

## Réactions d'oxydo-réduction

Cette feuille rassemble les connaissances indispensables sur les réactions d'oxydo-réduction (alias rédox).

### ❶ Nombre d'oxydation d'un élément (en abrégé n.o.)

Le n.o. qualifie un élément. C'est la charge formelle ou réelle attribuée à cet élément dans un édifice mono ou polyatomique. Il s'écrit en chiffres romains.

*Règles d'attribution du n.o. :*

pour un ion monoatomique, c'est la charge de l'ion ;

dans un édifice polyatomique (ion ou molécule), le n.o. de chaque élément s'obtient en partant d'un schéma de Lewis de l'édifice. Sur ce schéma, on raisonne atome par atome. Pour chaque atome, le n.o. s'obtient en affectant les électrons des liaisons à l'atome le plus électronégatif des deux. Il suffit alors de compter la charge formelle obtenue sur chaque atome.

*Remarque :* dans un ion moléculaire, le schéma de Lewis répartit la charge totale sur les différents atomes.

Un conseil, entraînez vous sur des exemples choisis au hasard.

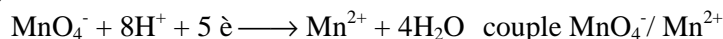
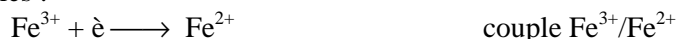
### ❷ Couple rédox

Un couple rédox est constitué par l'association de deux édifices mono ou polyatomiques contenant un élément à deux n.o. différents. Un couple se note sous la forme symbolique Ox/Red. On écrit souvent une demie-équation entre les formes oxydée et réduite du couple :  $\text{Ox} + n e^- \longrightarrow \text{Red}$ .

Dans une demie-équation, un seul élément voit son n.o. varier

Ox et Red représentent toutes les espèces chimiques nécessaires à l'équilibrage de la demie-équation.

Exemples :



### ❸ Formule de Nernst

A chaque couple rédox, on peut associer un potentiel noté E. Ce potentiel dépend de l'élément considéré, des deux n.o. de cet élément et de la forme chimique sous lequel l'élément est représenté en Ox et en Red. Cette formule s'écrit :  $E = E^\circ + (R \cdot T) / (n \cdot F) \cdot \ln(\text{activité}(\text{Ox}) / \text{activité}(\text{Red}))$ . Elle doit être construite en considérant la demie-équation rédox :  $\text{Ox} + n e^- \longrightarrow \text{Red}$ .

*Cette formule, qui est à admettre et à connaître, appelle quelques commentaires.*

E et  $E^\circ$  sont en Volt.

R est la constante des gaz parfaits .  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . C'est une énergie molaire par kelvin.

n est le nombre d'électrons échangés dans la demie-équation considérée.

F est le Faraday : c'est la charge absolue d'un mole d'électron :  $1 \text{ Faraday} = 96450 \text{ C mol}^{-1}$

L'activité caractérise un composé chimique. Elle s'exprime différemment selon la nature physique du composé. Nous avons :

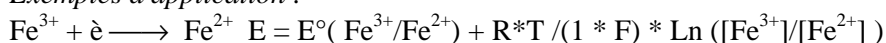
Pour un corps en solution diluée (en première année, nous considérons toujours les solutions comme diluée) l'activité est représentée par la concentration en mol/L du composé

Pour un solvant, seule sa présence compte, et l'activité est toujours prise égale à un.

Pour un composé condensé pur (solide ou liquide), seule sa présence compte, et l'activité est toujours prise égale à un.

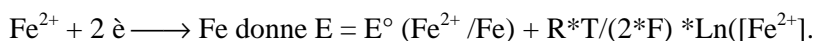
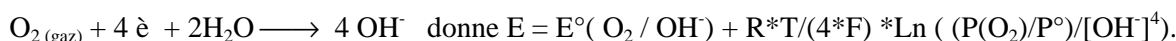
Pour un gaz, l'activité est le quotient de sa pression partielle par la pression de référence notée  $P^\circ = 10^5 \text{ Pascal (Pa)} = 1 \text{ Bar} = 1000 \text{ mBar} = 1000 \text{ hPa}$  (hecto Pascal).

