

On utilise des molécules fictives entièrement ionisées pour les molécules avec des liaisons covalentes.

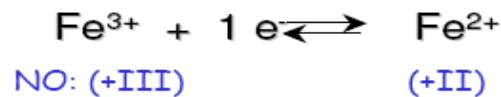
Ex :



Quelques règles pour les nombres d'oxydation :

- Le **nombre d'oxydation de O est de II** sauf dans H_2O_2 ou NO où il est de -I
- Le **nombre d'oxydation de H est de I.**
- La somme des nombres d'oxydation des atomes d'une espèce est **égale à la charge de l'ion ou de la molécule.**
- Le nombre d'oxydation des corps simples est **nulle.**
Ex : H_2 , FeCl_2 .
- Le nombre d'oxydation est toujours compris entre **-8 et +8.**

Ex :

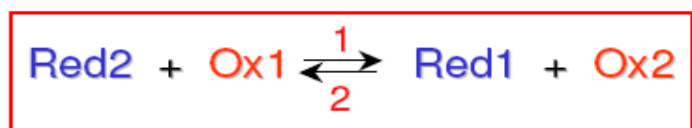
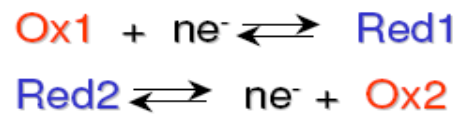


Le ΔNO est égale au **nombre d'électrons échangés.**

2/ Réactions redox

Une réaction redox (comme une réaction acide-base) se produit toujours **entre deux couples redox.**

La forme réduite du 1er (Red 1) cède des électrons à la forme oxydée de l'autre couple (Ox 2).



Dans le sens 1, Red 2 cède ne^- à Ox1 et $\Delta\text{G} < 0$

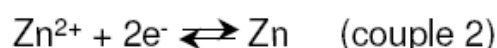
Dans le sens 2, Red 1 cède ne^- à Ox2 et $\Delta\text{G} > 0$

Aucun électron ne subsiste à l'état libre dans le gaz, la solution ou le solide.

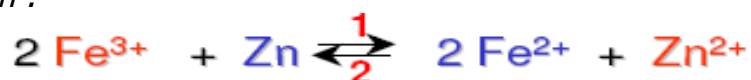
Le nombre d'électron(s) cédé(s) par la forme réduite d'un couple est nécessairement égal au nombre d'électron(s) capté(s) par la forme oxydée de l'autre couple.

Exemple : oxydation du zinc (métal) par le Fer (II) Fe^{2+} :

Les couples redox mis en jeu sont : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et Zn^{2+}/Zn



On a donc en bilan :



Dans le sens 1, l'oxydant est Fe^{3+} et il oxyde le métal en ion Zn^{2+} . Il est réduit en Fe^{2+} (ion ferreux)

Dans le sens 2, Zn^{2+} oxyde Fe^{2+} en Fe^{3+} (ion ferrique) et est réduit en zinc (métal).

II/ Equilibrage d'une réaction

Le nombre d'oxydation permet d'identifier sans erreur la forme oxydée et la forme réduite d'un couple redox.

Ex : NO de Mn dans l'ion MnO_4^-

$\text{NO}(\text{Mn}) + 4 \text{NO}(\text{O}) = \text{charge formelle}$

$\text{NO}(\text{Mn}) + 4(-II) = -1$

donc $\text{NO}(\text{Mn}) = +VII$

Dans une réaction redox, **le NO de la forme réduite augmente et celui de la forme oxydée diminue.**

Règles à appliquer pour équilibrer une réaction redox

- Identifier les formes Red et Ox en utilisant le NO.
- Ecrire les deux couples redox.
- **Egaler le nombre d'électrons échangés.**
- Additionner les deux demi-réactions.
- **Equilibrer H et O** s'il y a lieu en considérant que H et O proviennent de H_2O (donc éventuellement équilibrer avec H_2O et H_3O^+ (ou H^+)).

