

Mars 2020
 Dept pharmacie
 UNIVERSITE BATNA-2
 1^{ère} année pharmacie

L'équilibre oxydo-réduction

1) nombre d'oxydation $n.o$ est le nombre des électrons donnés ou comptés par un atome, en comparaison avec son état fondamental, ce nombre est compté négativement lorsque l'atome considéré est plus électropositif que l'atome auquel est lié, positivement dans le cas contraire et nul si les atomes sont identiques.

Element $\begin{cases} +n \rightarrow \text{anion} \\ -n \rightarrow \text{cation} \end{cases}$; $\pm n$ est le nombre d'oxydation
 neutre

Remarque : le chiffre est désigné en lettre romaines. (+I, -I, ...)
 donc si un élément gagne, il se réduit : l'élément est

dit oxydant : la réduction est dite réduction et le $n.o$ diminue.

si un élément perd des électrons, il s'oxyde : l'élément

est dit réducteur : la réduction est dite oxydation et le $n.o$ augmente.

2) Détermination du nombre d'oxydation $n.o$: En appliquant

dans l'oxyde suivant les règles suivantes pour déterminer $n.o$

1) Elements neutre : $n.o = 0$, Diatomiques A_2 : $n.o(A) = 0$

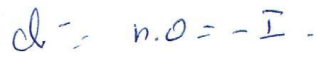
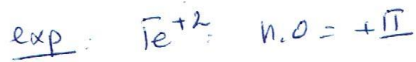
2) $\sum (n.o)_i =$ charge de la particule.

exp: H_2O : ($H^+ : n.o = +1$, $O : n.o = -2$) : H_2O est neutre.
 $+2 - 2 = 0$

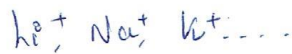
EQUILIBRE OXYDO-REDUCTION

3) Dans le cas mono atomique:

$n.o = \text{charge de l'atome ou du Co. l'ion}$



4) $n.o = +I$, Dans le cas des éléments alcalins

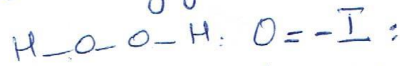


5) $n.o = +II$: exp: $\text{Be}^{++}, \text{Hg}^{++}, \text{Ca}^{++}, \text{Sr}^{++}, \text{Ba}^{++}, \text{Zn}^{++}, \text{Cd}^{++}$

6) $n.o = -I$: les halogènes.

7) $n.o = +I$: le cas de l'hydrogène sauf $\text{H}^- [\text{NaH}]$

8) $n.o = -II$: le cas de l'oxygène sauf peroxydes



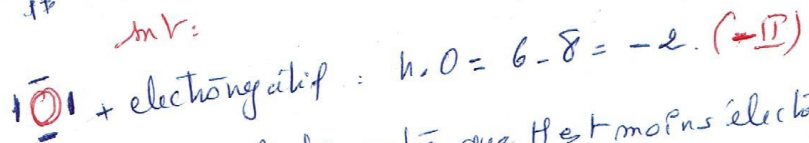
Pour les molécules organiques: En appliquant les règles suivantes

1) structure de Lewis.

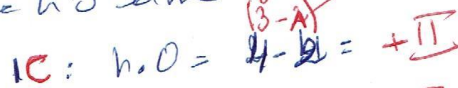
2) les e de liaison sont attribués à l'atome le \oplus électro.

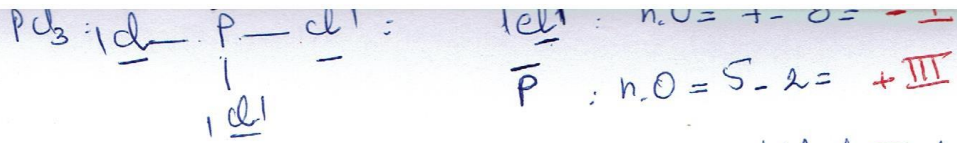
3) Calcul des électrons de valence

$n.o = n.e. \text{ de valence de l'élément} - (\text{somme des e de val}$

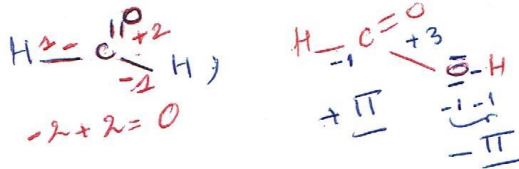


le carbone: est \oplus électro négatif que H et moins électro négatif que l'O donc



