

Cours N°.3

Equilibre chimique
Equilibre d'oxydo-réduction

Plan du cours (**Equilibre d'oxydo-réduction**)

- 1. Définitions
 - Oxydation; Réduction; Oxydant; Réducteur
- 2. Couple Oxydant/Réducteur - Noté (Ox/Red)
- 3. Réaction d'oxydo-réducteur (ou Rédox)
- 4. La règle du gamma d'oxydo-réduction
- 5. Nombre d'oxydation (n.o)
- 6. Relation entre l'oxydant-réducteur et le n.o
- 7. Ecriture des réactions d'oxydo-réduction
- 8. Potentiel standard d'un couple Rédox
- 9. Potentiel d'un couple redox et l'équation de NERNST
- 10. Constante d'équilibre d'une réaction oxydo-réduction (K)
- 11. Mise en évidence du transfert d'électrons lors des réactions Rédox (pile Daniel)

1. Définitions

- **I.1. Oxydation:**

- L'oxydation est une réaction chimique au cours de laquelle une espèce chimique perd un ou plusieurs électrons.

- **Exemples:**



- Cu: C'est un Réducteur; Cu^{2+} : C'est un Oxydant



- Zn: C'est un Réducteur; Zn^{2+} : C'est un Oxydant

Réduction

- **I.1. Réduction:**

- La réduction est une réaction chimique au cours de laquelle une espèce chimique **gagne** un ou plusieurs électrons.

- Exemples:



- Cu^{2+} : C'est un Oxydant; Cu : C'est un Réducteur



- Zn^{2+} : C'est un Oxydant; Zn : C'est un Réducteur

L' Oxydant et le Réducteur

- **3. L'Oxydant:**

- Est une espèce chimique gagne un ou plusieurs électrons.

- **Exemple:**

- Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; Na^{+} ; H^{+}

- **4. Le Réducteur:**

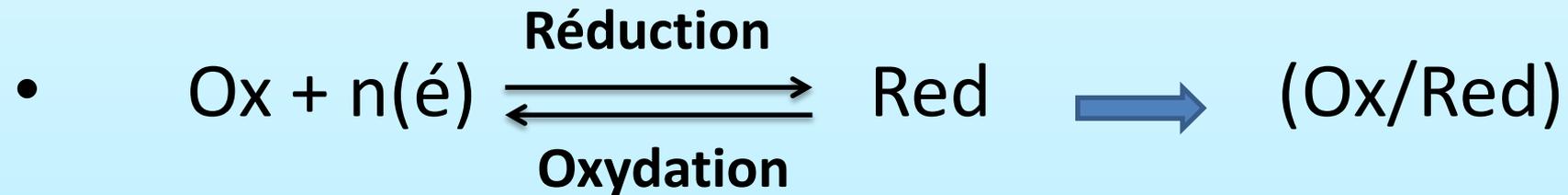
- Est une espèce chimique perd un ou plusieurs électrons.

- **Exemple:**

- Cu ; Zn ; Na ; H

2. Couple Oxydant/Réducteur Noté (Ox/Red)

- Deux espèces chimiques sont dites conjuguées et forment le couple (Ox/Red) si elles peuvent être reliées par la demi-équation d'oxydo-réduction:



- Exemples:



3. Réaction d'oxydo-réducteur (ou Rédox)

➤ Réaction d'oxydo-réducteur (ou Rédox):

Est une **réaction chimique** au cours de laquelle on a un **échange d'électrons** entre deux couples (ox/red): ((ox1/red1) et (ox2/red2)) de **réducteur le plus fort** d'un couple **vers** l'oxydant le plus fort de l'autre couple (**selon la règle du gamma**);