1/ Identifier les couples et les NO

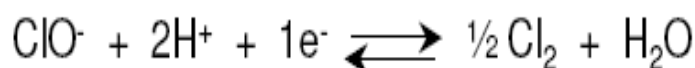
Cas pratique : oxydation de Cl^- par l'ion hypochlorite ClO^-

On a deux couples : $\text{ClO}^- / \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ et $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$

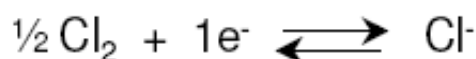
	Cl dans ClO^-	Cl dans $\frac{1}{2} \text{Cl}_2$	Cl dans $\frac{1}{2} \text{Cl}_2$	Cl dans Cl^-
NO	+I	0	0	- I

2/ Ecrire les deux couples redox

Couple 1 :



Couple 2 :



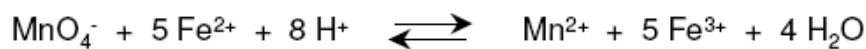
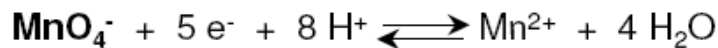
3/ Additionner les deux demi-réactions



On a un $\Delta G < 0$ donc on aura un dégagement de chlore gazeux.

Exemple : oxydation de Fe^{2+} en MnO_4^-
2 couples redox : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

NO : Mn(VII) et Mn(II) => 5 électrons échangés
 Fe(III) et Fe(II) => 1 électron échangé DONC x5



III/ Equilibrage : cas de réactions de chimie organique

L'équilibrage est plus difficile car il faut utiliser de nouvelles règles et envisager le **NO global des atomes de carbone d'une molécule.**

1/ Appliquer la règle de conservation des charges électroniques.

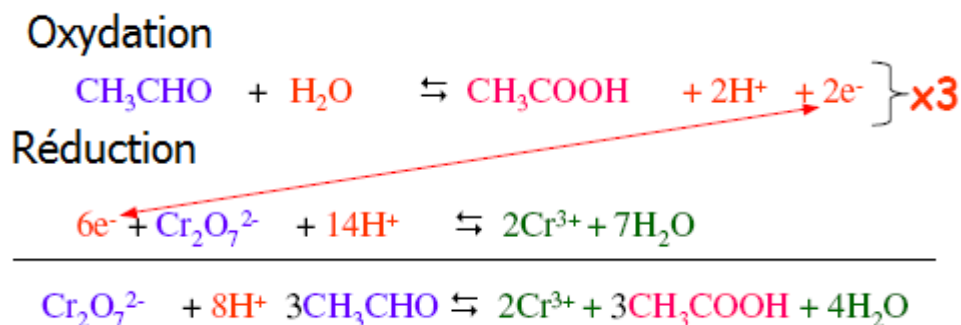
Equilibrer le **nombre d'atome** impliqués dans le couple redox.

Equilibrer le nombre d'O dans H_2O .

Equilibrer le nombre d'atomes d'hydrogène avec protons (H^+) **ou les OH^- selon les conditions.**

La différence de la somme des charges des produits avec celle des réactifs donne la **variation des degrés d'oxydation.**

2/ Cas pratique : Oxydation en milieu acide de l'éthanol en acide acétique par dichromate de potassium

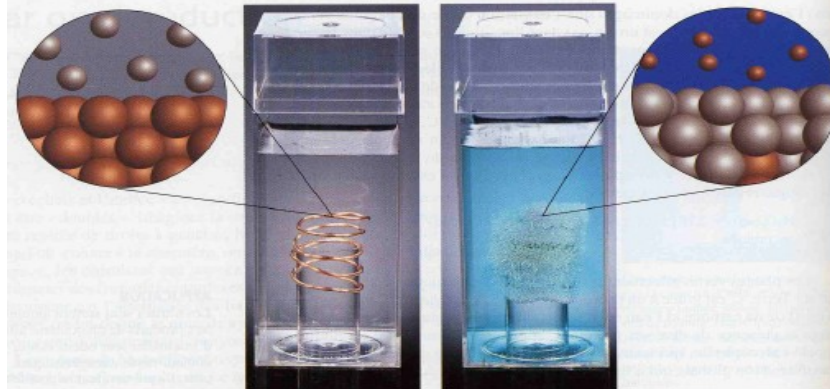


IV/ Réaction redox et pile

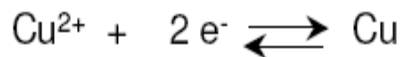
Une réaction redox est un transfert d'électrons entre deux couples redox.