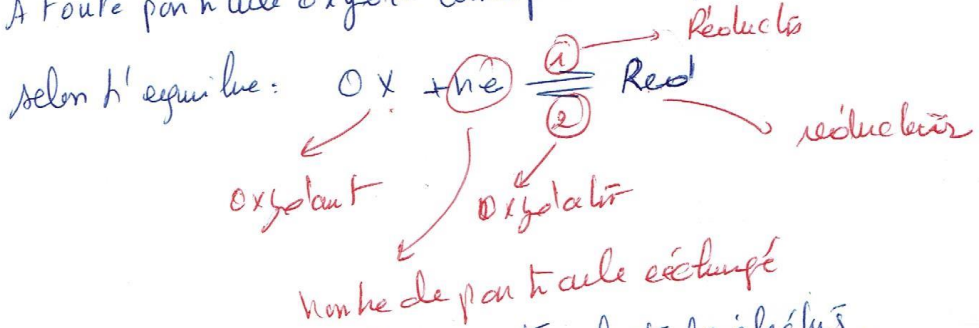


ou bien : en joignant directement son électro-négativité

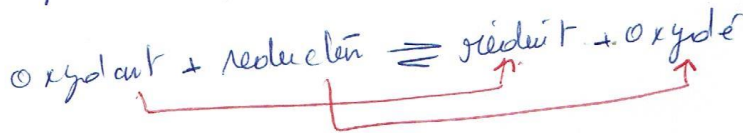


Les Couples Redox : Ox | red couple.

A toute particule oxydée correspond une particule réduite



Un équilibre redox implique un tiers fort des électrons.



Equilibrage des réactions Redox : Appliquez les règles

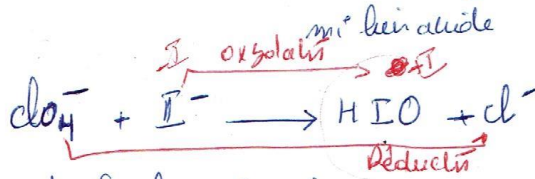
suivantes pour équilibrer une réaction redox :

- 1) Calculer les n.O (l'oxydant et le réducteur).
- 2) Equilibrer la $\frac{1}{2}$ réaction d'oxydation.
- 3) Equilibrer la $\frac{1}{2}$ réaction de réduction.
- 4) Combiner les $\frac{1}{2}$ réactions en équilibrant les électrons échangés

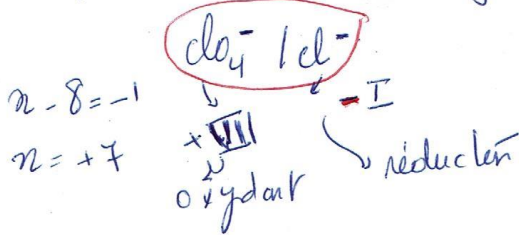
EQUILIBRE OXYDO-REDUCTION

5) Equilibre les atomes et les charges (H^+ , OH^- , H_2O).

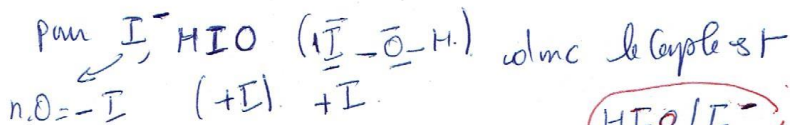
exemples :



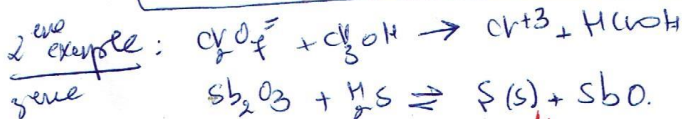
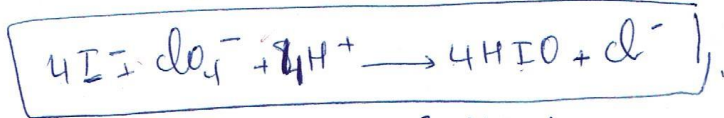
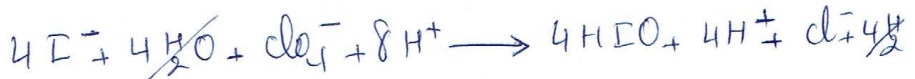
identification des couples mis en jeu :



