il y a donc à la fois oxydation et réduction d'où le nom de la réaction.

2.2 Écriture de l'équation de la réaction d'oxydo-réduction.

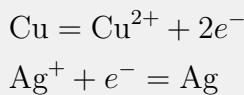
L'équation de la réaction d'oxydo-réduction est établie à partir des équations de demi-réactions de chacun des couples.

Pour trouver l'équation de réaction entre un oxydant et un réducteur, il faut :

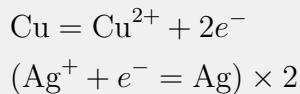
- Établir la demi-équation électronique de chaque couple.
- Multiplier l'une et/ou l'autre des demi-équations pour faire apparaître le même nombre d'électrons dans les deux demi-équations.
- Additionner les deux demi-équations de telle sorte à avoir l'oxydant et le réducteur réactifs du même côté.
- Vérifier qu'il n'y a plus d'électrons dans le bilan.

Exemple : Un ruban de cuivre plongé dans une solution de nitrate d'argent se recouvre d'argent et la solution devient bleue. Les couples oxydant/réducteur sont : Cu^{2+}/Cu et Ag^+/Ag

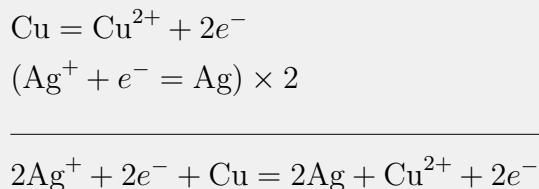
- 1ère étape : On note les demi-équations dans le sens de la réaction. Ici les ions argent Ag^+ réagissent avec le cuivre Cu .



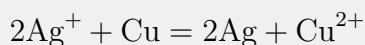
- 2ème étape : On équilibre le nombre d'électrons échangés



- 3ème étape : On additionne les réactions et les produits de chaque côté de l'égalité.



Les électrons sont simplifiés et on obtient :

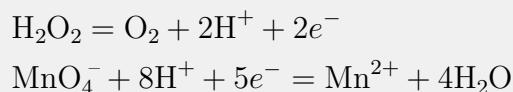


2.3 Équation d'une réaction d'oxydo-réduction en milieu acide

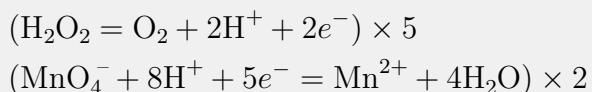
Pour trouver l'équation de réaction entre un oxydant et un réducteur en milieu acide, il faut établir la demi-équation électronique de chaque couple et effectuer la conservation de l'élément hydrogène en ajoutant des ions hydrogène H^+ . Puis effectuer ensuite les mêmes étapes que précédemment.

Exemple : Une solution de permanganate de potassium réagit avec l'eau oxygénée en milieu acide. On observe une décoloration de la solution violette de permanganate de potassium et un dégagement gazeux. Les ions permanganate MnO_4^- réagissent avec l'eau oxygénée H_2O_2 . Les couples rédox présents sont : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

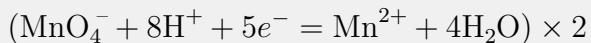
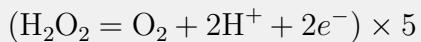
- 1ère étape : On note les demi-équations dans le sens de la réaction. On assure la conservation de l'élément oxygène en ajoutant des molécules d'eau H_2O et la conservation de l'élément hydrogène en ajoutant des ions hydrogène H^+



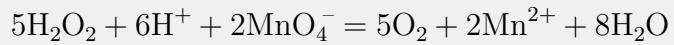
- 2ème étape : On équilibre le nombre d'électrons échangés



- 3ème étape : On additionne les réactions et les produits de chaque côté de l'égalité.



Les électrons et les ions hydrogène H^+ sont simplifiés et on obtient :



2.4 Équation de réactions d'oxydo-réduction en milieu biologique

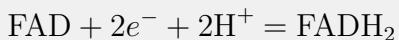
Les réactions d'oxydoréduction jouent un rôle fondamental dans le métabolisme cellulaire. Ces réactions sont souvent couplées à des systèmes biologiques de transporteurs d'électrons appelés co-enzymes ou transporteurs redox, comme le couple $NAD^+/NADH$ ou le couple $FAD/FADH_2$.

