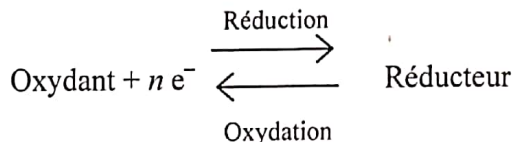


OXYDO-REDUCTION

I.1. Définitions ; couples redox.

Les définitions essentielles sont résumées sur la « **demi-réaction redox** » ci-contre. Les deux corps (Oxydant/Réducteur) constituent un **couple redox** (conventionnellement, on écrit en premier l'oxydant). Un **oxydant** est un corps susceptible de capter des électrons ; un **réducteur** est susceptible d'en libérer. Une électrode où a lieu une oxydation est appelée **anode**. C'est une **cathode** si il y a une réduction.



I.2. Définitions ; réactions redox.

En solution aqueuse, on n'observe pas une simple libération ou une simple capture d'électrons mais un échange d'électrons entre un oxydant et un réducteur. Cette « **réaction redox** » fait alors intervenir deux couples (Ox_1/Red_1) et (Ox_2/Red_2) et peut s'écrire : $\alpha_1 \text{Ox}_1 + \alpha_2 \text{Red}_2 + \dots \rightleftharpoons \beta_1 \text{Red}_1 + \beta_2 \text{Ox}_2 + \dots$ Le nombre d'électrons captés par Ox_1 est identique au nombre d'électrons libérés par Red_2 et est appelé « **nombre d'électrons échangés** » (noté N par la suite).

Une **dismutation** est une réaction dans laquelle un même corps joue le rôle de Ox_1 et Red_2 (il est à la fois réduit et oxydé) :



La réaction inverse est une **médiamutation**.

II. Nombres d'oxydation. (très utiles pour comprendre et équilibrer des réactions redox)

Dans une espèce chimique (ion, molécule) on attribue à chacun des atomes constituant l'espèce un nombre d'oxydation suivant la règle suivante : on imagine que toutes les liaisons (constituées par des doublets d'électrons dans le modèle de Lewis) sont rompues en attribuant les deux électrons de chaque doublet de liaison à l'atome le plus électronégatif des deux qui sont reliés par la liaison étudiée. Dans le cas où les deux atomes sont identiques, un électron est attribué à chaque atome. On obtient alors une collection d'ions formés par un simple atome chargé. Le **nombre d'oxydation** (noté par la suite **no**) attribué à chaque atome est alors la charge qu'il porte (en unité de charge élémentaire e). Il est usuellement noté en chiffres romains.

Avec cette convention, on obtient les résultats généraux suivants :

1. La somme de tous les nombres d'oxydation dans un ion est égale à la charge de l'ion (0 pour une molécule).
2. Pour un ion simple, **no** est la charge totale divisée par le nombre d'atomes :
 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{no}(\text{Fe}) = +\text{II} \quad \text{Hg}_2^{2+} \rightarrow \text{no}(\text{Hg}) = +\text{I}$
3. L'hydrogène, faiblement électronégatif, perd l'électron qu'il a partagé pour former une liaison et se retrouve sous forme d'ion H^+ : $\boxed{\text{no}(\text{H}) = +\text{I}}$ sauf si il est lié à un autre hydrogène (H_2 $\text{no}(\text{H}) = 0$) ou à un métal (hydrures tels que LiH , NaH où $\text{no}(\text{H}) = -\text{I}$)
4. L'oxygène étant l'élément le plus électronégatif après le fluor, on lui attribue systématiquement (sauf liaisons avec du fluor ou entre oxygènes – voir plus bas) les doublets de liaison. Comme il forme en général deux liaisons covalentes, il se retrouve sous forme d'ion O^{2-} donc $\boxed{\text{no}(\text{O}) = -\text{II}}$
Exceptions : un atome d'oxygène lié à un autre oxygène (O_2 ou O_3 $\text{no}(\text{O}) = 0$, H_2O_2 $\text{no}(\text{O}) = -\text{I}$) ou à un atome de fluor (F_2O $\text{no}(\text{O}) = +\text{II}$ et $\text{no}(\text{F}) = -\text{I}$)

Il est alors souvent possible (avec les résultats 1. 2. et 3.) d'attribuer directement un **no** sans avoir besoin d'appliquer en détail la définition :



Parfois, on ne rentre pas dans le détail de l'attribution d'un **no** à chaque atome mais on attribue un **no** global pour tous les atomes d'un même élément. Par exemple pour $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{no}(2 \text{ atomes de S}) = +\text{IV}$.

