

8_3. Equilibres d'oxydo-réduction

Réaction entre les ions cuivre II et le métal zinc

Expérience : Dans un bécher contenant une solution aqueuse de sulfate de cuivre, nous avons placé une barre de zinc. 24 heures plus tard, la couleur bleue a disparue et la solution est devenue transparente.

La barre de zinc s'est recouverte d'une substance noirâtre
Que s'est-il passé ?



Les ions Cu^{2+} , responsables de la couleur bleue de la solution ont disparu, et se sont transformés en métal cuivre qui s'est déposé sur la surface du zinc. **Le cuivre en s'oxydant est devenu noirâtre.**

On dit que :

☐ L'ion cuivre a capté 2 électrons



☐ L'atome de fer a perdu 2 électrons

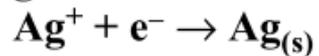


1. Définitions.

Oxydation : perte d'électrons



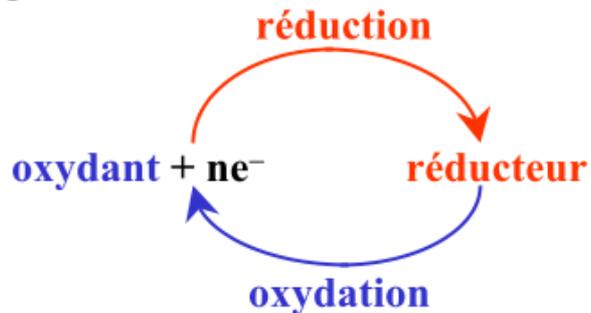
Réduction : gain d'électrons



Oxydant : espèce susceptible de gagner des électrons

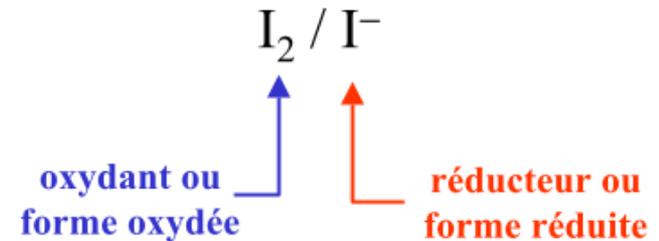
Réducteur : espèce susceptible de perdre des électrons

Une réaction d'oxydo-réduction ou "redox" est le siège d'une transformation avec échange d'électrons :



➔ A chaque oxydant correspond un réducteur, et inversement. Ils forment ensemble **un couple oxydo - réducteur** ou couple redox noté oxydant/réducteur.

Exemple :



2. Nombre d'oxydation (NO).

2.1. Définitions.

- L'état ou le degré d'oxydation d'un élément est caractérisé par un nombre d'oxydation (NO).
- C'est un nombre entier positif, négatif ou nul, représenté en chiffres romains.
- Il indique l'importance de la perte ou du gain d'électrons de l'élément, par rapport à l'atome neutre.

2.2. Détermination du nombre d'oxydation.

Règles permettant de déterminer le NO d'un élément :

i) Atome isolé neutre : NO = 0

ii) Combinaisons neutres formées d'un seul élément : NO = 0

iii) Ions monoatomiques : le NO = charge portée par l'ion

Exemples

Na ; Al : NO = 0

Br₂ ; O₂ : NO = 0

S²⁻ (-II) ; Sn⁴⁺ (+IV)

3. Comment équilibrer une réaction d'oxydo-réduction ?

- Repérer les éléments oxydés et réduits et calculer leur NO. Dans un même couple, l'oxydant est celui ayant le NO le plus élevé.
- Ecrire les équations de demi-réaction redox mises en jeu pour chaque élément.
- Ajuster les coefficients multiplicatifs de façon à ce que le **nombre d'électrons** mis en jeu dans chaque demi-réaction **soit le même**.
- Ecrire la réaction globale en additionnant les deux équations de demi-réaction (les électrons doivent disparaître).
- Equilibrer les charges, si nécessaire, avec des ions H^+ (milieu acide) ou OH^- (milieu basique) et compléter avec H_2O .

Exemple :

Equilibrer la réaction suivante en milieu acide : $\text{MnO}_4^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{Br}_2$

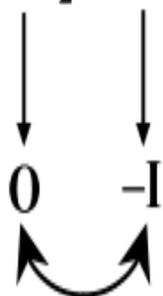
Couple 1 : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$: $\text{MnO}_4^- + 5 e^- + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$



$\Delta \text{NO} = 5$ (5 e^- échangés)

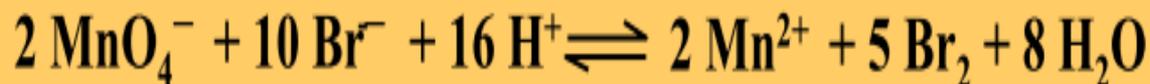
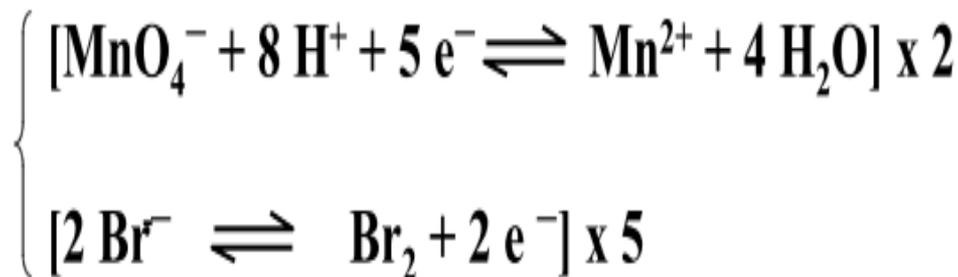
$$\begin{array}{l} \text{MnO}_4^- \quad \text{NO(Mn)} + 4 \text{NO(O)} = -1 \\ x + 4(-\text{II}) = -1; x = +\text{VII} \end{array}$$

