

On vient ainsi de contextualiser à nouveau les définitions vues au lycée. On pourrait redéballer le modèle que vous avez déjà vu mais comme on est devenus grands, on va étoffer notre modèle d'un outil bien pratique appelé le nombre d'oxydation. Il va non seulement nous permettre de mieux comprendre le phénomène mais il est nécessaire pour le chapitre qui suit.

B Nombre d'oxydation

1 Définition

DÉFINITION

Nombre d'oxydation : Grandeur algébrique caractérisant l'état d'oxydation d'un élément au sein d'un édifice polyatomique ionique ou moléculaire.

On le note en chiffres romains.

Une autre définition de ce nombre est

MÉTHODE RIGOREUSE D'OBTENTION D'UN NOMBRE D'OXYDATION

- 1/ Représenter le schéma de Lewis de l'édifice.
- 2/ Pour chaque liaison, attribuer l'ensemble des électrons à l'élément le plus électronégatif.
- 3/ Le nombre d'oxydation de chaque élément est la charge que porterait un ion de cet élément une fois ces électrons attribués.

Exemple : Ion hypochlorite ClO^- :

↔ Conséquences

1 → L'élément oxygène est très électronégatif, son nombre d'oxydation est généralement de -II.

2 → L'élément hydrogène est peu électronégatif, son nombre d'oxydation est généralement de +I.

On déduit de ces deux conséquences une méthode un peu plus simple :

MÉTHODE RAPIDE D'OBTENTION D'UN NOMBRE D'OXYDATION

La somme des nombres d'oxydation des éléments constitutifs d'un édifice polyatomique est égale à la charge de cet édifice.

- 1/ Les éléments O et H de l'édifice ont un nombre d'oxydation égal respectivement à -II et +I.
- 2/ On obtient une équation à une inconnue en général.

APPLICATION DIRECTE N°1

- 1/ En utilisant la méthode rapide, déterminer le nombre d'oxydation du manganèse dans l'ion permanganate MnO_4^- .
- 2/ En utilisant les deux méthodes, déterminer le nombre d'oxydation de l'élément soufre dans l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{OC}_2^{2-}$.

Comme je ne sais pas quelle place vous laisser, je vous invite à les traiter à part, sur une feuille sur laquelle vous ne notez que cela.

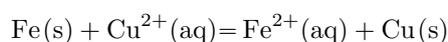
Remarques : La méthode rapide sera le plus souvent utilisée !

Les nombres d'oxydation extrêmes correspondent à la charge des ions associés à la perte intégrale des électrons de valence ou à la saturation de la couche de valence.

C Réaction d'oxydoréduction

① Nouvelles définitions

Reprenons la réaction étudiée au A) :



On remarque que le nombre d'oxydation du fer _____ au cours de la transformation tandis que celui du cuivre _____.

On peut donc redéfinir les processus d'oxydation et de réduction à l'aide du nombre d'oxydation.

DÉFINITION

Oxydation :

DÉFINITION

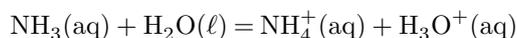
Réduction :

Remarques :

- On vient ainsi de voir une méthode systématique pour identifier une réaction d'oxydoréduction !
- ATTENTION ! C'est l'élément dont le nombre d'oxydation varie, pas l'espèce ! L'élément, je le rappelle, est constitutif de l'espèce !

APPLICATION DIRECTE N°2

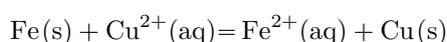
La réaction suivante est-elle une réaction d'oxydoréduction ?



2 Demi-équations d'oxydoréduction

Les équations données lors du A) sont des **demi-équations d'oxydoréduction** et sont purement formelles. Elles ne représentent pas un processus réel ! Aucun électron ne se promène en solution.

Dans l'expérience, la seule équation traduisant un processus réel est :



qui représente une réaction d'oxydoréduction.

À RETENIR

MÉTHODE ÉQUILIBRAGE DE DEMI-ÉQUATIONS D'OXYDORÉDUCTION

- 1/ Conservation des éléments chimiques hors oxygène et hydrogène.
- 2/ Conservation de l'élément oxygène à l'aide de H_2O .
- 3/ Conservation de l'élément hydrogène à l'aide de H^+ .
- 4/ Conservation de la charge à l'aide des électrons e^- .