*Exemples d'application :*



C'est le cas le plus simple. Attention, dans la formule de Nernst, on utilise le log du rapport réactif sur produit ce qui est la convention opposée à celle de l'écriture des constantes d'équilibre chimique.

$E^\circ$  est la valeur de  $E$  lorsque tous les termes du ln sont égaux à 1 (état standard d'activité unité). **On le qualifie de potentiel standard.**



Vous remarquerez que Ox et Red représentent tous les termes du membre oxydant ou réducteur de la demie-équation.

A 298 K (25°C) le terme  $\frac{R^*T}{F} \ln$  devient numériquement 0.06 Log<sub>10</sub> ce qui est plus commode.

#### ④ Bilan (ou réaction) rédox

Un bilan rédox fait intervenir deux couples. Il ne doit pas comporter d'électron.

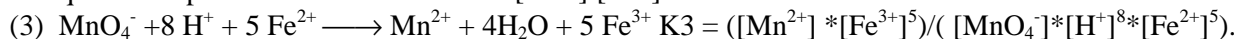
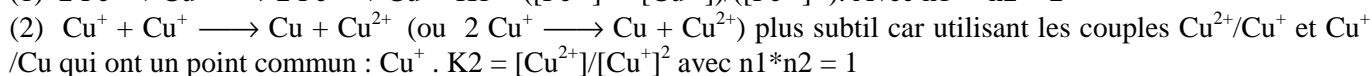
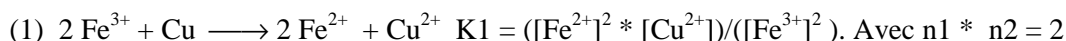
Soient les couples Ox<sub>1</sub> / Red<sub>1</sub> (Ox<sub>1</sub> + n<sub>1</sub> e<sup>-</sup> → Red<sub>1</sub>) et Ox<sub>2</sub> / Red<sub>2</sub> (Ox<sub>2</sub> + n<sub>2</sub> e<sup>-</sup> → Red<sub>2</sub>). Soit n = n<sub>1</sub> \* n<sub>2</sub> le ppcm de n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub>. Le bilan peut s'écrire : n<sub>2</sub> Ox<sub>1</sub> + n<sub>1</sub> Red<sub>2</sub> → n<sub>2</sub> Red<sub>1</sub> + n<sub>1</sub> Ox<sub>2</sub>.

Le bilan est favorisé si les réactifs sont l'oxydant le plus fort des deux (celui qui possède potentiel le plus élevé) et le réducteur le plus fort des deux (celui qui possède le potentiel le plus bas). C'est la fameuse règle du γ.

Un bilan est avant tout un équilibre chimique. Il est donc caractérisable par une constante K.

Ici K s'écrit ( (activité de Red<sub>1</sub>)<sup>n<sub>2</sub></sup> \* (activité de Ox<sub>2</sub>)<sup>n<sub>1</sub></sup> ) / ( (activité de Ox<sub>1</sub>)<sup>n<sub>2</sub></sup> \* (activité de Red<sub>2</sub>)<sup>n<sub>1</sub></sup> ) avec les mêmes conventions pour l'activité que précédemment.

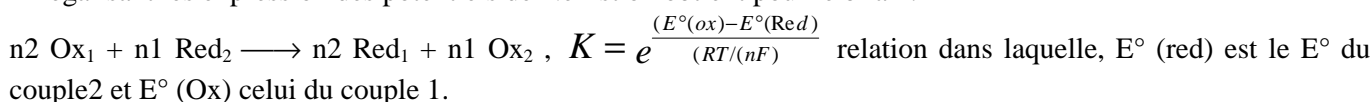
Exemples :



#### ⑤ Calcul de la valeur numérique de K

Un bilan oppose toujours deux couples rédox. A l'équilibre, le potentiel de chaque couple est le même (pile épuisée de fem nulle).

En égalisant les expressions des potentiels de Nernst on obtient pour le bilan :



Si on travaille à 298 K la relation devient :  $K = 10^{\frac{(E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red}))}{0.06/n}}$

Remarque : si on écrit le bilan en doublant les coefficients, K devient K' = K<sup>2</sup> et comme n devient 2\*n la valeur de K' est bien le carré de celle de K. Si le bilan est écrit à l'envers, K' vaut 1/K et on inverse les rôles de E° des deux couples ce qui change le signe de l'exposant. En général, une grande valeur de K traduit un bilan favorable aux produits et inversement.