Dans le métabolisme, deux exemples illustrent particulièrement bien ce rôle des réactions redox :

- L'oxydation du glucose en acide gluconique, catalysée par l'enzyme glucose oxydase, fait intervenir le couple $FAD/FADH_2$.
- La chaîne respiratoire mitochondriale, cœur de la production d'énergie cellulaire, repose sur une succession de réactions d'oxydoréduction, dont l'une des plus importantes est le transfert d'électrons du $NADH$ à l'oxygène moléculaire.

Exemple 1 : Oxydation du glucose en acide gluconique. Les couples oxydant/réducteur sont : $C_6H_{12}O_7/C_6H_{12}O_6$ et $FAD/FADH_2$

- Demi-équations dans le sens de la réaction.

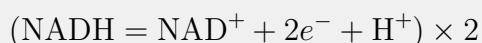
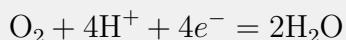


- On additionne les réactions et les produits de chaque côté de l'égalité et on simplifie :



Exemple 2 : Réaction d'oxydoréduction au cours de la chaîne respiratoire mitochondriale. Les couples oxydant/réducteur sont : O_2/H_2O et $NAD^+/NADH$

- Demi-équations dans le sens de la réaction.



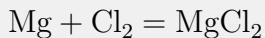
- On additionne les réactions et les produits de chaque côté de l'égalité et en multipliant la deuxième équation par deux puis on simplifie :



2.5 Identifier une réaction d'oxydoréduction à partir de son équation

Pour identifier une d'oxydoréduction à partir de son équation, il faut comparer les réactifs et les produits pour voir quels éléments ou ions changent. Une réaction d'oxydoréduction implique un transfert d'électrons entre deux espèces.

Exemple : On considère l'équation de réaction suivante :



D'après cette équation, on peut remarquer que :

- Mg (métal) devient un ion magnésium Mg^{2+} qui est un composant de MgCl_2 . Il a donné des électrons.
- Cl_2 (molécule neutre) devient des ions chlorure Cl^- dans MgCl_2 . Elle a reçu des électrons.

Il s'agit donc d'une réaction d'oxydoréduction où les deux couples oxydant/réducteur qui interviennent sont les couples Mg^{2+}/Mg et Cl^-/Cl_2 .

3 Potentiel d'oxydoréduction d'un couple oxydant/réducteur

3.1 Définition

Le potentiel d'oxydoréduction est une grandeur thermodynamique associée à un couple oxydant/réducteur. Le potentiel d'oxydoréduction est noté $E_{(Ox/Red)}$ et est exprimé en volts (V).

Il correspond à la différence de potentiel électrique à vide entre une demi-pile constituée par ce couple et une autre demi-pile de potentiel fixé, appelée électrode de référence (par exemple, l'électrode standard à hydrogène (ESH)).

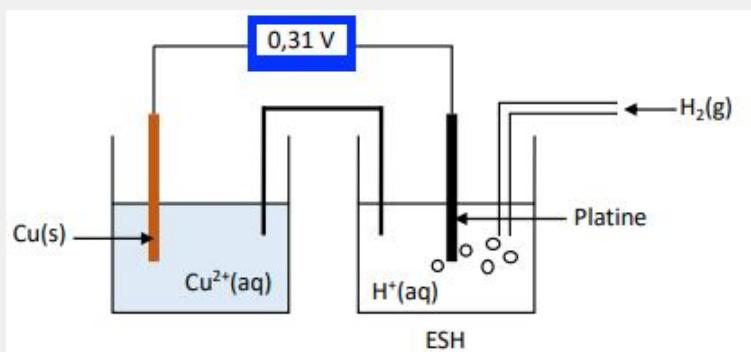
Par convention, le potentiel d'oxydoréduction d'un couple oxydant/réducteur correspond à la différence de potentiel (force électromotrice) de la pile constituée par :

- une demi-pile contenant les deux membres de ce couple oxydant/réducteur
- une électrode standard à hydrogène.