APPLICATION DIRECTE N°3

Écrire la demi-équation d'oxydoréduction associée au couple IO_3^-/I_2 .

3 Réaction d'oxydoréduction

MÉTHODE ÉQUILIBRAGE DE L'ÉQUATION BILAN D'UNE RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION

- 1/ Écrire les demi-équations rédox pour chaque couple mis en jeu.
- 2/ Faire une combinaison linéaire des deux demi-équations de façon à ce que le nombre d'électrons acceptés par l'oxydant soit égal au nombre d'électrons cédés par le réducteur.

Exemple :

Remarque : Il ne faut JAMAIS conserver d'électrons dans l'équation-bilan !

APPLICATION DIRECTE N°4

Équilibrer la réaction d'oxydation du cuivre solide par les ions nitrate mettant en jeu les couples $\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})$ en milieu acide.

Définissons maintenant proprement les oxydants, les réducteurs et les couples qu'ils forment. Parce qu'on en parle mais on ne les a pas définis pour le moment. Aïe aïe aïe...

D Couples oxydant/réducteur

① Définitions

DÉFINITION

Oxydant : C'est un accepteur d'électrons. Il est réduit par un réducteur lors d'une transformation d'oxydoréduction.

Réducteur : C'est un donneur d'électrons. Il est oxydé par un oxydant lors d'une transformation d'oxydoréduction.

Un oxydant, lorsqu'il est réduit, forme une espèce donneuse d'électrons, un réducteur qui lui est conjugué. Le processus inverse est vrai.

On symbolise cela par la demi-équation d'oxydoréduction suivante :

On note alors le couple : **Ox / Red**

Remarque :

Tout ce qu'on vient de voir est analogue à ce qui a été vu sur les équilibres acido-basiques concernant les donneurs et accepteurs de particules, les demi-équations d'échanges de particules ou bien les réactions d'équilibre. La particule échangée est dans un cas un proton et dans l'autre un électron.

② Exemples

Voici une courte liste de couples à connaître :

Couple	Noms
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	Ion permanganate / Ion manganèse
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Ion tétrathionate / Ion thiosulfate
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}$	Ion thiosulfate / Soufre
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	Ion dichromate / Ion chrome (III)
ClO^-/Cl^-	Ion hypochlorite / Ion chlorure

③ Couples de l'eau

II - Piles électrochimiques

A Approche expérimentale

Intéressons-nous à nouveau à une expérience. Celle-ci, vous la connaissez certainement pour l'avoir déjà abordée au lycée²

↪ Qui observe-t-on ?

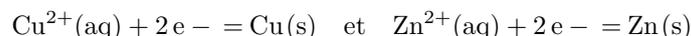
Dans deux béchers contenant respectivement des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} , on introduit deux plaques respectivement de cuivre et de zinc.

Les deux béchers sont ensuite reliés par un pont salin, c'est-à-dire une solution ionique.

Un voltmètre est ensuite placé entre les deux plaques métalliques et affiche une valeur non nulle. On remarque que cette valeur est positive et que la borne positive est branchée sur la plaque de cuivre.

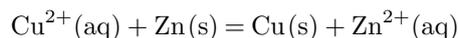
↪ Comment l'interpréter ?

Dans chacun des béchers, deux demi-équations électroniques sont susceptibles de décrire les processus en jeu :



Les deux solutions ne sont pas en contact au début, la réaction entre le réducteur d'un couple et l'oxydant de l'autre couple ne peut pas avoir lieu.

En reliant à l'aide du voltmètre et d'un pont salin les deux solutions, on autorise un déplacement des charges électriques, à savoir des électrons dans le fil et des ions dans le pont. Ainsi, un échange d'électrons entre les différentes espèces est possible et est traduit par l'équilibre suivant :



La dernière observation permet de noter que le potentiel de la plaque de cuivre est supérieur au potentiel de la plaque de zinc.