$\Delta n = |-1 - 7| = +8$ 8e transférées



$\Delta n = -1 - 1 = -2$

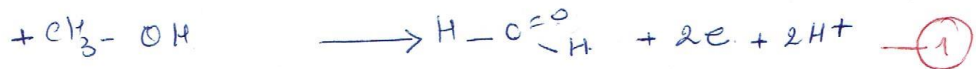
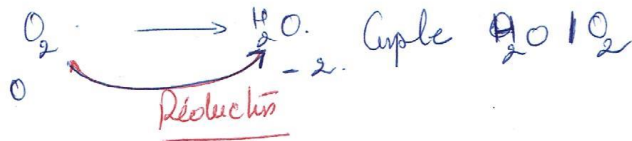
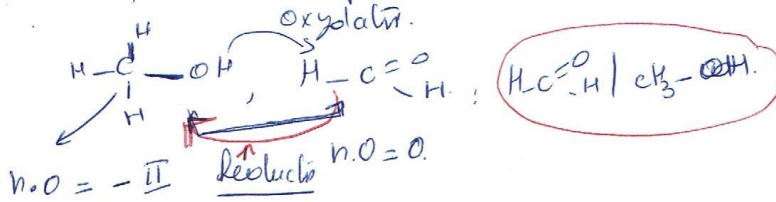


EQUILIBRE OXYDO-REDUCTION

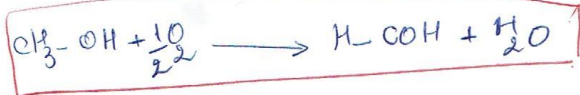
Oxydation des alcools primaires:



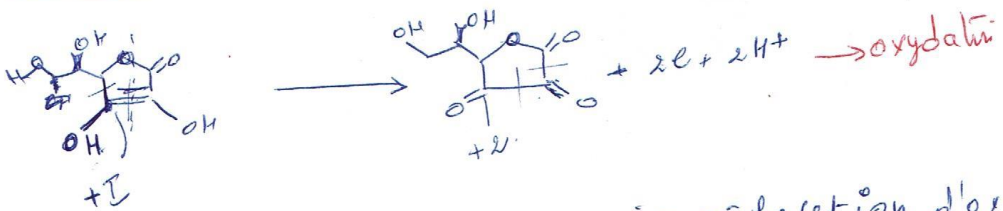
identification des couples:



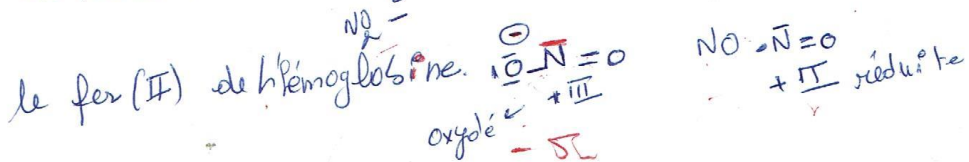
$$\Delta n.o = 2$$



Vitamine C: Acide ascorbique est un anti oxydant.



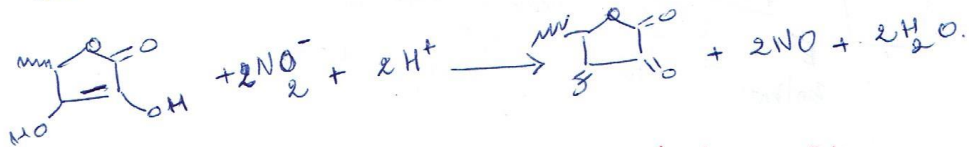
elle réduit l'ion n^o héte en NO, ce qui empêche cet ion d'oxyde





$$\Delta h.o = 2 - 3 = 1$$

donc la réaction globale est:



les réactions REDOX produisent de l'électricité !!

donc il est intéressant d'étudier les cellules électrochimiques

Rappel: Potentiel d'électrode

A toute équation redox

$\frac{1}{2}$ Réaction $Ox + ne \rightleftharpoons red$, on peut associer une cellule ou électrode permettant de mesurer l'échange électrochimique

On désigne E^0 : potentiel standard du couple Ox/red .

standard: referé à $T = 25^\circ C$.

$pH = 0$

Pression = atm.