On a alors :

$$E_{(Ox/Red)} - E_{(ESH)} = E_{(Ox/Red)} - 0,00 \text{ V} = E_{(Ox/Red)}$$

Exemple : Potentiel d'oxydoréduction du couple Cu^{2+}/Cu



Le potentiel d'oxydoréduction du couple Cu^{2+}/Cu correspond donc à la différence de potentiel de la pile représentée ci-dessus : Ici, $E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,31 \text{ V}$

3.2 Potentiel redox standard

Le potentiel redox standard d'un couple oxydant/réducteur, noté $E_{(Ox/Red)}^\circ$ et exprimé en volts, correspond au potentiel de ce même couple mesuré dans des conditions dites "standards" : température égale à 25°C, pression de 1 bar, rapport des concentrations entre la forme oxydée et la forme réduite égale à 1 ...

Plus généralement, pour une température donnée, il s'agit d'une constante caractéristique du couple oxydant/réducteur considéré. Comme le potentiel, il peut être positif ou négatif.

Exemple : Potentiels redox standard

Couple	E° (V)
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,78
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	1,51
Ag^+/Ag	0,80
Zn^{2+}/Zn	- 0,76

3.3 La relation de Nernst

Il est possible de calculer le potentiel d'oxydoréduction d'un couple oxydant/réducteur en utilisant la relation de Nernst.

On considère un couple Ox/Red dont les deux membres sont liés par la demi-équation électro-
nique :



Le potentiel d'oxydoréduction de ce couple, noté $E_{(Ox/Red)}$, est donné par la relation de Nernst :

Expression de la relation de Nernst

$$E_{(Ox/Red)} = E_{(Ox/Red)}^\circ + \frac{R \times T}{n \times F} \times \ln \left(\frac{[\text{Ox}]_{eq}^a \times [\text{H}^+]_{eq}^c}{[\text{Red}]_{eq}^b} \right)$$

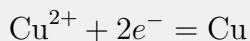
- $E_{(Ox/Red)}$: potentiel d'oxydoréduction du couple oxydant/réducteur en V
- $E_{(Ox/Red)}^\circ$: potentiel redox standard du couple oxydant/réducteur en V
- R : constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- T : température en K
- n : nombre d'électrons échangés
- F : constante de Faraday, $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$
- $[\text{Ox}]_{eq}$: concentration de l'oxydant à l'équilibre en mol.L^{-1}
- $[\text{Red}]_{eq}$: concentration du réducteur à l'équilibre en mol.L^{-1}

A 25°C, la relation de Nernst s'écrit plus simplement :

Expression de la relation de Nernst à 25°C

$$E_{(Ox/Red)} = E_{(Ox/Red)}^\circ + \frac{0,06}{n} \times \log \left(\frac{[\text{Ox}]_{eq}^a \times [\text{H}^+]_{eq}^c}{[\text{Red}]_{eq}^b} \right)$$

Exemple : L'ion cuivre (II) Cu^{2+} et le cuivre Cu sont liés par la demi-équation électronique :



À 25°C, le potentiel du couple Cu^{2+}/Cu s'écrit :

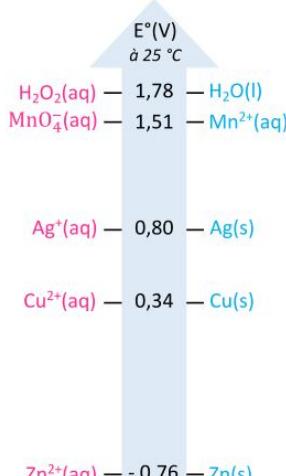
$$E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^\circ + \frac{0,06}{2} \times \log ([\text{Cu}^{2+}]_{eq}) \text{ avec } E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^\circ = 0,34 \text{ V}$$

4 Sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydoréduction

4.1 Échelle des potentiels redox standard

Les couples oxydant/réducteur peuvent être classés sur un axe vertical en fonction de la valeur de leur potentiel redox standard E° . La connaissance des potentiels redox standards permet de situer les couples étudiés sur une échelle des couples oxydant/réducteur.

Échelle des potentiels redox standard



La chaîne respiratoire mitochondriale est un ensemble de complexes protéiques permettant le transfert d'électrons issus du NADH et du FADH_2 vers l'oxygène moléculaire. Ce transfert se fait selon une échelle de potentiels standards croissants, assurant la libération progressive d'énergie. Cette énergie est utilisée pour la synthèse d'ATP via la phosphorylation oxydative.