Remarque :

- Tant que le pont salin n'est pas placé, les particules chargées ne peuvent se déplacer. Cela pour deux raisons : les béchers doivent rester électriquement neutres, il faut donc compenser l'éventuel départ d'ions par l'arrivée de nouveaux ions de même signe. De plus, pour qu'un courant électrique puisse exister dans un conducteur, il faut que le circuit soit fermé, c'est le rôle du pont salin.
- On observe expérimentalement que la réaction se produit dans le sens de la consommation de Cu^{2+} (perte de coloration de la solution et dépôt de cuivre sur la plaque) et de Zn (amincissement de la plaque de zinc) mais on ne peut pas encore le prouver.

B Fonctionnement de la pile Daniell

DÉFINITION

Pile : Une pile est un dispositif qui permet de générer un courant électrique en utilisant des réactions d'oxydoréduction.

C'est un transformateur d'énergie chimique en énergie électrique.

Une pile est constituée de 2 demi-piles contenant chacune les deux membres d'un même couple rédox reliées entre elles par un pont ionique ou salin.

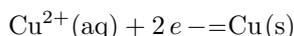
2. On pourra regarder la vidéo réalisée par un enseignant de terminale STL : <https://www.youtube.com/watch?v=dFdxfeuXPQ8>.

Remarque :

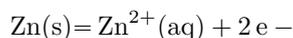
Le fonctionnement de la pile s'explique par étapes.

- On remarque tout d'abord que le courant va de la borne positive vers la borne négative
- Le sens du déplacement d'électrons est donc opposé au sens du courant par convention
- Les charges en solution sont les ions. Les anions vont donc dans le sens des électrons, les cations dans le sens du courant.

On peut remarquer de plus que chaque demi-pile est effectivement le siège d'un processus électronique. Dans la demi-pile de cuivre, les électrons se déplacent vers l'électrode où ils vont permettre la formation de cuivre solide, processus représenté par la demi-équation d'oxydation suivante :



Dans la demi-pile de zinc, les électrons partent de l'électrode d'où ils ont été créés par la consommation de zinc, processus représenté par la demi-équation de réduction suivante :



Retenons que la pile est le seul cas dans lequel les demi-équations ont une réalité physique. L'équilibre total de la pile est assuré par deux processus électrochimiques qui ont lieu au niveau des électrodes.

DÉFINITION

Anode : Électrode siège de l'oxydation. Il s'agit de la borne \ominus .

Cathode : Électrode siège de la réduction. Il s'agit de la borne \oplus .

Il est bon de se rappeler que les électrons vont toujours de l'anode vers la cathode. Dans le sens inverse du courant.

À RETENIR

Schématiquement, la pile Daniell se note :

Dans le sens anode métal | électrolyte associé || électrolyte de la cathode | métal associé.

III - Potentiel d'oxydoréduction

A Potentiel d'électrode

On remarque qu'une tension existe aux bornes de la pile. On peut donc associer à chaque électrode un potentiel électrique dont la différence donne la tension en question :

$$e = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

avec :

- e la tension « à vide » de la pile ou **force électromotrice** (f.é.m.)
- E_{cathode} le potentiel de la cathode
- E_{anode} le potentiel de l'anode

Le potentiel d'une électrode correspond alors à la f.é.m. d'une pile dont un pôle est constitué par l'électrode considérée et l'autre par une électrode dont le potentiel est pris à 0,00 V par convention.

DÉFINITION

Potentiel d'oxydoréduction : Grandeur thermodynamique associée à un couple oxydant/réducteur. C'est le potentiel d'équilibre d'une électrode au contact de ce couple oxydant/réducteur.

B Électrode standard à hydrogène

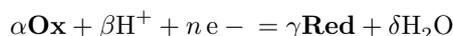
Nous venons de le voir, il nous faut une référence, un zéro pour les potentiels. On fixe ainsi par convention le potentiel de l'*électrode standard à hydrogène* à 0,00 V³. Par conséquent, on fixe le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{H}^+/\text{H}_2 = 0 \text{ V}$:

$$E(\text{E.S.H.}) = E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0,00\text{V}$$

En pratique, pour mesurer le potentiel d'oxydoréduction d'un couple **Ox/Red**, il faut assembler une pile constituée d'une demi-pile contenant le couple étudié et d'une autre formée par une électrode dite de *référence*. Usuellement, on utilise l'électrode au calomel saturé dont le potentiel est tabulé à 0,24 V.