#### ⑥ La valeur de E° dépend de la forme chimique des éléments du couple

Il est souvent nécessaire de calculer le E° d'un couple à l'aide du E° d'un autre couple faisant intervenir le même élément aux mêmes n.o. La démarche générale est la suivante:

Ecrire la demie-équation du couple dont le E° est connu

Ecrire celle dont le E° est recherché

Ecrire les bilans liants les différentes formes chimiques des éléments au même n.o. et les utiliser dans l'une ou l'autre des relations de Nernst en égalisant les valeurs de E.

Il suffit alors d'identifier le terme constant de la loi de Nernst à E° cherché.

### Exemples :

N° 1

Calcul du  $E^\circ$  du couple  $O_2 / OH^-$  à l'aide de  $E^\circ_1 = 1.23 \text{ V}$  du couple  $O_2/H_2O$ . On opère à 298K.

Ces deux couples sont les couples 0/-II de l'élément oxygène.

Nous avons pour  $O_2 + 4 e^- + 4 H^+ \longrightarrow 4 H_2O$   $E_1 = E^\circ_1 + 0.06/4 \text{ Log} ( (P(O_2)/P^\circ) * [H^+]^4 )$

Nous avons pour  $O_2 + 4 e^- + 2H_2O \longrightarrow 4 OH^-$   $E_2 = E^\circ_2 + 0.06/4 \text{ Log} ((P(O_2)/P^\circ)/[OH^-]^4)$

Le Ke est vérifié.

Remplaçons  $[H^+]$  par  $Ke/[OH^-]$  dans  $E_1$ . Il vient  $E_1 = E^\circ_1 + 0.06/4 * \text{Log}((P(O_2)/P^\circ) * Ke^4/[OH^-]^4)$ . En identifiant  $E_1$  et  $E_2$  il vient :  $E^\circ_2 = E^\circ_1 + 0.06/4 * \text{Log}(Ke^4) = 0.39 \text{ V}$ . C'est le  $E^\circ$  à pH = 14 ( $[OH^-] = 1 \text{ mol/L}$ ).

N°2

Soit la réaction (2) :  $2 Cu^+ \longrightarrow Cu + Cu^{2+}$ . On donne  $E^\circ_1(Cu^{2+}/Cu^+) = 0.16 \text{ V}$  et  $E^\circ_2(Cu^+/Cu) = 0.52 \text{ V}$ . La

constante de (2) est à 298 K :  $K = 10^{\frac{(E^\circ_2 - E^\circ_1)}{0.06}} = 10^6$ . La réaction est à priori très déplacée. Les ions  $Cu^+$  sont instables par rapport à  $Cu$  et  $Cu^{2+}$ .

Soit la réaction (4) :  $2 CuBr \longrightarrow Cu + Cu^{2+} + 2 Br^-$ . Elle fait intervenir les couples  $CuBr/Cu$  et  $Cu^{2+}/CuBr$ . Calculons sa constante. Pour cela cherchons les valeurs de  $E^\circ_3$  du couple  $CuBr/Cu$  et  $E^\circ_4$  du couple  $Cu^{2+}/CuBr$ .

#### Couple CuBr/Cu

Nous avons  $Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$  de potentiel  $E_2 = E^\circ_2 + 0.06 \text{ Log}[Cu^+]$ .

Nous étudions  $CuBr + e^- \longrightarrow Cu + Br^-$  de potentiel  $E_3 = E^\circ_3 + 0.06 \text{ Log}(1/[Br^-])$

Nous avons  $K_s = [Cu^+][Br^-]$ . En remplaçant  $[Cu^+]$  par  $K_s/[Br^-]$  dans  $E_2$  et en égalisant les expressions de  $E_2$  et de  $E_3$ , il vient :  $E^\circ_3 = E^\circ_2 - 0.06 \text{ p}K_s = 0,022 \text{ V}$  (avec  $\text{p}K_s = 8.3$ ).

#### Couple Cu<sup>2+</sup>/CuBr

Nous avons  $Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu^+$  de potentiel  $E_1 = E^\circ_1 + 0.06 \text{ Log} ( [Cu^{2+}]/[Cu^+] )$ .

