

CHAPITRE 4: REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

I. Généralités.

Oxydant, réducteur, oxydation, réduction.

✓ Un oxydant est un composé capable de capter des électrons.

Exemple: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$: Cu^{2+} a subi une réduction

✓ Un réducteur est un composé capable de céder des électrons.

Exemple: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$: Cu a subi une oxydation

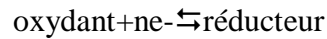
Un oxydant = Accepteur d'e-

Un réducteur = Donneur d'e-

Oxydation = perte d'e-

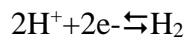
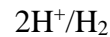
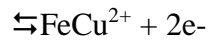
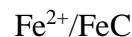
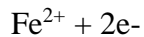
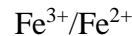
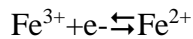
Réduction = gain d'e-

L'oxydation et la réduction sont des réactions réversibles:



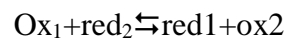
l'espèce oxestred forme un Couple d'oxydo-réduction (redox): Ox/Red

Couple ox/Red

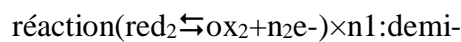
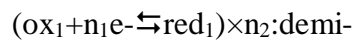


Réaction d'oxydo-réduction

Elle fait intervenir deux couples redox car elle consiste en un transfert d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant de l'autre couple redox:

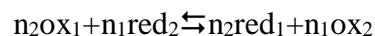
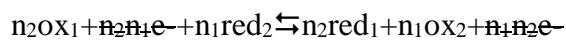


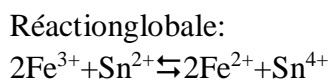
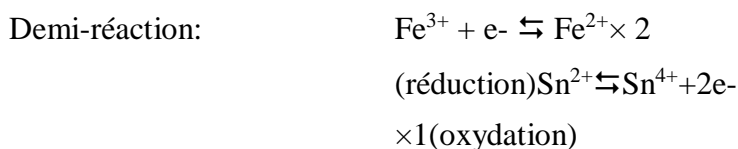
Pour équilibrer cette réaction:



réaction

Réaction globale





2. Nombre d'oxydation (degré d'oxydation)

Définition.

Le nombre d'oxydation (N.O) d'un atome représente la charge élémentaire apparente qu'on lui attribue selon certaines règles conventionnelles :

a. Le nombre d'oxydation des atomes d'un élément à l'état libre est nul.

Exemple: Fe: N.O=0 ; Cu : N.O=0

b. Le nombre d'oxydation d'un atome à l'état d'ion monoatomique est égal à la charge de l'ion.

Exemple:

Elément	Sn ²⁺	Fe ³⁺	Sn ⁴⁺	Fe ²⁺
N.O.	2	3	4	2

c. Quand des électrons sont partagés dans des liaisons covalentes entre deux atomes de natures différentes, ils sont attribués à l'atome le plus électronégatif.

Exemples:

	H-H	Cl-Cl	CO	H ₂ S	2H-Cl
N.O	00	00	+2-2	+1-2	+1-1

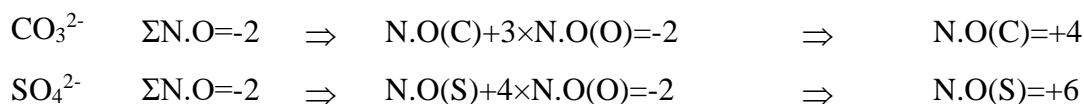
d. La somme algébrique des nombres d'oxydation des atomes d'une molécule (neutre) est nulle.

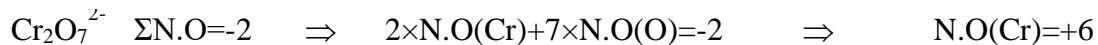
Exemple: NH₃: $\sum N.O = N.O(N) + 3 \times N.O(H) = 0$

Donc N.O(N) = -3 à partir de N.O(H) = +1

e. Pour un ion poly atomique, la somme des N.O des atomes de l'ion est égale à la charge totale de l'ion.

Exemples:





Nombred'oxydationdequelqueséléments.

- ✓ Fluor: l'élément le plus électronégatif: N.O = -1.
- ✓ Oxygène: le 2ème élément électronégatif: N.O = -2, Sauf: OF₂ car F est plus électronégatif que O donc N.O(O) = +2.
- ✓ Les métaux alcalins: très électropositifs: N.O = +1, Li⁺, Na⁺, K⁺, ...
- ✓ Métaux alcalino-terreux: électropositifs: N.O = +2, Mg²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, ...
- ✓ Hydrogène: élément électropositif: N.O = +1.

3. Potentiels d'oxydoréduction: Equation de Nernst

Potentiel normal (standard)

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce chimique est caractérisé pour son potentiel redox E°. E° est mesuré dans les conditions normales de température et de pression (P = 1atm, T = 25°C). on le note : E° (Ox/red).