Échelle des potentiels redox standard des transporteurs de la chaîne respiratoire

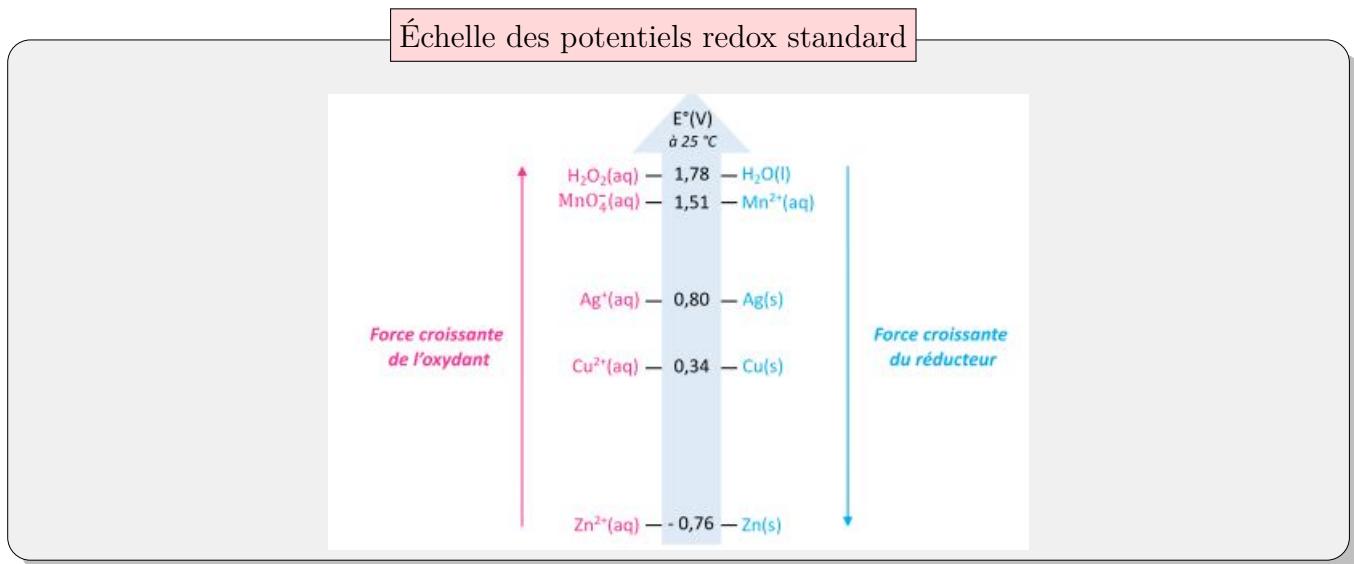
Complexe	Enzyme respiratoire	Couple rédox	Potentiel standard
I	NADH déshydrogénase	$\text{NAD}^+ / \text{NADH}$	-0,32 V
II	Succinate déshydrogénase	$\text{FMN ou FAD} / \text{FMNH}_2 \text{ ou FADH}_2$	-0,20 V
III	Cytochrome c réductase	$\text{Coenzyme Q}_{10 \text{ ox}} / \text{Q}_{10\text{H}_2}$	+0,06 V
		$\text{Cytochrome b}_{\text{ox}} / \text{Cytochrome b}_{\text{rédu}}$	+0,12 V
IV	Cytochrome c oxydase	$\text{Cytochrome c}_{\text{ox}} / \text{Cytochrome c}_{\text{rédu}}$	+0,22 V
		$\text{Cytochrome a}_{\text{ox}} / \text{Cytochrome a}_{\text{rédu}}$	+0,29 V
		O_2 / HO^-	+0,82 V