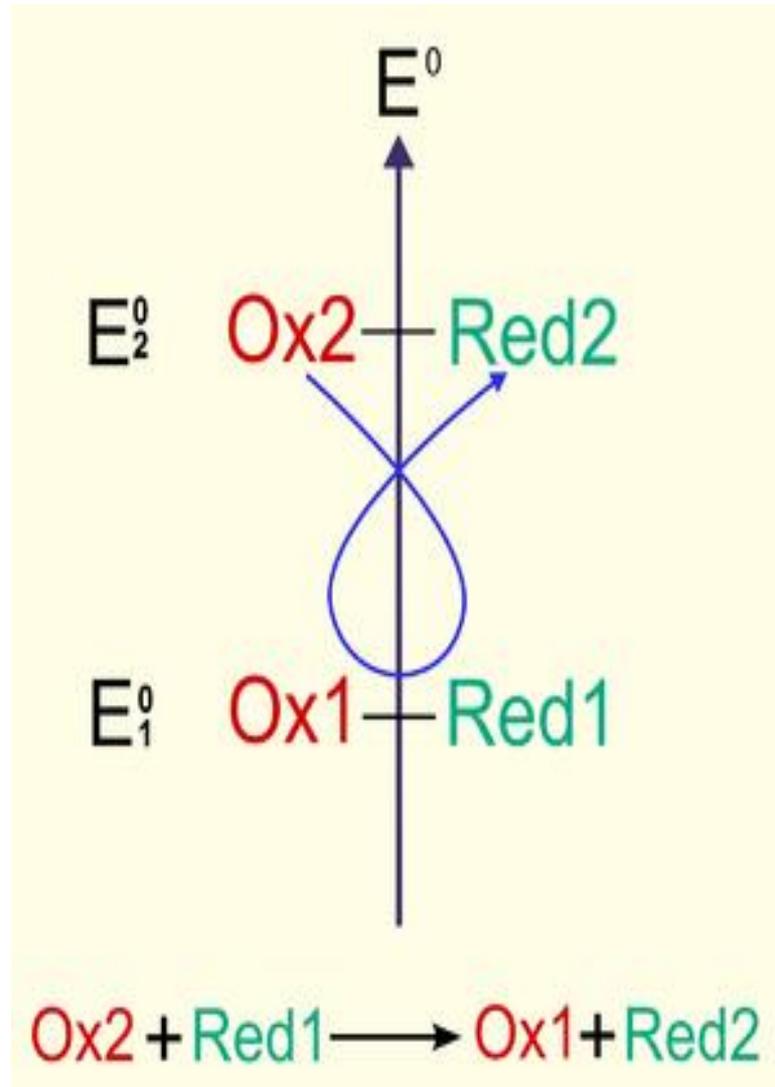
➤ la réaction d'oxydo-réduction (équation bilan) ne doit pas **figurer** les électrons de type:



4. La règle du **gamma** d'oxydo-réduction

- Considérons deux couples Ox1/Red1 et Ox2/Red2, de **potentiel standard** respectif E_1^0 et E_2^0 , tels que $E_1^0 < E_2^0$.
- En utilisant la règle dite du **gamma**, il est possible de **prévoir le sens d'une réaction**.
- En plaçant les couples sur une échelle par potentiel décroissant, l'oxydant le plus fort (Ox2) réagira avec le réducteur le plus fort (Red1) pour donner Red2 et Ox1 :
 - **$Ox2 + Red1 \rightarrow Red2 + Ox1$** .

Schéma de la Règle du gamma



Exemple

- $E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76\text{V}$
- $E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,34\text{V}$
- $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}^2) = 0,00\text{V}$
- La réaction prévue selon **la règle du gamma** est:
 - $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

5. Nombre d'oxydation ou degré d'oxydation (n.o)

- Le (n.o) noté en chiffre romain et précède son signe (+ ou -)
- Le (n.o) est la charge d'un élément chimique à l'état d'ion (cation ou anion);
- Le (n.o) d'un élément chimique simple est nul:

Exemple: n.o (Na)=0; n.o (Fe)=0

- Le (n.o) d'un ion est égale à sa charge:

Exemple: n.o (Fe²⁺)= +II; n.o (Cl⁻)= -I

- Le (n.o) d'une molécule est nul:

Exemple: n.o(O₂ ; H₂ ; Cl₂)=0.

- n.o(CH₄ ; CH₃COOH ; NaCl ; H₂SO₄)=0.