Les **lois de la thermodynamique** s'appliquent aux relations redox. Elles permettent de déduire le **sens de la réaction** lorsque deux couples redox sont mis en présence.

1/ Sens de la réaction : cas de la dissolution du zinc dans une solution de CuSO₄



L'échange d'électrons se fait **à l'intérieur du système :**



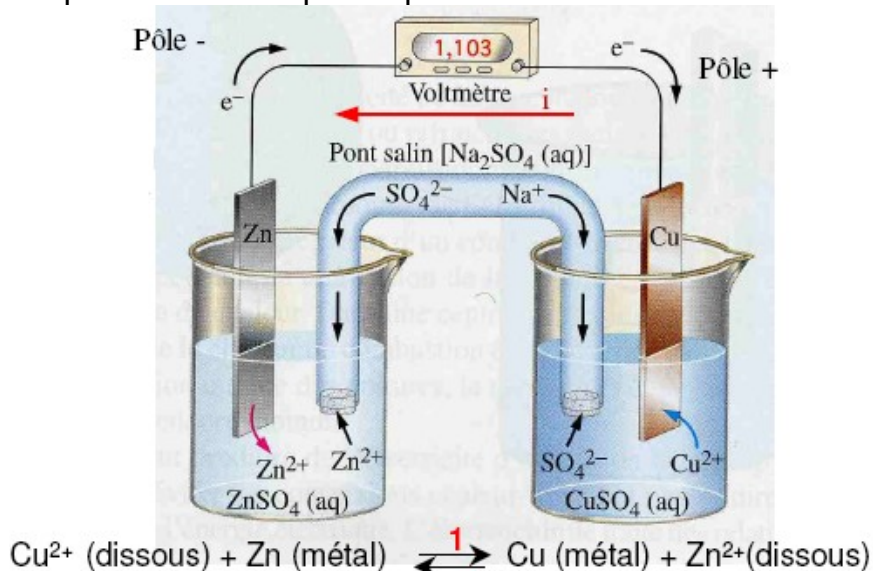
Il n'y a pas d'échange d'énergie chimique W' avec l'extérieur.

L'énergie chimique **ne peut pas être récupérée.**

Si l'on veut transformer cette énergie et la récupérer, il faut modifier le montage.

2/ Réalisation d'une pile

Pile avec deux couples redox reliés par un pont salin.



Chaque demi-pile constitue **une électrode.**

On a deux couples redox :

Zn²⁺/Zn : Zn cède les électrons. Il représente le **pôle négatif.**

Cu²⁺/Cu : Cu²⁺ capte les électrons. Il représente le **pôle positif.**

L'électrode de Zinc se dissout : Zn => Zn²⁺

L'électrode de Cuivre grossit : Cu²⁺ => Cu

Rôle du pont salin :

- Ferme le circuit électrique.
- Assure l'électroneutralité : migration de SO_4^{2-} dans la solution de Zn^{2+} et migration de Na^+ dans la solution de Cu^{2+} .

L'énergie fournie par la pile est égale au **travail du déplacement des électrons**.

En valeur absolue : **$|W'| = n.F.E$**

avec :

n : nombre de moles d'électrons échangés

F : 1 **Faraday** = 96 500 Coulombs / mol d'électrons

E : f.e.m. (force électromotrice) de la pile en **Volts**

W' de cette réaction redox est transformé en **énergie électrique fournie au milieu extérieur** ou sous forme de **force électromotrice E**.

$W' = \Delta G$ (négatif : énergie fournie par le système)

d'où **$\Delta G = W' = - n.F.E$ (ATTENTION AU MOINS!!!)**

Si on veut effectuer la réaction **dans l'autre sens** on devra **fournir de l'énergie** électrique au système avec une f.e.m. supérieure à celle de la pile.

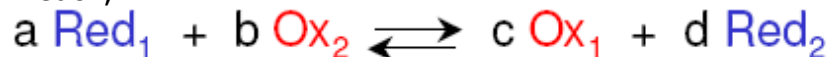
Dans ces conditions, ΔG est **positif**.