Ce potentiel est mesuré par rapport au couple $H^+ | H_2$ qui par

convention $E^0 = 0$ [Comparaison aux acides et bases: $pK_A = \left(\frac{H_2O}{O \rightarrow OH} \right)$]

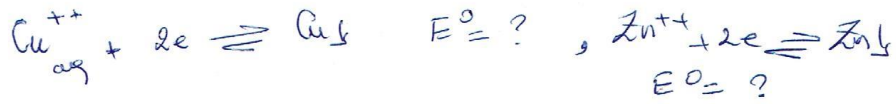
Les valeurs sont tabulées:

Calcul de E^0 : Ox/red

exp: $Cu^{2+} | Cu$

$Zn^{2+} | Zn$

EQUILIBRE OXYDO-REDUCTION



Pour calculer les potentiels de réduction [les valeurs E° tabulées caractérisent un potentiel de réduction].

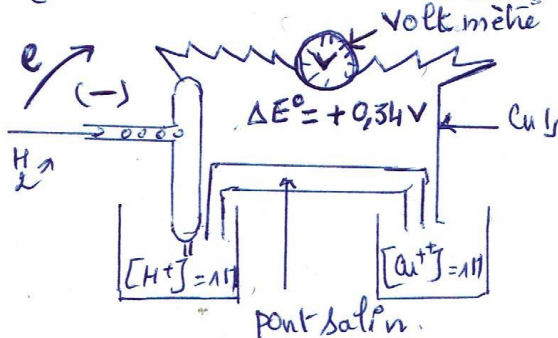
Il faut créer des piles [Cellule] constituées de couples $\rightarrow \text{Cu}^{++} / \text{Cu}_s$ inconnue, et H^+ / H_2 \nearrow .
 $\text{Zn}^{++} / \text{Zn}_s$ inconnue et H^+ / H_2 \nearrow .

Par Convention: La cathode est assignée (+)
 c'est l'électrode où se déroule la réaction de Réduction

L'anode est assignée (-), c'est l'électrode où se déroule la réaction d'oxydation.

Donc la pile $\text{Cu}^{++} / \text{Cu}_s, \text{H}^+ / \text{H}_2$ sera la suivante
 Les Concentrations sont à 1M et la pression de H_2 est 1a

[Les Conditions standard: $[J] = 1M, P = 1 \text{ atm}$]
 $T = 25^\circ \text{C}$

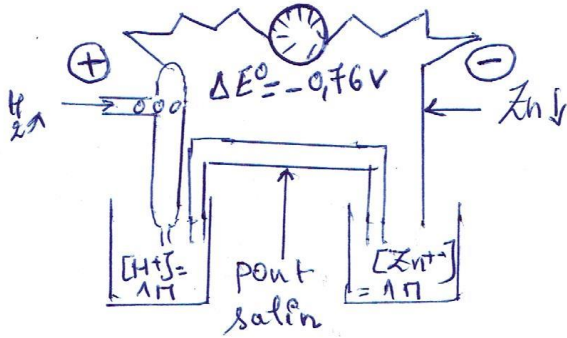


-7-

EQUILIBRE OXYDO-REDUCTION

pour la 2^{ème} pile Zn^{++}/Zn , H^+ / H_2 .

le volt-mètre affiche une valeur $E^{\circ} = -0,76 V$



* La valeur négative explique que au niveau de l'électrode du Zn, il s'est déroulée une réaction d'oxydation, et par conséquent

l'électrode H^+ / H_2 était le siège d'une réaction de réduction, autrement dit: le zinc est oxydé et les ions H^+ sont réduits:

Et pour la 1^{ère} pile Cu^{++}/Cu , H^+ / H_2 .

l'électrode H^+ / H_2 était le siège d'une oxydation et les ions Cu^{++} sont réduits.

Résumé des réactions auront lieu:

1) La pile: Cu^{++}/Cu , H^+ / H_2 .

au niveau de l'anode: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

... la cathode: $Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu$

Donc $Cu^{++} + H_2 \rightarrow Cu + 2H^+$

La valeur affichée par le volt-mètre est:

$$\Delta E^{\circ} = f.o.m = E^{\circ}_{\text{oxydation}} + E^{\circ}_{\text{réduction}} = (H_2/H^+) - 0 - (Cu^{++}/Cu)$$

① formule

EQUILIBRE OXYDO-REDUCTION

$$\Delta E^{\circ} = \text{f.e.m.} = E^{\circ}(\text{2})_{\text{Réductin}} - E^{\circ}(\text{1})_{\text{Réductin}}$$