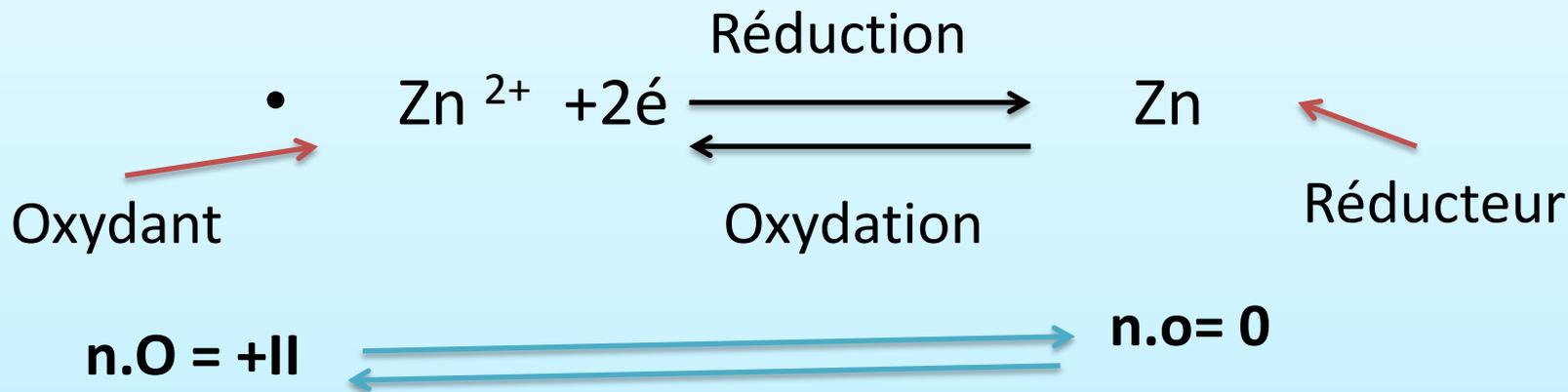
- Le n.o de l'oxygène (O) dans les composés oxygénés (Alcools,acides carboxyliques,aldéhydes, cétones)= **-II** sauf dans les peroxydes ($R_1-O-O-R_2$) où son n.o= **-I**.
- Le n.o de l'hydrogène (H) dans les composés hydrogénés =+I sauf dans les hydrures (anion d'hydrogène H^-): (LiH ;NaH;KH) où son n.o= **-I**.
- LiH: hydrure de lithium.

- La somme des n.o d'un groupement d'atomes (ion ou molécules) est égale à la charge de ce groupement.
- $[A_x B_y]^z : x.n.o(A) + y.n.o(B) = z$

Groupement	Soit (x) le n.o de	On a	x=
KMnO ₄	Mn	$+1 + x + 4 \cdot (-2) = 0$	$+7 = +VII$
SO ₄ ⁻²	S	$x + 4 \cdot (-2) = -2$	$+6 = +VI$
H ₂ S	S	$2 \cdot (+1) + x = 0$	$-2 = -II$
S ⁻²	S	$x = -2$	$-2 = -II$
CrO ₇ ⁻²	Cr	???	???
S ₂ O ₃ ⁻²	S	?????	???

6. Relation entre l'oxydant-réducteur et le n.o

- Exemple:



- L'oxydation correspond à une augmentation du n.o (cas de Zn: de 0 \rightarrow +II)
- La réduction correspond à une diminution du n.o (cas de Zn: de +II \rightarrow 0)
- Lorsque un élément chimique est oxydé son n.o est croit.
- Lorsque un élément chimique est réduit son n.o est décroît.

7. Ecriture des réactions d'oxydo-réduction

- Pour écrire la réaction **Rédox** entre deux couples,
- il suffit de combiner les deux demi-réactions de telle sorte que **les électrons n'interviennent plus dans l'équation rédox.**
- Pour effectuer cette équilibrage on s'appuie sur les deux lois:
 - 1- Loi de conservation des atomes et
 - 2- Loi de conservation de charges.