Avec $\Delta G = W' = -n.F.E$ donc E est négatif.

C'est le cas lors de la **recharge d'un accumulateur**.

3/ Force électromotrice standard

A toute réaction redox,



on peut associer une « pile équivalente » qu'elle soit ou non réalisable en pratique.

Avec $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$ et $\Delta G = - n.F.E$

On pose alors **$\Delta G^0 = - n.F.E^0$**

E^0 est la **f.e.m. standard de la pile à l'équilibre** (c'est-à-dire à $\Delta G = 0$).

On a $\Delta G^0 = - n.F.E^0$ et $\Delta G^0 = - RT \ln K$

On peut donc poser :

$$E^0 = RT \ln K / nF$$

V/ Loi de Nernst

Avec $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$ et $\Delta G = - nFE$, on obtient :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox1}]^c [\text{Red2}]^d}{[\text{Red1}]^a [\text{Ox2}]^b}$$

L'argument du logarithme représente les **concentrations hors équilibre** ($Q \neq K$). Lorsque l'équilibre est atteint, $Q = K$ et $\Delta G = 0$ donc $E = 0$ et **la pile ne débite plus de courant**.

Remarque : L'argument d'un logarithme doit toujours être sans dimensions. C'est un des moyens de vérifier que l'on n'a pas commis d'erreur.

En utilisant les log décimaux :

$$E = E^0 - \frac{2.3RT}{nF} \log Q$$

avec

$$E^0 = \frac{2.3RT \log K}{nF}$$

on obtient alors au final :

$$E = \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{K}{Q}$$

Si $Q < K$, $\Delta G < 0$ donc $E > 0$

Si $Q > K$, $\Delta G > 0$ donc $E < 0$

VI/ Force des oxydants et des réducteurs

La force électromotrice (E) d'une pile est la différence des potentiels des 2 électrodes.

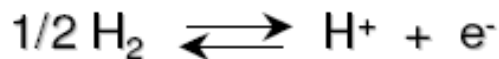


Un potentiel d'électrode est défini par la relation :

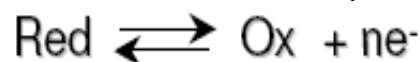
$$\pi = \pi^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Le terme $2,3 RT/nF$ vaut $0,06/n$ Volt ou $60/n$ **mV**.

1/ Une référence : l'électrode d'hydrogène



Il s'écrit par convention en sens inverse des autres couples redox :

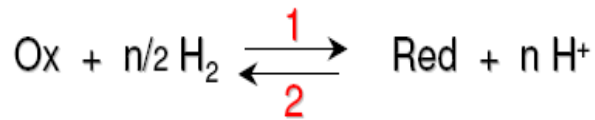
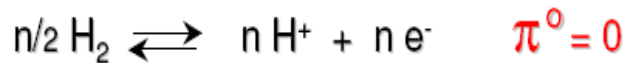
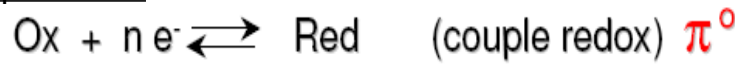


Avec $P(\text{H}_2) = 1 \text{atm}$ et $[\text{H}^+] = 1 \text{M}$

$$\pi_{\text{H}_2} = \pi_{\text{H}_2}^0 + 0.06 \cdot \log \frac{[\text{H}^+]}{p(\text{H}_2)^{1/2}}$$

Dans les conditions standards : $\pi_{\text{H}_2}^0 = 0,000 \text{V}$

2/ Echelle des couples redox



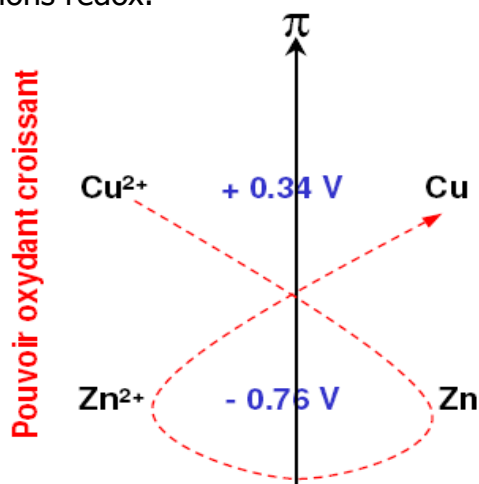
Dans le sens 1, H₂ est un réducteur plus fort que Red donc $\Pi^0 > 0$