Conditions : pH = 7

4.2 Force relative des oxydants et des réducteurs

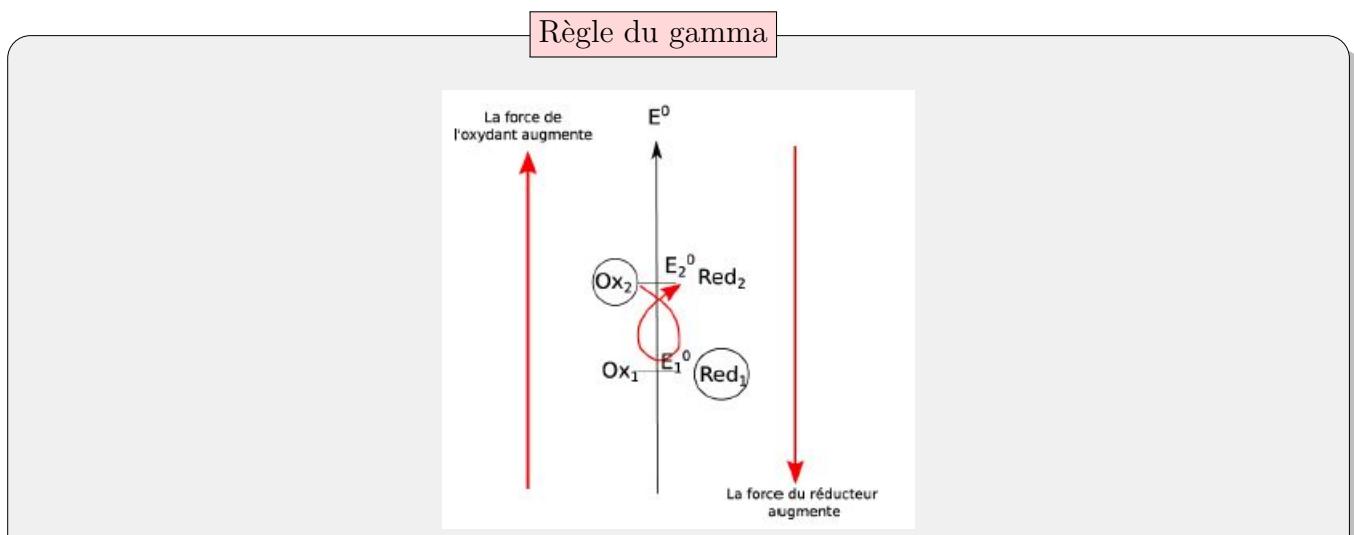
Le potentiel redox standard E° caractérise l'aptitude d'un oxydant à capter des électrons ou celle d'un réducteur à en céder.

- Un oxydant est d'autant plus fort qu'il capte facilement des électrons et que le potentiel standard du couple auquel il appartient est grand.
- Un réducteur est d'autant plus fort qu'il cède facilement des électrons et que le potentiel standard du couple auquel il appartient est petit.



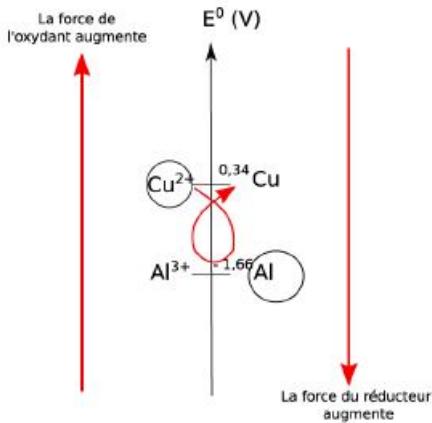
4.3 Prévision du sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydoréduction

La réaction spontanée se produisant entre deux couples d'oxydoréduction est celle qui se produit entre l'oxydant le plus fort (de E° le plus élevé) et le plus fort réducteur (de E° le plus faible). On applique "la règle du gamma". On considère les deux couples d'oxydoréduction suivants : Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 avec $E^\circ_{(\text{ox2/red2})} > E^\circ_{(\text{ox1/red1})}$

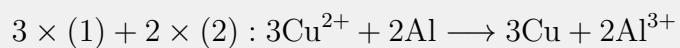
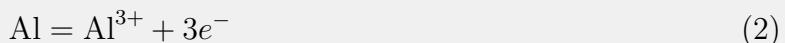
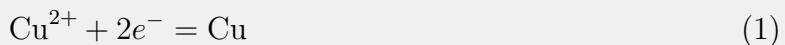


On a la réaction : $\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 \longrightarrow \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$

Exemple : Couples oxydant/réducteur : Cu^{2+}/Cu ($E^\circ = 0,34 \text{ V}$) et Al^{3+}/Al ($E^\circ = -1,66 \text{ V}$)



D'après la règle du "gamma", les ions cuivre Cu^{2+} réagissent avec l'aluminium Al. Ce sont les réactifs. On écrit les demi-équations d'oxydoréduction de façon à ce que Al et Cu^{2+} soient les réactifs. On a donc les demi-équations suivantes :



Remarque : Pour écrire la réaction spontanée dans les conditions non standard, on raisonne avec les potentiels d'oxydoréductions réels (calculés à l'aide de la relation de Nernst), dans les conditions de l'expérience. Et on applique de la même manière la règle du "gamma".