C Formule de Nernst

Mettons maintenant les mains dans le cambouis mathématique. Considérons un couple **Ox/Red** dont la demi-équation d'oxydoréduction est la suivante :



Le potentiel du couple est donné par l'expression suivante appelée **Formule de Nernst** :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a^\alpha(\text{Ox})a^\beta(\text{H}^+)}{a^\gamma(\text{Red})a^\delta(\text{H}_2\text{O})} \right)$$

avec :

- n le nombre d'électrons échangés dans la demi-équation
- $\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ la constante de Faraday : elle représente la charge électrique d'une mole d'électrons
- R la constante des gaz parfaits
- T la température

À $T = 298 \text{ K}$, on peut modifier un petit peu cette expression.

À RETENIR

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple **Ox/Red** est donné par la relation :

APPLICATION DIRECTE N°5

Écrire la formule de Nernst pour le couple ClO^-/Cl^- à $T = 298 \text{ K}$.

3. Cette électrode est constituée d'un fil de platine platiné plongeant dans une solution aqueuse de $\text{pH} = 0$ dans laquelle les ions H^+ sont infiniment dilués et dans laquelle barbote du dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ sous une pression de 1 bar.

D Potentiel standard d'oxydoréduction

Le potentiel standard d'oxydoréduction est le potentiel d'oxydoréduction du couple dans les conditions standard, c'est-à-dire lorsque :

- Les concentrations des solutés sont égaux à la concentration standard $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Les pressions partielles des gaz sont égales à la pression standard $p^\circ = 1 \text{ bar}$
- Les solides et liquides sont seuls dans leurs phases
- Le pH est nul

Plus simplement, il correspond au potentiel lorsque toutes les activités sont égales à 1.

Les valeurs des potentiels standard sont tabulées, en voici quelques-unes :

Couple	Potentiel standard E°
$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	1,51 V
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,08 V
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} / \text{S}$	0,06 V
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	1,33 V
$\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$	1,73 V
$\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$	0,00 V
$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	1,23 V
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	0,16 V
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	-0,76 V

IV - Prédiction des réactions d'oxydoréduction

A Approche qualitative

① Diagrammes de prédominance et d'existence

DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCE

On peut définir, en solution aqueuse, le **diagramme de prédominance** d'un couple Ox/Red en fonction du potentiel de la solution :

Remarque :

2 Force d'un réducteur ou d'un oxydant**FORCE D'UN OXYDANT ET D'UN RÉDUCTEUR**

Remarque :

3 Prévision qualitative du sens de réaction

Considérons les couples $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ et $(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})$. Superposons leurs diagrammes de prédominance :

RÉACTION PRÉPONDÉRANTE**B** Approche quantitative**POTENTIEL D'UNE SOLUTION****RÉACTION RÉDOX TOTALE****LIEN À LA CONSTANCE DE RÉACTION**

Dans le cas général, la constante de réaction est donnée par :

Remarque :

MÉTHODE DE RÉOLUTION D'UN EXERCICE D'OXYDORÉDUCTION

- 1/ Identifier les couples rédox et écrire leurs demi-équations
- 2/ Réaliser un diagramme pour identifier la réaction prépondérante
- 3/ Écrire l'équation d'oxydoréduction liée à cette réaction
- 4/ Appliquer la formule de Nernst pour chaque couple
- 5/ Égaliser les potentiels
- 6/ Calculer la constante d'équilibre de la réaction puis répondre aux questions

APPLICATION DIRECTE N°6

On plonge un fil d'argent dans une solution de chlorure de fer (III) à $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

- 1/ Composition finale du système
- 2/ Potentiel de la solution à l'état final

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} = E_1^\circ$ et $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V} = E_2^\circ$

C Dismutation et médiamutation**1 Dismutation****DÉFINITION**

Dismutation :

APPLICATION DIRECTE N°7

Montrer que l'eau oxygénée est instable.

Données : $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,78 \text{ V} = E_1^\circ$ et $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V} = E_2^\circ$

Exemple :

2 Médiamutation**DÉFINITION**

Médiamutation :

Exemple :