Dans le sens 2, Red est un réducteur plus fort que H₂ donc $\Pi^0 < 0$

Pouvoir oxydant croissant	$\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^- \quad + 2.87 \text{ V}$	Pouvoir réducteur croissant
	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- \quad + 1.36 \text{ V}$	
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu} \quad + 0.34 \text{ V}$	
	$\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2 \quad 0.00 \text{ V}$	
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe} \quad - 0.44 \text{ V}$	
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} \quad - 0.76 \text{ V}$	
	$\text{Cs}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cs} \quad - 3.02 \text{ V}$	

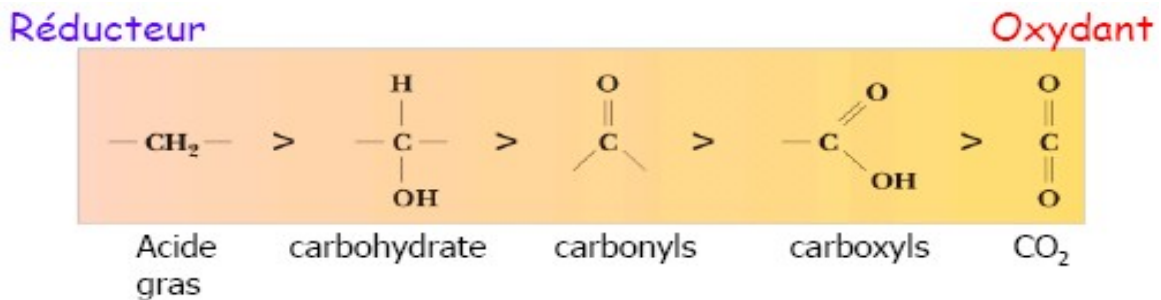
Les oxydants des couples redox portés en haut sur l'échelle des potentiels (Π) vont agir sur les réducteurs du bas.

Dans les conditions standards, cette règle symbolisée par la flèche permet de prévoir facilement le sens des réactions redox.



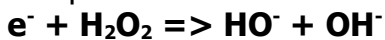
Méthode d'application de la « règle du gamma »

1. Tracer un trait au milieu de son brouillon orienté vers le haut.
2. Noter les couples redox en écrivant l'oxydant à droite et le réducteur à gauche et en les plaçant dans le sens d'un pouvoir oxydant croissant (dans le sens de la flèche). On a donc les plus forts pouvoirs oxydants en haut et les plus faibles en bas.
3. Tracer un « gamma » qui part de l'oxydant le plus fort et qui va vers le réducteur le plus bas puis rejoint l'oxydant le plus bas pour finalement aller vers le réducteur le plus haut.
4. Noter la réaction dans l'ordre du « gamma » en séparant bien sûr les deux parties de la réaction (on doit toujours avoir un oxydant et un réducteur de chaque côté).

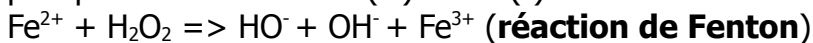


3/ Processus redox en biologie (stress oxydant)

En général, les molécules biologiques **ne peuvent pas être endommagées par l'oxygène ou H₂O₂**. Cependant elles peuvent être **oxydées par le radical HO[•]**. Cette espèce est formée lorsqu'un électron est transféré sur H₂O₂ :