4.4 Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

Il est possible de calculer la constante d'équilibre K° associée à une réaction d'oxydoréduction à partir de la valeur des potentiels standards des couples oxydant/réducteur mis en jeu.

Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont : Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 et leur potentiel redox standard respectif sont E_1° et E_2°

On considère la réaction d'oxydoréduction, mettant en jeu les couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 , suivante :



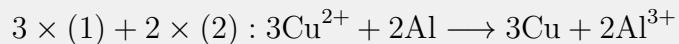
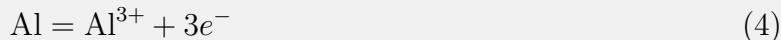
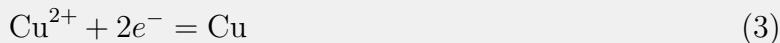
La constante d'équilibre K° de cette réaction a pour expression :

Expression de la constante d'équilibre K°

$$K^\circ = 10^{\frac{n}{0,06}(E_1^\circ - E_2^\circ)}$$

- K° : constante d'équilibre
- E_1° : potentiel redox standard du couple Ox_1/Red_1 (en V)
- E_2° : potentiel redox standard du couple Ox_2/Red_2 (en V)
- n : nombre d'électrons échangés

Exemple : Couples oxydant/réducteur : Cu^{2+}/Cu ($E^\circ = 0,34 \text{ V}$) et Al^{3+}/Al ($E^\circ = -1,66 \text{ V}$)
D'après la règle du "gamma", les ions cuivre Cu^{2+} réagissent avec l'aluminium Al. On a donc les demi-équations suivantes :



Au cours de cette réaction, le nombre d'électrons échangés est de 6.

La constante d'équilibre s'écrit donc :

$$K^\circ = 10^{\frac{n}{0,06}(E_1^\circ - E_2^\circ)} = 10^{\frac{6}{0,06}(0,34 - (-1,66))} = 10^{200}$$

Cette constante d'équilibre est très grande ($K^\circ > 10^3$) donc cela confirme que réaction entre les ions cuivre Cu^{2+} et l'aluminium Al est spontanée et totale.

5 Les électrodes

Les électrodes sont des capteurs utilisés pour mesurer des grandeurs électrochimiques, comme le pH, la concentration d'ions, le potentiel d'oxydoréduction, etc. Il existe différents types d'électrodes selon leur fonction. Les électrodes utilisées dans les montages électrochimiques peuvent être classées en deux catégories : Les électrodes de mesure, ou indicatrices et les électrodes de référence.

5.1 Les électrodes de mesure

5.1.1 Électrode de première espèce

Une électrode de première espèce est une électrode dans laquelle l'oxydant est dissout en solution et le réducteur est sous forme métallique. Elle permet la mesure de la concentration en ion métallique.

Dans ce type d'électrode, une plaque métallique en fer, zinc ou cuivre peut constituer une électrode de mesure dont le potentiel est relié à la concentration des ions métalliques.

Exemple : Électrode d'argent



L'électrode d'argent se présente le plus souvent sous la forme d'un petit barreau d'argent implanté dans une structure en verre surmonté d'un dispositif de connexion. Une telle électrode est dite "indicatrice" de la concentration en ions argent Ag^+ dans le milieu.

5.1.2 Électrode de troisième espèce

Il s'agit d'une électrode constituée par un métal inerte (inattaquable tel le platine) plongé dans une solution des formes "oxydant" et "réducteur" d'un même couple.

Une telle électrode, indicatrice d'un couple oxydant/réducteur est dite électrode rédox.

Exemple : Électrode de platine



L'électrode de platine est constituée d'un petit fil de platine implanté dans une structure en verre surmonté d'un dispositif de connexion. Elle permet d'avoir des informations sur les couples oxydant/réducteur dont les deux espèces sont dissoutes en solution, comme par exemple le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. On la distingue de l'électrode d'argent car le fil est en général fin alors que l'extrémité d'une électrode d'argent a un diamètre de quelques millimètres.