Nous étudions  $Cu^{2+} + Br^- + e^- \longrightarrow CuBr$  de potentiel  $E_4 = E^\circ_4 + 0.06 \text{ Log}([Br^-][Cu^{2+}])$

Nous avons  $K_s = [Cu^+][Br^-]$ . En remplaçant  $[Cu^+]$  par  $K_s/[Br^-]$  dans  $E_1$  et en égalisant les expressions de  $E_1$  et de  $E_4$ , il vient :  $E^\circ_4 = E^\circ_1 + 0.06 \text{ p}K_s = 0.658 \text{ V}$ .

La constante de la réaction (4) s'écrit :  $K = 10^{\frac{(E^\circ_3 - E^\circ_4)}{0.06}} = 10^{-10.6}$  La réaction est très défavorable.  $CuBr$  est stable par rapport à  $Cu^{++}$  et  $Cu$ . Le changement du représentant du Cu(I) bouleverse le sens favorable du bilan.

Remarquez que la stabilisation de l'oxydant (précipitation de  $Cu^+$ ) abaisse le potentiel du couple ( $E^\circ_3$  par rapport à  $E^\circ_2$ ) et que la stabilisation du réducteur l'augmente ( $E^\circ_4$  par rapport à  $E^\circ_1$ ).

N°3

Calculons le  $E^\circ_6$  du couple  $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$  à l'aide du  $E^\circ_5$  du couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . Soit  $\beta_1$  la constante de formation du complexe  $Fe(CN)_6^{3-}$  et  $\beta_2$  celle du complexe  $Fe(CN)_6^{4-}$  à partir des ions libres. On se place à 298 K.

Nous avons  $Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$  avec  $E_5 = E^\circ_5 + 0.06 \text{ Log}([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$ .  $E^\circ_5 = 0.77 \text{ V}$ .

Nous étudions  $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$  avec  $E_6 = E^\circ_6 + 0.06 \text{ Log} ([Fe(CN)_6^{3-}]/[Fe(CN)_6^{4-}])$ .

$\beta_1$  s'écrit :  $[Fe(CN)_6^{3-}]/([Fe^{3+}][CN^-]^6)$ . En remplaçant  $[Fe^{3+}]$  par  $[Fe(CN)_6^{3-}]/([CN^-]^6 * \beta_1)$  et  $[Fe^{2+}]$  par  $[Fe(CN)_6^{4-}]/([CN^-]^6 * \beta_2)$  dans  $E_5$  il vient :  $E^\circ_6 = E^\circ_5 + 0.06 * (\text{Log } \beta_2 - \text{Log } \beta_1)$ .

Comme  $\text{Log } \beta_2 = 24$  et  $\text{Log } \beta_1 = 31$ , cela donne :  $E^\circ_6 = 0.35 \text{ V}$ .

La constante du bilan :  $2 Fe^{3+} + 2 I^- \longrightarrow 2 Fe^{2+} + I_2$  vaut  $10^{(0.22/0.03)} = 10^{7.33}$ .

La constante du bilan :  $2 Fe(CN)_6^{3-} + 2 I^- \longrightarrow 2 Fe(CN)_6^{4-} + I_2$  vaut  $10^{(-0.19/0.03)} = 10^{-6.33}$ .

L'ion  $Fe^{3+}$  peut oxyder l'ion iodure  $I^-$  en diiode ( $I_2$ ) car le potentiel de  $I_2/I^-$  est de 0.54 V, alors que le ferricyanure  $Fe(CN)_6^{3-}$  ne peut quasiment pas le faire. C'est le diiode qui peut oxyder le ferrocyanure en ferricyanure

Remarquons que le complexe du fer(III) est plus stable que celui du fer(II) ( $\beta_1 > \beta_2$  et de même expression littérale) ce qui stabilise le fer(III) par rapport au fer(II). Ceci se traduit bien par un  $E^\circ_6$  inférieur au  $E^\circ_5$ .

### Conclusion:

Pour prédire, au vu des potentiels standards, dans quel sens un bilan est favorable, il faut disposer des valeurs du potentiel standard des couples réellement utilisés dans le bilan.