(2) implique le compartiment de réduction

(1) " " " " d'oxydation

$\Delta E^{\circ} = \text{f.e.m.}$	$E^{\circ}(\text{2})$	$- E^{\circ}$	→ (2) formule
	Cu^{++}/Cu	H^{+}/H_2	

* la 2^{ème} formule est la (1) adaptée

Donc pour la 1^{ère} pile:

$$\Delta E^{\circ} = +0,34 \text{ V} = \underbrace{E^{\circ}_{\text{ox}}(\text{H}^{+}/\text{H}_2)}_0 + E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Cu}^{++}/\text{Cu})$$

donc : $\boxed{+0,34 \text{ V} = E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Cu}^{++}/\text{Cu})}$

ou bien $\Delta E^{\circ} = +0,34 = E^{\circ}_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}$

$$\Delta E^{\circ} = \text{f.e.m.} = +0,34 \text{ V}$$

f.e.m est la force électromotrice standard de cette pile

De la même manière, on déduit le f.e.m pour le couple Zn^{++}/Zn

2^{ème} pile: $\Delta E^{\circ} = -0,76 \text{ V} = \underbrace{E^{\circ}_{\text{ox}}(\text{H}_2/\text{H}^{+})}_0 + E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Zn}^{++}/\text{Zn})$

donc $\Delta E^{\circ} = -0,76 \text{ V} = E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Zn}^{++}/\text{Zn})$

Resumé / Par référence à l'électrode H^{+}/H_2 ($E^{\circ} = 0$)

→ les ions cuivres oxyde l'hydrogène gazeux

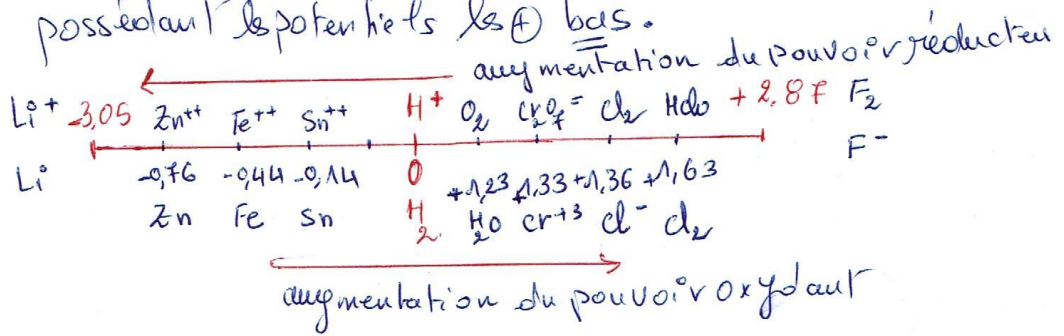
→ les ions H^{+} oxyde le métal zinc.

EQUILIBRE OXYDO-REDUCTION

Tous les potentiels standard des couples ont été calculés en référence à H^+ / H_2 : [des potentiels de réducteurs positifs et autres négatifs.]

L'intervalle des potentiels E^0 est $\in [-3,05 - 2,87]$

les éléments électronegatifs possèdent les potentiels E^0 les \oplus élevés, contrairement aux métaux qui sont électropositifs possédant les potentiels les \oplus bas.



Les couples Zn^{2+} / Zn , Fe^{2+} / Fe , Sn^{2+} / Sn ...

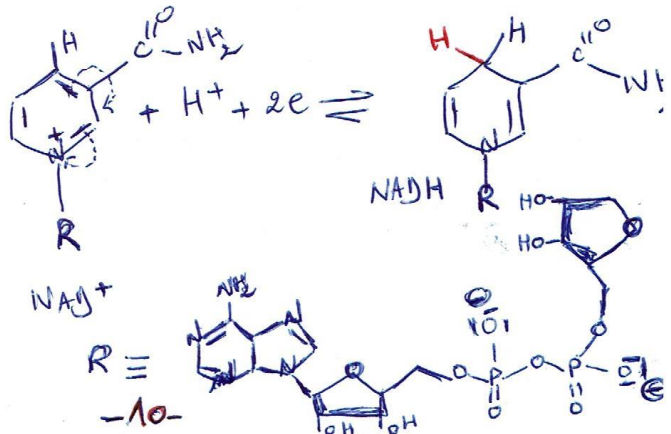
sont des réducteurs [E^0 est négatif]

les couples O_2 / H_2O , Cr^{3+} / Cr^{6+} , Cl_2 / Cl^- , $HClO / Cl_2$ sont

des oxydants. [E^0 est positif].