5.2 Électrode de référence ou électrode de deuxième espèce

Une électrode de deuxième espèce est une électrode dans laquelle l'oxydant est déposé sur le conducteur métallique sous forme de précipité et le réducteur est sous forme métallique. Il y a donc un anion en solution. L'électrode de référence est l'électrode standard à hydrogène. Pour des raisons techniques, sa manipulation est rare. On utilise plutôt des électrodes de référence de deuxième espèce.

Une électrode de référence doit avoir un potentiel fixe, de préférence connu, pendant le temps de la durée de l'expérience.

Exemple : Électrode argent-chlorure d'argent saturée



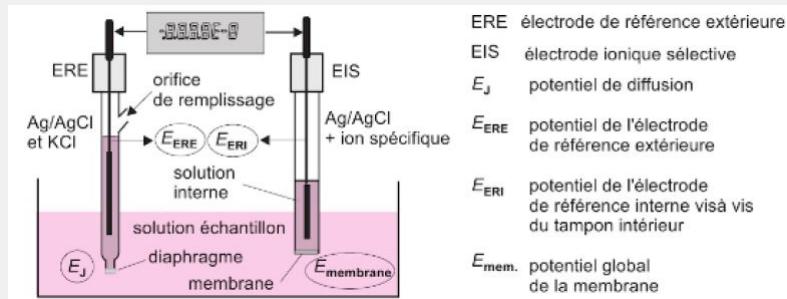
Il s'agit d'une électrode métallique (Ag) en contact avec un sel peu soluble de ce métal (AgCl) et d'un sel à anion commun (K^+ ; Cl^-). Le milieu de cette électrode est saturé en chlorure de potassium KCl de façon à maintenir la concentration en ion chlorure constante. Le potentiel de cette électrode est donc constant. Cette électrode sert de référence.

5.3 Électrode spécifique

5.3.1 Généralités

L'électrode spécifique comporte une électrode de référence interne baignant dans une solution contenant l'ion à analyser et servant de référence. Cette électrode est séparée de la solution échantillon par une paroi appelée membrane perméable au seul ion à analyser. Il faut également associer, à cette électrode spécifique, une électrode de référence.

Schéma de principe d'une électrode spécifique



Il existe une vingtaine d'électrodes ioniques spécifiques d'usage courant (Na^+ , H^+ , K^+ , Cl^- ...).

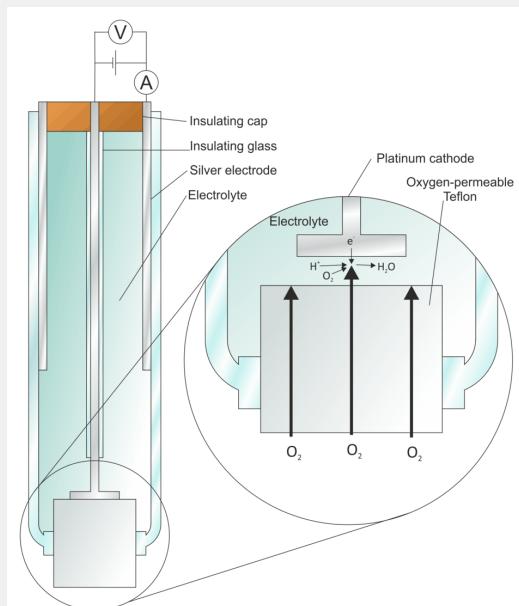
Remarque : L'électrode de pH encore appelée électrode de verre est une électrode ionique spécifiques aux ions H^+ . Le verre désigne la membrane qui assure le contact avec la solution. Il s'agit d'une mince paroi d'un verre spécial à forte teneur en sodium.

5.3.2 L'électrode de Clark

L'électrode de Clark est une électrode spécifique. Elle est conçue pour mesurer spécifiquement la concentration en oxygène dissous (O_2) dans une solution.

L'électrode de Clark est formée d'une cathode de platine et d'une anode d'argent entre lesquelles on maintient une différence de potentiel de 0,7 V.

Électrode de Clark



Sous l'influence de cette tension, le dioxygène dissous dans la solution de chlorure de potassium KCl traverse la membrane et est réduit à la cathode suivant la réaction (soit en milieu acide ou en milieu basique/neutre) :



Au contact de l'anode a lieu une autre réaction :



Il en résulte un courant très faible, proportionnel à la concentration en dioxygène du milieu dans lequel baigne l'électrode. C'est ce courant qui est amplifié et mesuré.