

CHAPITRE 2 : LES REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

1 Nombre d'oxydation

1.1 Définition

Le nombre d'oxydation (n.o) permet de caractériser l'état d'oxydation d'une espèce chimique pouvant comporter un seul type d'atomes ou plusieurs atomes différents. Par convention, le nombre d'oxydation est noté en chiffres romains.

Exemple : L'ion cuivre Cu^{2+} n'a pas le même état d'oxydation que le cuivre métallique Cu. Ils auront donc des nombres d'oxydation différents.

1.2 Conventions

Pour déterminer la valeur des nombres d'oxydation, on utilise les conventions suivantes :

— Convention 1 : Le nombre d'oxydation d'un atome dans un corps simple élémentaire (Na, Cu, ...) ou moléculaire (O_2 , H_2 , ...) est nul.

Exemples : Cu : n.o(Cu) = 0 Na : n.o(Na) = 0 O_2 : n.o(O) = 0

— Convention 2 : Le nombre d'oxydation d'un ion monoatomique (constitué d'un seul type d'atome) est égal à la charge de l'ion.

Exemples : Cu^{2+} : n.o(Cu) = + II Na^+ : n.o(Na) = + I Cl^- : n.o(Cl) = - I

— Convention 3 : Dans les corps composés, l'oxygène a généralement un nombre d'oxydation égal à - II (sauf dans les peroxyde comme H_2O_2) et l'hydrogène a habituellement un nombre d'oxydation de + I (sauf dans les hydrures comme NaH).

Exemples : H_2O : n.o(H) = + I et n.o(O) = - II HNO_3 : n.o(H) = + I et n.o(O) = - II

— Convention 4 : Dans les corps composés, la somme algébrique des nombres d'oxydation est égale à la charge portée par le corps composé.

Exemple 1 : HNO₃ :

$$\begin{aligned}n.o(H) + n.o(N) + 3 \times n.o(O) &= 0 \\n.o(N) &= -n.o(H) - 3 \times n.o(O) = -1 - 3 \times (-2) = +V\end{aligned}$$

Exemple 2 : SO₄²⁻ :

$$\begin{aligned}n.o(S) + 4 \times n.o(O) &= -2 \\n.o(S) &= -2 - 4 \times n.o(O) = -2 - 4 \times (-2) = +VI\end{aligned}$$

1.3 Utilisation des nombres d'oxydation : oxydant et réducteur

Le nombre d'oxydation de l'un des atomes de l'oxydant est plus élevé que le nombre d'oxydation du même atome dans le réducteur.

Exemple : Zn + 2H⁺ → Zn²⁺ + H₂

- n.o(Zn) passe de 0 à + II. L'oxydant est l'espèce chimique qui a le grand nombre d'oxydation donc Zn²⁺ est l'oxydant et Zn est le réducteur.
- n.o(H) passe de + I à 0. L'oxydant est l'espèce chimique qui a le grand nombre d'oxydation donc H⁺ est l'oxydant et H₂ est le réducteur.

2 Couple oxydant/réducteur ou couple redox

2.1 Définition

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 Cu²⁺/Cu. L'oxydant est Cu²⁺ et le réducteur est Cu

Couple H₂O/H₂. L'oxydant est H₂O et le réducteur est H₂

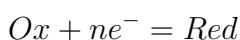
2.2 Équation de demi-réaction d'un couple oxydant/réducteur

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 :



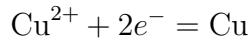
L'oxydant est un accepteur d'électrons.