En Biologie, on trouve les couples: $NAD^+ / NADH$: $E^0 = -0,32V$

La réaction est =



EQUILIBRE OXYDO-REDUCTION

Le couple Ferredoxine (ox) / Ferredoxine (red)

$$E^{\circ} = -0,30V$$

Proteine : fer-soufre

Cytochrome c (ox) / Cytochrome (red)

$$E^{\circ} = +0,26V$$

Cytochrome oxydase (ox) / cytochrome oxydase (red)

$$E^{\circ} = +0,4V$$

Les cytochromes oxydases sont des oxydo-réductases

(enzymes) qui catalysent les réactions d'oxydo-réduction en transférant les ions H^+ et les électrons

Potentiel standard d'une pile.

La pile de DANIELL : est une cellule galvanique

Constituée de deux électrodes :
 1) Cu^{++} / Cu : $E^{\circ} = +0,31$
 (la cathode) (+)
 2) Zn^{++} / Zn : $E^{\circ} = -0,7$
 l'anode (-).

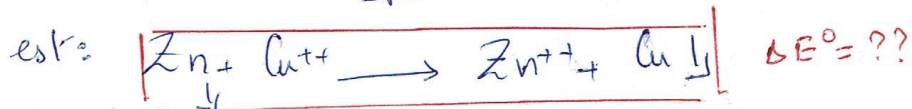
Les deux demi-réactions auront lieu : soit

à la cathode (+) : Réduction des ions Cu^{++}



à l'anode (-) : oxydation du Zn : $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$

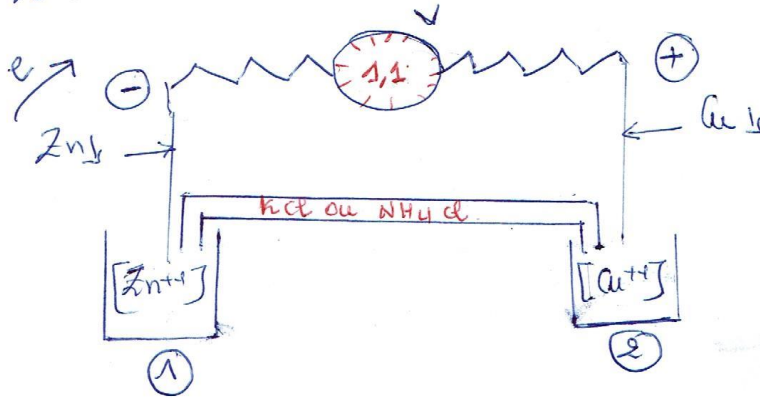
La réaction spontanée de cette pile galvanique



ΔΔ

EQUILIBRE OXYDO-REDUCTION

Si les réactifs et les produits $[Zn^{2+}]$ et $[Cu^{2+}]$ sont séparés, la récupération de l'énergie de cette pile se fait par un courant électrique $\Rightarrow \Delta E^0$.
 Le schéma suivant illustre cette pile:



Le pont salin (K^+, Cl^- ou NH_4^+, Cl^-) assure la neutralité électrique de deux solutions: $[Zn^{2+}] = 1 M$ } Cond Pt
 $[Cu^{2+}] = 1 M$ } standard

La valeur affichée sur le Voltmètre qui est 1,1V présente la f.e.m ΔE^0 de cette pile.

Cette valeur est la différence du potentiel standard du couple dans le Compartiment (2) et le potentiel standard du couple ds le Compartiment (1).

$$\Delta E^0 = f.e.m = E_{Red}^0(2) - E_{Red}^0(1) = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0$$

$$\Delta E^0 = +0,34 - (-0,76) = +0,34 + 0,76$$

$$\Delta E^0 = 1,1V$$

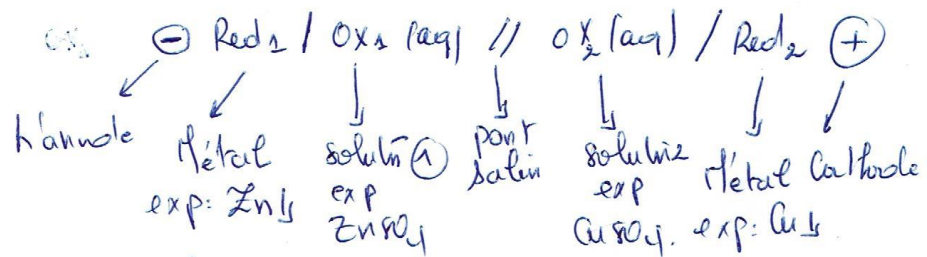
EQUILIBRE OXYDO-REDUCTION

En générale : pour toute pile électrochimique où les conditions sont standard, la f.e.m (ΔE^0) de cette pile est donnée par la formule :