Utilisation dans une demi-réaction redox : Usuellement, un seul élément y change de **no**. Le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction est alors la variation de la somme des **no** (ou du **no** global) de cet élément. Par exemple, pour $2 \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ le **no** global du soufre passe de $2 \times 6 = 12$ à 4. Il doit donc y avoir 8 électrons mis en jeu. Dans un couple redox, c'est l'oxydant qui a le **no** le plus élevé. Une oxydation correspond à une augmentation de **no**.

III. Espèces chimiques à connaître.

Nom	Formule	Élément et no	Nature	Couple(s)	Autres
thiosulfate	$S_2O_3^{2-}$	soufre +IV (no global)	réducteur	$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$	oxydant $S_2O_3^{2-} / S$
permanganate	MnO_4^-	manganèse +VII	oxydant	MnO_4^- / Mn^{2+}	
dichromate	$Cr_2O_7^{2-}$	chrome +XII (no global)	oxydant	$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	
hypochlorite	ClO^-	chlore +I	oxydant	ClO^- / Cl_2 ClO^- / Cl^-	base $HClO / ClO^-$
peroxyde d'oxygène (eau oxygénée)	H_2O_2	oxygène -I	oxydant et réducteur	H_2O_2 / H_2O O_2 / H_2O_2	

Nom	Formule	Nature	Constantes	Remarque	Espèces conjuguées
acide sulfurique	H_2SO_4	diacide	$pK_{a1} = -3$ $pK_{a2} = 1,9$	Première acidité $\approx$ forte	ions hydrogénosulfate, sulfate
acide nitrique	HNO_3	acide	$pK_a = -1,4$	acide $\approx$ fort	ion nitrate NO_3^-
acide chlorhydrique	HCl	acide		acide fort	ion chlorure Cl^-
acide phosphorique	H_3PO_4	triacide	$pK_{a1} = 2,1$ $pK_{a2} = 7,2$ $pK_{a3} = 12,4$		ions dihydrogénophosphate, hydrogénophosphate, phosphate
acide acétique (éthanoïque)	CH_3CO_2H	acide	$pK_a = 4,8$		ion acétate $CH_3CO_2^-$
- soude (hydroxyde de sodium)	$NaOH$	base		base forte	
ion hydrogénocarbonate	HCO_3^-	amphotère	$pK_{a1} = 6,4$ $pK_{a2} = 10,3$		$CO_{2\text{ aq}}$ (acide) CO_3^{2-} (base)
ammoniac	NH_3	base	$pK_a = 9,2$		ion ammonium NH_4^+

IV. Formule de Nernst.

Pour le couple redox associé à la demi-réaction $\alpha \text{Ox} + \beta \text{H}^+ + \gamma \text{A} + \dots + n \text{e}^- \rightleftharpoons \delta \text{Red} + \varepsilon \text{B} + \dots$ le

potentiel d'électrode est $E = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \log_e \frac{[\text{Ox}]^\alpha [\text{H}^+]^\beta [\text{A}]^\gamma [\dots]}{[\text{Red}]^\delta [\text{B}]^\varepsilon [\dots]}$ $F = N_A e \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1 Faraday)

Remarques :

- Le logarithme qui figure dans la formule de Nernst est le logarithme népérien mais on utilise en général la formule numérique approchée valable à 25 °C avec un logarithme décimal :

$$E = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{0,059}{n} \log_{10} \frac{[\text{Ox}]^\alpha [\text{H}^+]^\beta [\text{A}]^\gamma [\dots]}{[\text{Red}]^\delta [\text{B}]^\varepsilon [\dots]}$$

On remplace souvent 0,059... par 0,06 V

- [] désigne ici l'activité de l'espèce considérée. Sa définition dépend alors de l'état physique du corps (concentration en solution, pression partielle en bar pour un gaz, 1 pour un corps solide ou pour le solvant (H_2O)...). Il est alors indispensable, lorsqu'on écrit la demi-réaction redox de préciser cet état (par exemple, Cl_2 peut très bien être utilisé sous forme de gaz ou bien en solution).
- La convention habituelle est que le potentiel standard correspond à $pH = 0$ (où $[H^+] = 1$) et non pas à $pH = 14$ (où $[OH^-] = 1$). Il faut donc systématiquement, sauf précision explicite, pour appliquer à bon escient la formule de Nernst, équilibrer les réactions à l'aide d'ions H^+ donc sans faire apparaître d'ions OH^- .