Par convention: E° (H⁺/H₂) = 0 V.

Toutes les valeurs de E° sont alors repérées par rapport à E° (H⁺/H₂). Exemple:

Coupler redox	Fe ²⁺ /Fe	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Zn ²⁺ /Zn	Cu ²⁺ /Cu
E°(V/ENH)	-0,44	1,51	0,77	-0,76	0,34

Equation de Nernst:

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce dépend non seulement de E° mais aussi des concentrations en solution.

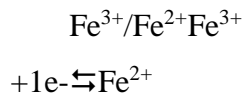
$$E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]^a}{[red]^b} \quad \text{Equation de NERNST}$$

n: nombre d'électrons mis en jeu à 25

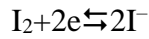
°C on peut écrire:

$$E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ox]^a}{[red]^b}$$

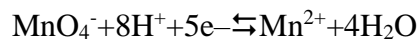
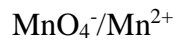
Exemples :



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



$$E_{\text{I}_2/\text{I}^{-}} = E^{\circ}_{\text{I}_2/\text{I}^{-}} + 0,03 \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^{-}]^2}$$



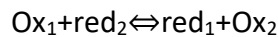
$$E_{\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^{-}][\text{H}^{+}]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

4. Réaction d'oxydo-réduction

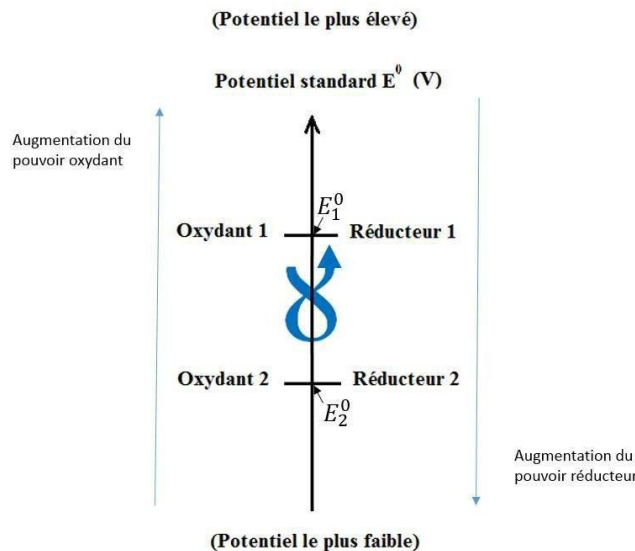
Définition :

Une réaction d'oxydo-

réduction est une réaction d'échange électronique entre un oxydant $\text{Ox}_1(\text{ox}_1/\text{red}_1)$ et un réducteur $\text{red}_2(\text{ox}_2/\text{red}_2)$:



Pour que cette réaction se réalise dans le sens 1 il faut que $E^{\circ}(\text{Ox}_1/\text{red}_1) > E^{\circ}(\text{ox}_2/\text{red}_2)$ (condition thermodynamique). C'est à dire qu'une telle réaction évolue dans le sens qui transforme l'oxydant et le réducteur les plus forts en oxydant et réducteur les plus faibles :



Écriture des réactions d'oxydoréduction

Les règles d'équilibrage des réactions d'oxydoréductions appuient sur:

- ✓ La conservation des électrons
- ✓ La conservation des atomes
- ✓ La neutralité électrique des solutions.

Exemple:

1. Soient les couples redox: $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V/ENH}$ et $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51\text{V/ENH}$

On a: $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} > E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$

donc les demi-réactions possibles de point

de vue thermodynamique sont: Oxydation: $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 1 e^-$

×5 Réduction: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

4 Réaction globale: $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

4 H_2O .

$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V/ENH}$ et $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V/ENH}$

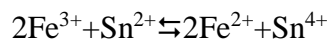
on a $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V/ENH} > E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V/ENH}$

Donc les demi-

réactions possibles de point de vue thermodynamique sont: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \times 2$ (réduction)

$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2e^- \times 1$ (oxydation)

Réaction globale:



Calcul de la constante d'équilibre

Soient les deux couples redox ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) et ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$):

$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V/ENH}$ et $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V/ENH}$

$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) > E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ donc les demi-

réactions possibles de point de vue thermodynamique sont :

Demi-réaction de réduction: $\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$

Demi-réaction d'oxydation: $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$

la réaction globale: $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

Question: La réaction est-elle totale?