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



Le réducteur est un donneur d'électrons

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



2.3 Quelques exemples d'oxydants et de réducteur

Oxydants et réducteurs usuels gazeux :

- Dihydrogène : réducteur, couple H^+/H_2
- Dioxygène : oxydant, couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
- Dichlore : oxydant, couple Cl_2/Cl^-

Oxydants et réducteurs en solution aqueuse

- Diiode : oxydant, couple I_2/I^-
- Eau oxygénée : oxydant et réducteur, couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$
- Ion fer (II) : oxydant et réducteur, couple Fe^{2+}/Fe et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

3 Réaction d'oxydo-réduction

3.1 Définition

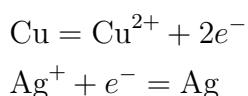
Une réaction d'oxydo-réduction est une transformation chimique au cours de laquelle il y a un échange d'électrons entre l'oxydant d'un couple oxydant/réducteur et le réducteur d'un autre couple oxydant/réducteur. Cette réaction correspond à un transfert d'électrons. Au cours de cette réaction, Il y a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

3.2 Ecriture de l'équation de la réaction d'oxydo-réduction.

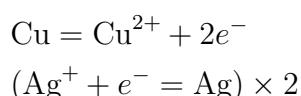
L'équation de la réaction d'oxydo-réduction est établie à partir des équations de demi-réactions de chacun des couples.

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

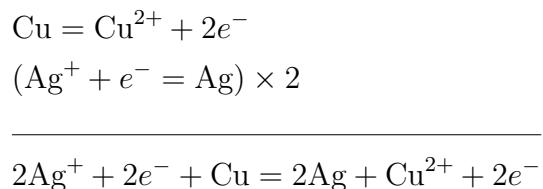
- 1ère étape : On note les demi-équations dans le sens de la réaction. Ici les ions argent Ag^+ réagissent avec le cuivre Cu.



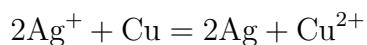
- 2ème étape : On équilibre le nombre d'électrons échangés



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



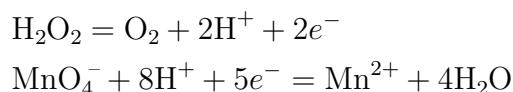
Les électrons sont simplifiés et on obtient :



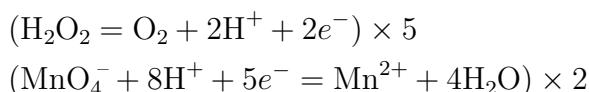
3.3 Equation d'une réaction d'oxydo-réduction en milieu acide

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 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

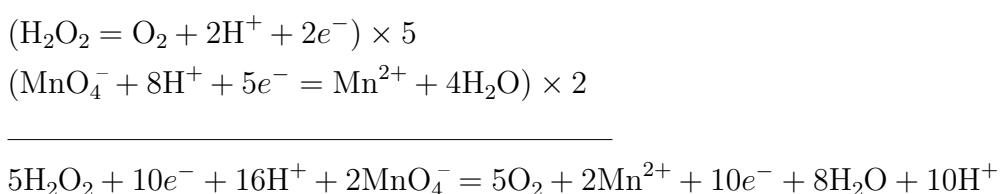
- 1ère étape : On note les demi-équations dans le sens de la réaction. On assure la conservation de l'élément oxygène en ajoutant des molécules d'eau H_2O et la conservation de l'élément hydrogène en ajoutant des ions hydrogène H^+



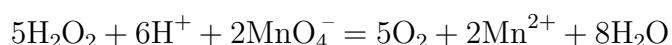
- 2ème étape : On équilibre le nombre d'électrons échangés



- 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 :



4 Piles électrochimiques

4.1 Constitution

Une pile est constituée de deux électrodes de nature différente plongeant dans un électrolyte (solution ionique). Chaque compartiment constitue une demi-pile. Les demi-piles sont reliées par un pont salin.

4.2 Les électrodes

Les électrodes doivent être de nature différente. En général, ce sont des métaux (fer, zinc, cuivre...). Mais les électrodes peuvent être en graphite ou en platine (ce sont des électrodes inertes). Les deux électrodes sont :

- La cathode : c'est l'électrode où arrivent les électrons et où se produit la réduction. Elle constitue la borne positive de la pile.
- L'anode : c'est l'électrode où partent les électrons et où se produit l'oxydation. Elle constitue la borne négative de la pile.