- Lorsque la demi-réaction redox fait intervenir une espèce solide, la formule de Nernst n'est valide que si l'espèce solide est effectivement présente (cas par exemple du couple $\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}$ où il faut que le précipité de AgCl soit présent).
- Un potentiel standard $E^\circ(\text{Ox/Red})$ n'est pas mesurable individuellement mais seulement par différence en faisant des mesures de force électromotrice d'une pile faisant intervenir deux couples. On convient donc de fixer, par convention, pour l'électrode standard à hydrogène (ESH) $E^\circ(\text{H}^+_{\text{aq}}/\text{H}_{2\text{ gaz}}) = 0 \text{ V}$ à toute température. Ceci est compatible avec deux autres conventions :
 - L'enthalpie libre standard de formation de H^+_{aq} est nulle à toute température.
 - La relation $\Delta_f G^\circ = -nFE^\circ$ est utilisable pour une demi-réaction redox avec E° le potentiel standard d'électrode et en calculant $\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G^\circ(\text{A}_i)$ sans introduire dans la somme de terme associé aux électrons. Par exemple, pour $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} \quad -FE^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = \Delta_f G^\circ(\text{Ag}) - \Delta_f G^\circ(\text{Ag}^+)$.

V. Relation de Latimer.

Soit un élément A pouvant exister sous trois nombres d'oxydation (exemple l'iode dans I^- , I_2 , IO_3^-). On note p , q et r ($p < q < r$) les trois nombres d'oxydation, A^p , A^q et A^r les trois formes de l'élément A (dans le cas de l'iode, on noterait I^- , I_2 et IO_3^-) et E°_{pq} , E°_{qr} , E°_{pr} les potentiels normaux associés aux trois demi-réactions redox possibles.

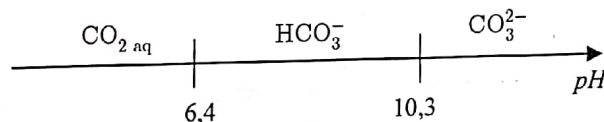
$$(r-p)E^\circ_{pr} = (r-q)E^\circ_{qr} + (q-p)E^\circ_{pq} \quad \text{Exemple : } 6 \times E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = 5 \times E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) + 1 \times E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)$$

Autrement dit, le potentiel standard associé aux *no* extrêmes est une moyenne pondérée des deux autres.

VI. Diagrammes de prédominance.

1. Acido-basiques.

Pour un couple acide/base, l'acide est prédominant en milieu de $\text{pH} < \text{p}K_a$ et la base pour $\text{pH} > \text{p}K_a$ (« l'acide prédomine en milieu acide, la base en milieu basique »). On traduit ce fait par un diagramme de prédominance avec, en général, un axe des pH croissants vers la droite. Par exemple :



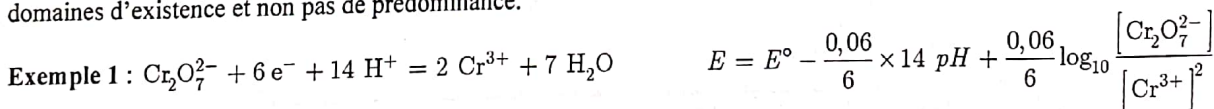
De façon quantitative, une variation de 1 sur le pH se traduit par un facteur 10 sur les concentrations. On peut ainsi affirmer directement qu'à $\text{pH} = 8,4$ $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 \text{ aq}]} = 100$. En diagramme potentiel-pH, les limites de prédominance acido-basiques sont des segments verticaux.

2. Redox.

La situation est un peu plus complexe pour les réactions redox à cause de deux phénomènes :

- Certaines espèces redox actives ne sont pas dans la solution aqueuse mais sont des solides (métal par exemple) ou des corps en phase vapeur (Cl_2 ou O_2 par exemple).
- L'atomicité de l'élément actif n'est pas la même dans l'oxydant et le réducteur ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ par exemple).

Il faut alors faire un choix de concentration typique c_0 pour définir les domaines et les domaines peuvent être des domaines d'existence et non pas de prédominance.



On doit décider d'une convention pour le choix de c_0 . Les deux les plus courantes sont :

- La convention « brutale » : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est prédominant si, simultanément, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] > c_0$ et $[\text{Cr}^{3+}] < c_0$. Dans ce

cas $E > E^\circ - \frac{0,06}{6} \times 14 \text{ pH} + \frac{0,06}{6} \log_{10} \frac{1}{c_0}$. D'un autre côté, Cr^{3+} est prédominant si, simultanément,

$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] < c_0$ et $[\text{Cr}^{3+}] > c_0$ c'est-à-dire si $E < E^\circ - \frac{0,06}{6} \times 14 \text{ pH} + \frac{0,06}{6} \log_{10} \frac{1}{c_0}$.

L'inconvénient, ici, est qu'on ne statue pas sur le cas où les deux concentrations sont inférieures à c_0 .