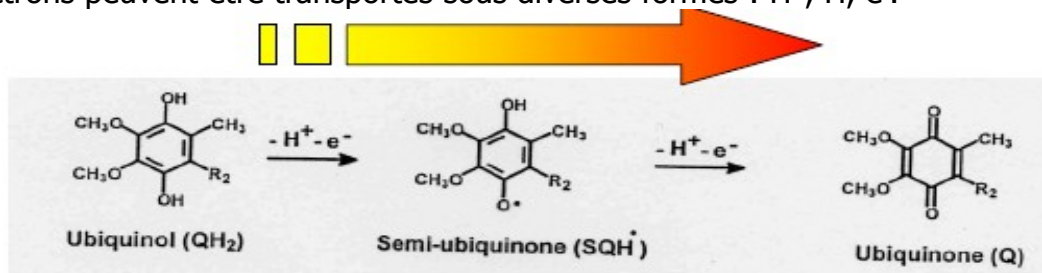


In vitro, les principaux donneurs d'électrons pour H₂O₂ sont **les métaux de transition** et plus particulièrement Fe (II) et Cu (I).



Donc la vulnérabilité de l'ADN ou des protéines dépend principalement **de la concentration et des propriétés redox de Fe et Cu**.

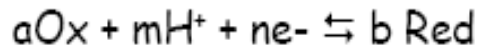
Les électrons peuvent être transportés sous diverses formes : H⁺, H, e⁻.



4/ Interaction E/pH

Certains systèmes redox font intervenir à la fois **un échange de protons et un échange d'électrons**.

Soit le cas général de cette demi-réaction :



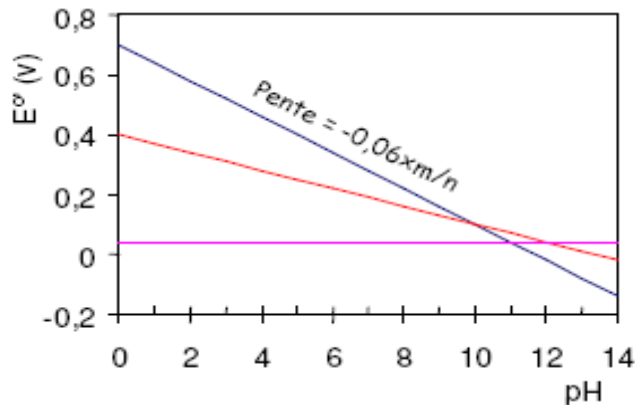
$$E = E^0 + (0,06/n) (\log (\text{Ox})^a(\text{H}^+)^m/(\text{Red})^b)$$

$$= E^0 - (m.0,06/n).\text{pH} + (0,06/n).\log(\text{Ox})^a/(\text{Red})^b$$

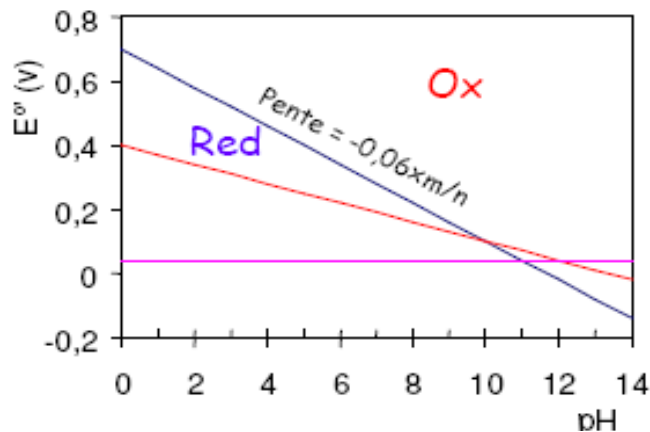
On définit alors le potentiel standard apparent E^0' tel que :

$$E = E^0' + (0,06/n).\log(\text{Ox})^a/(\text{Red})^b$$

$$\text{Avec } E^0' = E^0 - (m.0,06/n).\text{pH}$$



Ces droites représentent la **variation du potentiel standard apparent en fonction du pH**. On notera que le pouvoir oxydant du couple est d'autant plus élevé que le milieu est acide. Par définition de l'état standard, la droite de variation de E^0 correspond à la situation où $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$.

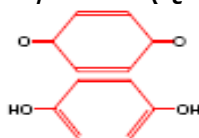


Dans le domaine **au dessus de la droite : Ox domine** puisque $E > E^0$
 Dans le domaine **au dessous de la droite : Red domine** puisque $E < E^0$.