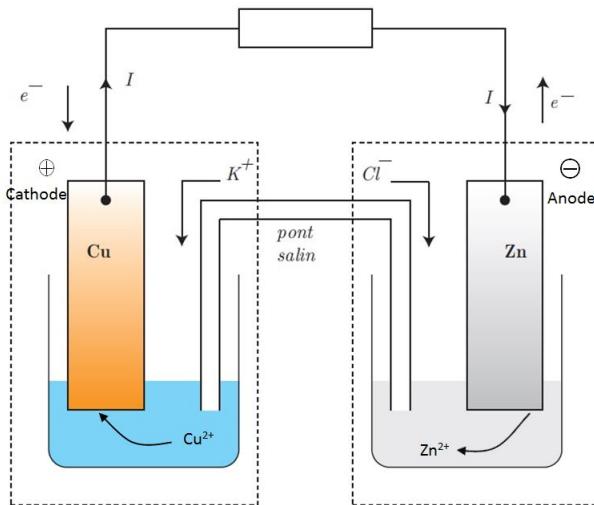
4.3 Rôle du pont salin

Le pont salin contient une solution aqueuse ionique. Il relie les deux demi-piles et a pour fonction :

- de fermer le circuit pour assurer la circulation du courant
- d'assurer la neutralité électrique des solutions

4.4 Exemple de la pile Daniell

La pile Daniell est construite à l'aide de deux demi-piles mettant en jeu les couples $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$.



Pile Daniell

L'électrode de cuivre est la borne positive c'est à dire la cathode (arrivée des électrons : réduction) et l'électrode de zinc est la borne négative c'est à dire l'anode (départs des électrons : oxydation). Dans les fils électriques, les électrons circulent donc de l'anode vers la cathode. Le courant électrique circule donc de la cathode vers l'anode. Les demi-équations de réactions sont les suivantes :

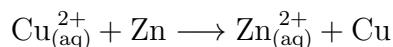
- Demi-équation à l'électrode de cuivre :



- Demi-équation à l'électrode de zinc :



L'équation bilan globale de fonctionnement de la pile est la suivante :



5 Caractéristiques d'une pile

5.1 La force électromotrice

La force électromotrice (f.e.m) d'une pile est la tension U_{CA} entre la cathode et l'anode lorsque la pile ne débite pas de courant électrique. La f.e.m est souvent notée E et possède une valeur positive. dans le cas d'une pile usée, la f.e.m est nulle.

5.2 Quantité d'électricité débitée par une pile

5.2.1 Quantité d'électricité et quantité de matière d'électrons

La quantité d'électricité Q correspond à la charge électrique transportée par les électrons ou emmagasinée par la pile :

$$Q = n(e^-) \times F$$

Q : quantité d'électricité en coulomb (C)

$n(e^-)$: quantité de matière d'électrons (mol)

F : constante de Faraday ($C.mol^{-1}$) $F = 96500 C.mol^{-1}$

Remarque : La constante de Faraday est le produit de la charge élémentaire par le nombre d'Avogadro :

$$F = N_A \times e$$

F : constante de Faraday ($C.mol^{-1}$)

N_A : nombre d'Avogadro ($N_A = 6,02 \times 10^{23} mol^{-1}$)

e : charge élémentaire ($e = 1,60 \times 10^{-19} C$)

5.2.2 Quantité d'électricité et intensité

La quantité d'électricité dépend de l'intensité du courant délivré I et de la durée de fonctionnement t selon la relation :

$$Q = I \times t$$

Q : quantité d'électricité en coulomb (C)

I : intensité (A)

t : durée de fonctionnement (s)

Remarque : Si I est en ampère (A) et t en heures (h) alors Q s'exprime alors en ampère-heure (Ah) avec $1 A.h = 3600 C$.