– La convention « chimiquement réaliste » : la conservation de la matière impose que la concentration totale en élément chrome dissous dans la solution est constante. Soit c_0 cette concentration : $2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{Cr}^{3+}] = c_0$. On dit alors que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est prédominant si il y a plus d'élément chrome dans les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que dans les ions Cr^{3+} . Cela correspond donc à $2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] > c_0 / 2$ et $[\text{Cr}^{3+}] < c_0 / 2$. Avec la formule de Nernst, cela conduit à $E > E^\circ - \frac{0,06}{6} \times 14 \text{ pH} + \frac{0,06}{6} \log_{10} \frac{c_0 / 4}{(c_0 / 2)^2} = E^\circ - \frac{0,06}{6} \times 14 \text{ pH} + \frac{0,06}{6} \log_{10} \frac{1}{c_0}$. De même, la prédominance de Cr^{3+} conduit à $E < E^\circ - \frac{0,06}{6} \times 14 \text{ pH} + \frac{0,06}{6} \log_{10} \frac{1}{c_0}$. Les conditions trouvées sont ici les mêmes que pour la convention « brutale » (c'est une coïncidence) mais ne laissent pas de place à l'ambiguïté.

Exemple 2 : $\text{Fe}^{2+} + 2 e^- = 2 \text{Fe}_s$ $E_{\text{Nernst}} = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log_{10} [\text{Fe}^{2+}]$ (l'activité du fer solide vaut 1)

Soit c_0 la concentration typique (attendue) en ions Fe^{2+} .

Supposons que $E > E^\circ + \frac{0,06}{2} \log_{10} c_0$. Cela peut se produire dans deux cas. Soit la formule de Nernst n'est pas applicable ce qui se produit si Fe est absent, soit la formule de Nernst est applicable et alors il faut que $[\text{Fe}^{2+}] > c_0$.

Dans ces deux cas, (Fe absent ou $[\text{Fe}^{2+}] > c_0$) on dit que Fe^{2+} est *prédominant*.

Dans le cas $E < E^\circ + \frac{0,06}{2} \log_{10} c_0$, cela signifie que $[\text{Fe}^{2+}] < c_0$ et on convient de dire alors que Fe^{2+} n'est pas prédominant. Mais, surtout, on peut montrer que si pour un tel potentiel Fe était absent, alors que $[\text{Fe}^{2+}] = c_0$, il s'agirait alors d'un état hors d'équilibre qui évoluerait vers l'équilibre en diminuant $[\text{Fe}^{2+}]$ donc en produisant Fe. Ce domaine est donc un domaine d'*existence* du fer.

Exemple 3 : Pour les couples où une espèce chimique est sous forme de vapeur, on suppose que la solution étudiée est sous la pression atmosphérique. Du coup, si des bulles de l'espèce vapeur apparaissent dans la solution, elles ne peuvent être que sous la pression atmosphérique (très proche de 1 bar) et on peut utiliser la formule de Nernst avec, pour le gaz, activité = $P_{\text{gaz}} / P^\circ = 1$.

Pour le couple $\text{O}_2_{\text{gaz}} / \text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2_{\text{gaz}} + 4 \text{H}^+ + 4 e^- = 2 \text{H}_2\text{O}$ $E_{\text{Nernst}} = 1,23 - \frac{0,06}{4} \times 4 \text{ pH} + \frac{0,06}{4} \log_{10} \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}$

Si $E > 1,23 - 0,06 \text{ pH}$, ce ne pourrait être compatible avec la formule de Nernst que si $P_{\text{O}_2} > P^\circ$ ce qui est impossible sous pression atmosphérique. Le système est hors d'équilibre. Il tend à y revenir en augmentant P_{O_2} c'est-à-dire en oxydant l'eau. L'eau ne peut donc pas d'un point de vue thermodynamique subsister dans cet état. On parle de *zone d'instabilité* de l'eau.

Par contre $E < 1,23 - 0,06 \text{ pH}$ est tout à fait possible avec $P_{\text{O}_2} < P^\circ$. C'est le domaine d'*inertie électrochimique de l'eau*. En particulier, l'eau aérée (bien en équilibre avec l'air où $P_{\text{O}_2} \approx P^\circ / 5$) correspond à $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH} + \frac{0,06}{4} \log_{10} \frac{1}{5} \approx 1,22 - 0,06 \text{ pH}$. Les points en-dessous correspondent à une pression beaucoup plus faible. C'est l'eau désaérée.

Quoi qu'il en soit (quel que soit le nom donné à la zone), l'oxydant est toujours au-dessus de la courbe et le réducteur en dessous.