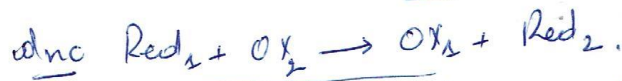
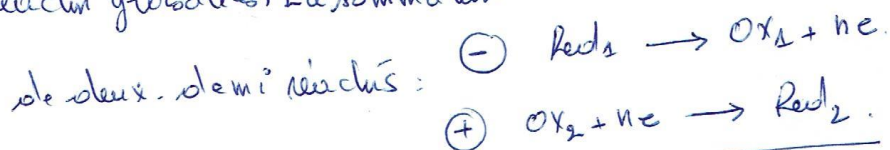
$$\Delta E^0 = E^0_{\text{red}(2)} - E^0_{\text{red}(1)}$$

Soit les couples : $\underbrace{\text{Ox}_1 / \text{red}_1}_{(1)}, \underbrace{\text{Ox}_2 / \text{red}_2}_{(2)}$.

La pile est présentée par le diagramme suivant :



La réaction globale est la somme des



$$\Delta E^0 = E^0_{\text{Ox}_2 / \text{red}_2} - E^0_{\text{Ox}_1 / \text{red}_1} \quad \Delta E^0 \text{ est toujours positive}$$

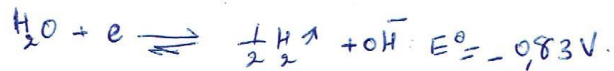
Dans les conditions standard, un réducteur B réduira un oxydant A^{+n} si :

$$E^0_{\text{red}(A^{+n}/A)} > E^0_{\text{red}(B^{+n}/B)}$$

exp. Zn peut-il réduire Fe^{+2} ?
 Cu peut-il réduire l'hydrogène de l'eau ?



$E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} > E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn}$, donc le Zn peut réduire Fe^{2+}



$E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} > E^{\circ}_{H_2O/H_2}$ donc: le cuivre ne peut pas réduire l'hydrogène de l'eau:

la réaction suivante ne se déroule pas:



Il n'y a pas une oxydation du cuivre ds l'eau !!!

L'équation fondamentale des réactions Redox
Equation de NERNST

L'équation de NERNST ou bien le potentiel de NERNST est la f.e.m d'une pile électrochimique ds les conditions qui ne sont pas standard: $[] \neq 1M$.

NERNST a montré (Thermodynamiquement) que le potentiel E d'un couple oxyd/red est donné par la formule

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]^a}{[Red]^b} \quad \left. \begin{array}{l} \text{oxyd.} \\ \text{dOx} + ne \rightleftharpoons \text{Red} \end{array} \right\}$$

$[pH = pK_a + \lg \frac{[B]}{[BH]}]$ par analogie avec les acides / bases

EQUILIBRE OXYDO-REDUCTION

les concentrations $[Ox]$ et $[Red]$ ont différentes de l'unité (1M)

$[I] = 1$ pour tout solide et liquide pur

R: la constante des gaz parfait:

$$R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

T: La température en Kelvin

F: est la constante de FARADAY: $F = 96500 \text{ C}$

E^0 est le potentiel standard $[Ox] = [Red] = 1M, PH=0$

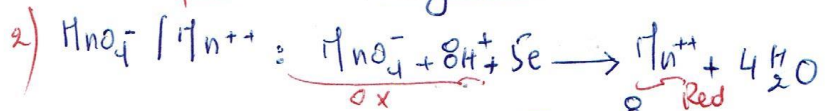
En remplaçant les valeurs numériques de l'expression de NERNST

On aura: $E = E^0 + \frac{0,06}{n} \text{ Log} \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$ n le nombre de e⁻ échangés

Exp: exp 1) Cu^{2+} / Cu : $E = E^0 + \frac{0,06}{2} \text{ Lg} \frac{[Cu^{2+}]_{aq}}{[Cu]}$

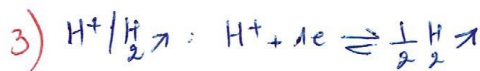


$$E = E^0 + 0,03 \text{ Lg} [Cu^{2+}]$$



$$E = E^0 + \frac{0,06}{5} \text{ Lg} \frac{[HNO_3][H^+]^8}{[H^{+}]}$$

: Est fonction du pH!!!