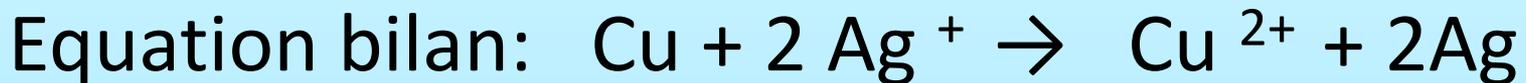
7.1.Méthode d'écriture de **demi-équations** électroniques

- **Loi de conservation des atomes :**
- Réaction: Oxydant +n(é) → Réducteur
- Equilibrer tous les atomes autre que l'oxygène (O) et l'hydrogène (H);
- Equilibrer les atomes d'oxygène (O) en ajoutant les molécules d'eau (on est en solution aqueuse);
- Equilibrer les atomes d'hydrogène (H) en ajoutant les protons ($H_{(aq)}^+$);
- **Loi de conservation de charge**
- Compléter le nombre d'électrons pour respecter les charges électriques

7.2. Méthode d'écriture d'équation bilan d'oxydo-réduction

- A- on écrit les demi-équations:
- B- pour avoir le même nombre d'électrons transférés dans les deux équations, on multiplie par (n_2) la première et par (n_1) la seconde.
- C- On additionne les demi-équations, les (é) n'apparaissent plus.
- [Réducteur(1) \rightarrow Oxydant(1) + n_1 (é)].....x n_2
- [Oxydant(2) + n_2 (é) \rightarrow Réducteur(2)].....x n_1
- -----
- n_1 Ox(2) + n_2 Red(1) \rightarrow n_2 Ox(1) + n_1 Red(2)

Exemple 1



Exemple 2:

- L'oxydation de (H_2O_2) par (KMnO_4) en milieu sulfurique (H_2SO_4) met en jeu les couples rédox suivants:
- $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_2$
- Ecrire la demi-équation de réduction de (KMnO_4);
- Ecrire la demi-équation d'oxydation de (H_2O_2);
- Ecrire l'équation bilan

Solution:

- Réduction: $[\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5\text{é} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}] \times 2$
- Oxydation: $[\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{é}] \times 5$
- -----
- Bilan: $2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}_2$

8. Potentiel standard d'un couple Rédox

- Noté ($E^{\circ}_{\text{ox/red}}$) et exprimé en Volts (V)
- Il est obtenu entre l'électrode standard à hydrogène (ESH):
($E^{\circ}(\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2)$ ou $E^{\circ}(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2)$) et le couple rédox étudié dans les conditions standards de température et de pression (CSTP):
- **$T = 25^{\circ}\text{C} = 298 \text{ K}$; $P = 1 \text{ atm}$; $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/L}$; $[\text{H}_{2(\text{g})}] = 1 \text{ mol/L}$**
- Suivant la réaction:
$$2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$$
- On **suppose** par définition que le potentiel standard de l'électrode d'hydrogène est nul **$E^{\circ}(\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2) = 0,00\text{V}$**

9. Potentiel d'un couple redox et l'équation de NERNST

- Le potentiel d'un couple rédox peut être calculé via l'équation de NERNST.
- Pour la première demi-équation :
- $A \text{ ox}_1 + n (\text{é}) \rightarrow b \text{ red}_1$: (cette réaction se fait à la cathode(+))

$$E_{\text{ox1/red1}} = E^\circ_{\text{ox1/red1}} - \frac{RT}{nf} \ln \left(\frac{a_{\text{red1}}^b}{a_{\text{ox1}}^a} \right)$$

- a_i : l'activité chimique

$$a_{\text{red1}} = \frac{[\text{red1}]}{C^\circ}$$

- $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$ (concentration de référence)

$$E_{\text{ox1/red1}} = E^\circ_{\text{ox1/red1}} - \frac{RT}{nf} \ln \left(\frac{[\text{red1}]^b}{[\text{ox1}]^a} \right)$$

- Pour la deuxième demi-équation:
 - $c \text{ red}_2 \rightarrow d \text{ ox}_2 + n \text{ (é) :$
- cette réaction se fait à l'anode(-)

$$E_{\text{ox2/red2}} = E^\circ_{\text{ox2/red2}} - \frac{RT}{nf} \ln \left(\frac{[\text{Ox2}]^d}{[\text{Red2}]^c} \right)$$