On calcule le rapport K_c en fonction de la réaction :

$$K_c = \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]}$$

Les équations de Nernst pour les deux couples redox:

$[\text{Fe}^{2+}]$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}$$

Lorsque la réaction est achevée, $\Delta E = 0 \Rightarrow E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} \Rightarrow$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,06 \log K_c$$

$$\overline{\Delta E^\circ}$$

$$K_c = 10^{0,06} = 1,47 \times 10^{11}$$

K_c est très grande donc la réaction est totale dans les sens (1)

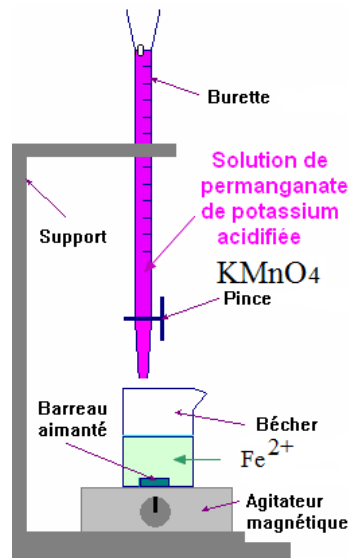
Dosage d'oxydo-réduction

Les réactions d'oxydo-réduction sont souvent utilisées pour effectuer des dosages. L'une des solutions contient un oxydant et l'autre un réducteur.

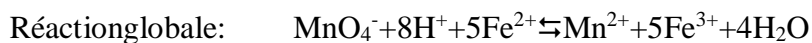
À l'équivalence la relation:

$$N_{\text{ox}} \times V_{\text{ox}} = N_{\text{red}} \times V_{\text{red}}$$

Exemple 1: Dosage d'une solution de MnO_4^- par une solution d'ions Fe^{2+} en milieu acide.



Réactions du dosage:



Point d'équivalence : la 1^{ère} goutte de MnO_4^- qui donne la coloration violette.

Normalité $N = p \times M$

$M = C$ concentration en mole/l

p : nombre d'entités échangées(H^+ pour acide/base ou e^- pour oxydo-réduction)

pour $MnO_4^- \Rightarrow p=5$ donc $N_{MnO_4^-} = 5 \times C_{MnO_4^-}$

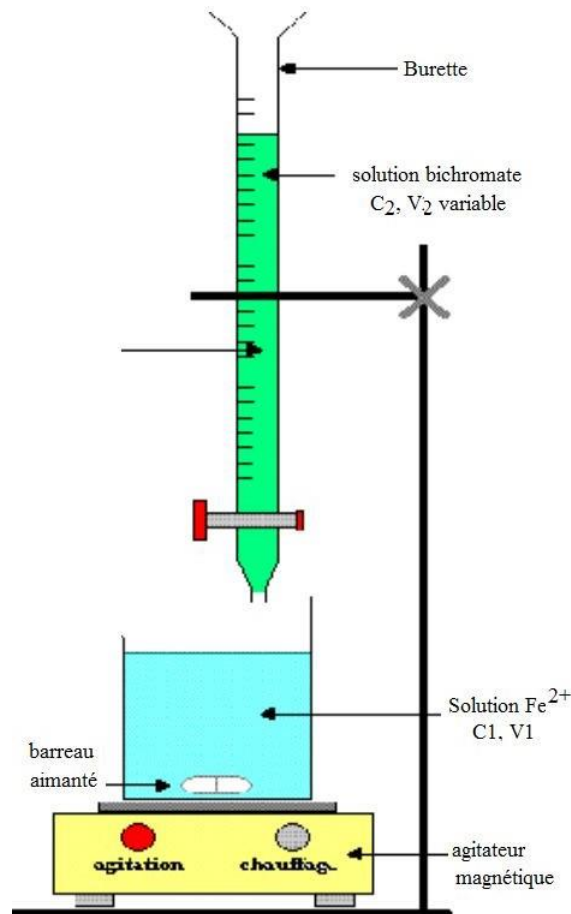
pour $Fe^{2+} \Rightarrow p=1$ donc $N_{Fe^{2+}} = C_{Fe^{2+}}$

$$5 \times C_{MnO_4^-} \times V_{MnO_4^-} = C_{Fe^{2+}} \times V_{Fe^{2+}}$$

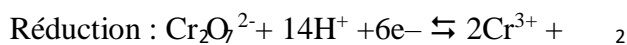
$$5 \times C_{MnO_4^-} \times V_{MnO_4^-}$$

$$C_{Fe^{2+}} = \frac{5 \times C_{MnO_4^-} \times V_{MnO_4^-}}{V_{Fe^{2+}}}$$

Exemple 2 : Dosage oxydo-réduction : dosage du fer(II) par le bichromate en milieu acide.



Réactions du dosage:



Réaction globale:

Au point équivalent: on détermine

le volume V_2 du bichromate.

Relation à l'équivalence:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$\text{Normalité } N = p \times M$$

$$M = C \text{ concentration en mole/l}$$

p : nombre d'entités échangées (H^+ pour acide/base ou e^- pour oxydo-réduction) pour $Cr_2O_7^{2-}$

$p=6$ donc $N_2=6 C_2$

pour Fe^{2+} $p=1$ donc $N_1=C_1$

$$C_1 V_1 = 6 C_2 V_2$$

Donc

$$C_1 = \frac{6 \times C_2 \times V_2}{V_1}$$