ATTENTION : Dans certaines tables, on rencontre parfois $E^{0'}_{\text{bio}}$ à $\text{pH} = 7$

Les interactions entre redox et acidité sont courantes dans les systèmes biologiques et naturels.

Ex : cas de la quinone(Q) et de l'hydroquinone (QH₂)



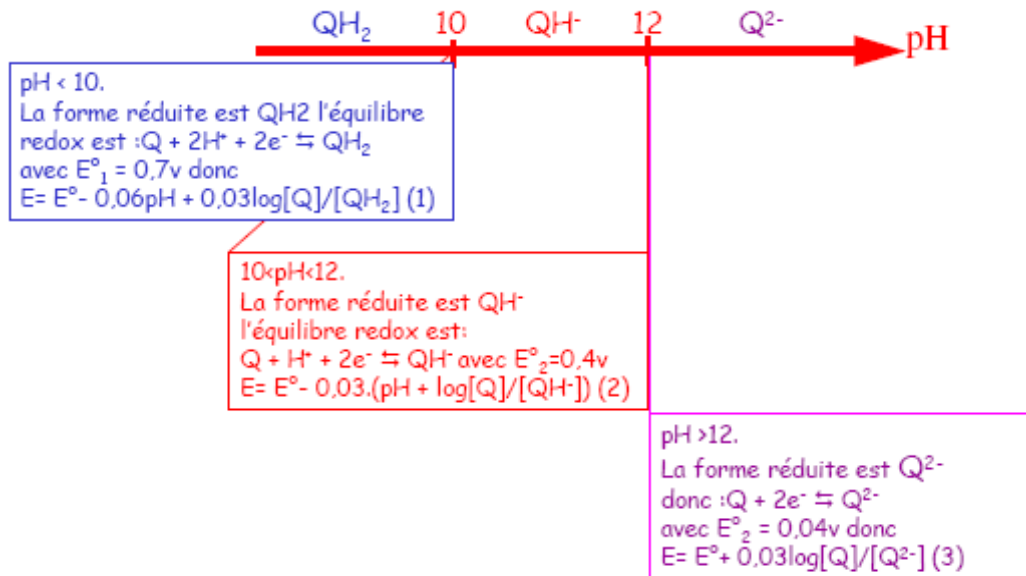
Elles forment un couple redox : Q/QH₂ avec un E° = 0,7 Volts



Par ailleurs, QH₂ est un diacide faible :



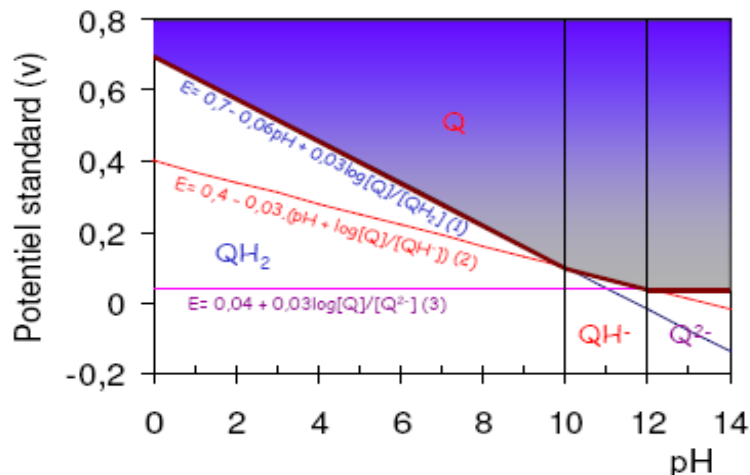
On peut donc tracer la droite suivante :



$$E = 0,7 - 0,06 pH + 0,03 \log \frac{[Q]}{[QH_2]} \text{ (droite 1)}$$

$$E = 0,4 - 0,03 (pH + \log \frac{[Q]}{[QH^-]}) \text{ (droite 2)}$$

$$E = 0,04 + 0,03 \cdot \log \frac{[Q]}{[Q^{2-}]} \text{ (droite 3)}$$



Ce document, ainsi que l'intégralité des cours de P1, sont disponibles gratuitement à l'adresse suivante : <http://coursp1bichat-larib.weebly.com>