- Avec:
- E° : potentiel standard d'oxydo-réduction
- E : potentiel d'oxydo-réduction
- T : Température absolu en Kelvin (K)

$$T(\text{en K}) = T(\text{en } ^\circ\text{C}) + 273,15$$

- R : constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- F : constante de Faraday = $96500 \text{ c. mol}^{-1}$
- Après remplacement: R, T et F par leurs valeurs on trouve:

$$E_{ox1/red1} = E^\circ_{ox1/red1} - \frac{0,059}{n} \ln \left(\frac{[red1]^b}{[ox1]^a} \right)$$

$$E_{ox2/red2} = E^\circ_{ox2/red2} - \frac{0,059}{n} \ln \left(\frac{[Ox2]^d}{[Red2]^c} \right)$$

10. Constante d'équilibre d'une réaction oxydo-réduction (K)

- Pour une réaction générale rédox:



$$E = E^\circ - \frac{RT}{nf} \ln (K)$$

- Avec:

$$K = \frac{[\text{Red}_1]^c [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^a}$$

- À l'équilibre: $E=0$
- $E = E_{\text{Cathode}} - E_{\text{Anode}}$
- $E^\circ = E^\circ_{\text{Cathode}} - E^\circ_{\text{Anode}} = \Delta E^\circ$
- On a toujours: $E_{\text{Cathode}} > E_{\text{Anode}}$

$$0 = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nf} \ln(K) \quad \longrightarrow \quad \Delta E^\circ = \frac{RT}{nf} \ln(K)$$

- Dans les conditions standard à 25 °C,

$$\frac{RT}{F} = \frac{8,3145 \times (25 + 273,15)}{96485} = 0,0256$$

- Sachant que: $\ln(K) = 2,3 \log(K)$

$$\Delta E^\circ = \frac{0,059}{n} \log(K)$$

$$\log(K) = \frac{n \Delta E^\circ}{0,059}$$

- On trouve finalement: $K = 10^{\frac{n \Delta E^\circ}{0,059}}$

11. Mise en évidence du transfert d'électrons lors des réactions Rédox

- **Pile électrochimique**
- Est un dispositif qui permet de mettre en évidence, expérimentalement, les transferts d'électrons du réducteur (donneur des électrons) vers l'oxydant (accepteurs des électrons) lors d'une réaction d'oxydo-réduction.

Constituants d'une Pile

- **Une pile** est constituée de **deux demi-piles** reliées par une jonction électrochimique ou **pont salin**.
- Une demi-pile (s'appelle aussi **un électrode**):
- Elle correspond à un couple rédox,
- Elle est formée d'un:
- Conducteur électrique (métal ou graphite) en contact avec un conducteur ionique (solution ionique)

Mis en marche de la pile Daniel

- Si on ferme le circuit
- en reliant la lame du zinc et la lame de cuivre par fil conducteur et
- On relie les deux électrolytes par un pont salin

Le pont salin

- Le pont salin est constituée d'un **électrolyte** (NH_4^+ , NO_3^-) a des propriétés de conduire le courant électrique;
- Il permet de conduire les ions entre les deux compartiments en évitant le mélange des solutions

Interprétation

- Les électrons circulent de la lame du Zinc vers la lame de cuivre dans le fil conducteur qui relie les deux métaux;

- Au niveau de la lame du Zinc:

- Il se produit **la demi-réaction d'oxydation du zinc**:



- Au niveau de la lame du cuivre:

- Il se produit **la demi-réaction de réduction du cuivre**:



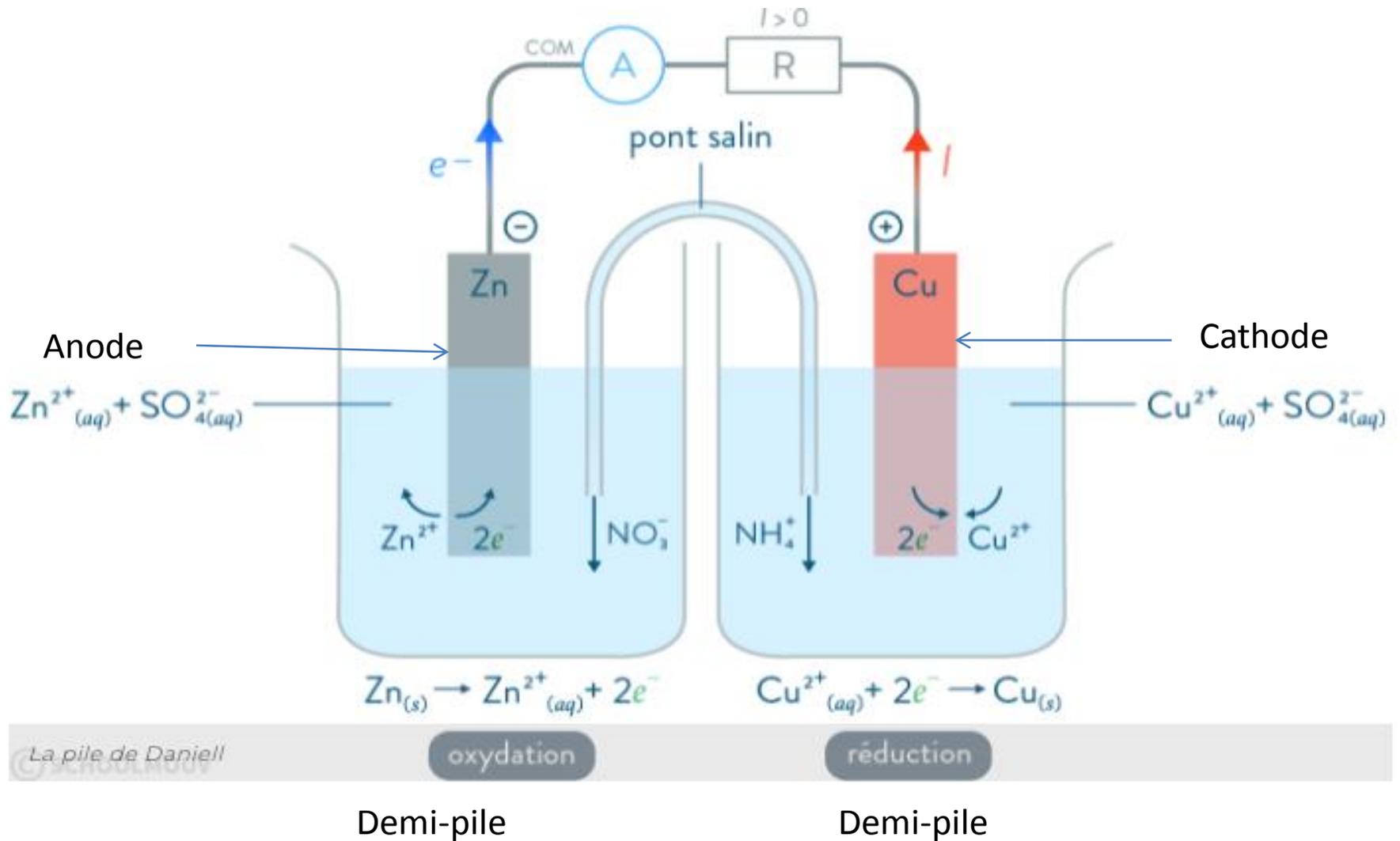
- L'énergie électrique résulte de la réaction globale (bilan) d'oxydo-réduction:



Observations

- On observe:
- la **dissolution progressive** de la lame du Zinc;
- Un **dépôt du cuivre** sur la lame du cuivre;
- **Une déviation de l'aiguille** du Voltmètre, preuve d'existence d'une différence de potentiel (ddp) c'est la force électromotrice de la pile.

Schéma du fonctionnement de la pile DANIELL



Par convention, une pile est représenté comme ci-dessous: $Zn^{2+} | Zn || Cu^{2+} | Cu$

MERCI

Pour votre attention