Couple 2 : $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$: $\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$



$\Delta \text{NO} = -1$

(1 e^- échangé / 1 Br)



Le nombre des électrons capturés par l'oxydant est égal

au nombre des électrons cédés par le réducteur :

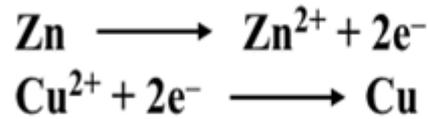
$$n_{\text{ox}} \cdot C_{\text{ox}} \cdot V_{\text{ox}} = n_{\text{red}} \cdot C_{\text{red}} \cdot V_{\text{red}} \Rightarrow 5 C_{(\text{MnO}_4^-)} V_{(\text{MnO}_4^-)} = 1 C_{(\text{Br}^-)} V_{(\text{Br}^-)}$$

avec : n_{ox} = nombre d'électrons fixés par une mole d'oxydant et

n_{red} = nombre d'électrons cédés par une mole de réducteur

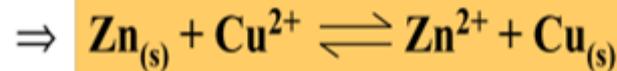
5. Loi de Nernst.

Pile Daniell :



Réaction globale : $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}_{(s)}$

si la pile débite un courant très faible \Rightarrow processus thermodynamiquement réversible



Pour un état d'avancement donné on a : $\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = - n \mathfrak{F} E$

n = nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction-bilan (ici $n = 2$)

E = force électromotrice (f.e.m.) de la pile

\mathfrak{F} = charge d'une mole de charges élémentaires

$\mathfrak{F} = N_A \cdot |e^-| = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} \simeq 96500$ coulombs

\mathfrak{F} = constante de Faraday

Pour la réaction : $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}_{(s)}$

on peut écrire :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{Cu}^{2+}}} = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (a_{\text{Zn}_{(s)}} = a_{\text{Cu}_{(s)}} = 1)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\text{Comme : } \Delta_r G = -n \mathfrak{F} E \Rightarrow E = -\frac{\Delta_r G}{n \mathfrak{F}} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{n \mathfrak{F}} - \frac{RT}{n \mathfrak{F}} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

E° = constante caractéristique de la pile

E° = f.e.m. de la pile à l'état standard : $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

5. Loi de Nernst généralisée.

Soit la réaction d'oxydo-réduction : $a \text{Ox}_1 + b \text{Red}_2 \rightleftharpoons c \text{Red}_1 + d \text{Ox}_2$

qui s'effectue spontanément. L'enthalpie libre $\Delta_r G$ est donnée par :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^c \cdot a_{\text{Ox}_2}^d}{a_{\text{Red}_2}^b \cdot a_{\text{Ox}_1}^a} \quad \Rightarrow \quad E = -\frac{\Delta_r G^\circ}{n \mathcal{F}} - \frac{RT}{n \mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^c \cdot a_{\text{Ox}_2}^d}{a_{\text{Red}_2}^b \cdot a_{\text{Ox}_1}^a}$$

Soit :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Red}_1]^c \cdot [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Ox}_1]^a \cdot [\text{Red}_2]^b}$$

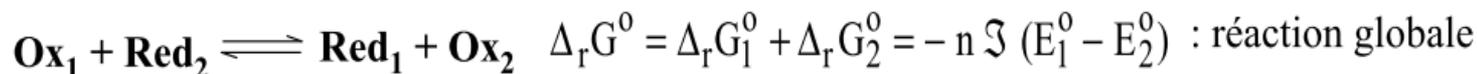
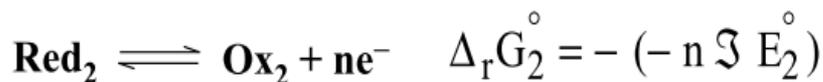
↑
f.e.m. de la pile

Potentiers standard d'électrode de quelques couples redox, par rapport à l'électrode standard à hydrogène :

↑
Pouvoir oxydant

Couple redox	E°(volts)
F₂/F⁻	2,87
HClO/Cl₂(g)	1,63
Cl₂/Cl⁻	1,36
Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺	1,33
O₂(g)/H₂O	1,23
Ag⁺/Ag(s)	0,80
Fe³⁺/Fe²⁺	0,77
Cu²⁺/Cu(s)	0,34
Cu²⁺/Cu⁺	0,17
H⁺/H₂	0
Sn²⁺/Sn(s)	- 0,14
Fe²⁺/Fe(s)	- 0,44
Zn²⁺/Zn(s)	- 0,76
Li⁺/Li(s)	- 3,03

8.3. Evaluation de la constante d'équilibre K à partir des E°.



$$\Delta_r G^\circ = -n \mathfrak{J} (E_1^\circ - E_2^\circ) = -RT \text{Ln} K$$

$$\rightarrow E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{RT}{n \mathfrak{J}} \text{Ln} K = E_1^\circ - E_2^\circ \simeq \frac{0,06}{n} \log K$$

$$\text{soit : } \log K = \frac{n}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) \rightarrow K = 10^{\frac{n}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)}$$

à l'équilibre, le potentiel des 2 couples redox est le même : $E_1 = E_2$