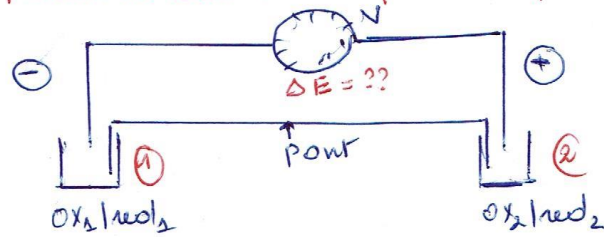


$$E = E^0 + 0,06 \text{ Lg} \frac{[H^+]}{P_{H_2}^{1/2}} = 0 + 0,06 \text{ Lg} [H^+]$$

$P_{H_2} = 1 \text{ atm.}$

EQUILIBRE OXYDO-REDUCTION

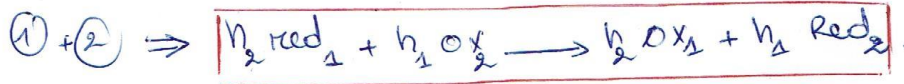
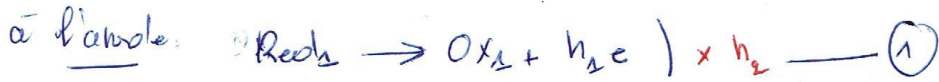
Potentiel de NERNST pour une pile.



$[OX_1]$ et $[OX_2] \neq 1 M$.

Selon NERNST, on peut calculer ΔE (force électromotrice)

comme suit, en appliquant la formule de NERNST pour chaque couple des deux compartiments (1) et (2)



Le quotient de cette réaction est $Q = \frac{[OX_1]^{n_2} [Red_2]^{n_1}}{[Red_1]^{n_2} [OX_2]^{n_1}}$

Le potentiel de NERNST à charge électrique est

⊖ $E_1 = E^0_{OX_1/red_1} + \frac{0,06}{n_1} \lg \frac{[OX_1]}{[Red_1]}$

⊕ $E_2 = E^0_{OX_2/red_2} + \frac{0,06}{n_2} \lg \frac{[OX_2]}{[Red_2]}$

La f.e.m. $\Delta E = E_2 - E_1 = E^0_{OX_2/red_2} - E^0_{OX_1/red_1} + \left[\frac{0,06}{n_2} \lg \frac{[OX_2]}{[Red_2]} - \frac{0,06}{n_1} \lg \frac{[OX_1]}{[Red_1]} \right]$

$\Delta E = \Delta E^0 + \left[\frac{0,06}{n_2} \lg \frac{[OX_2]}{[Red_2]} - \frac{0,06}{n_1} \lg \frac{[OX_1]}{[Red_1]} \right]$

EQUILIBRE OXYDO-REDUCTION

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} + \frac{0,06 \times n_1}{n_1 \times n_2} \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} - \frac{0,06 \times n_2}{n_1 \times n_2} \lg \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} + \frac{0,06}{n_1 \times n_2} \lg \frac{[Ox_2]^{n_1} [Red_2]^{n_2}}{[Red_2]^{n_1} [Ox_1]^{n_2}}$$

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0,06}{n_1 \times n_2} \lg \frac{[Ox_1]^{n_2} [Red_2]^{n_1}}{[Ox_2]^{n_1} [Red_1]^{n_2}} \quad \varphi$$

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0,06}{n_1 \times n_2} \lg \varphi$$

la mesure de E, connaissant E° permet de calculer le quotient de la réaction φ .

à l'équilibre: $\varphi = K$: nous avons l'égalité des potentiels DEWERNST dans chaque compartiment,

ça ne permet de calculer la constante K pour n'importe quelle réaction redox.

$\bar{a} \cong$: La pile ne débite aucun courant, elle est usée

donc $\Delta E = 0, \varphi = K \Rightarrow \Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0,06}{n_1 \times n_2} \lg K.$

$n_1 \times n_2$ est le nombre des électrons échangés durant la réaction:

$n_1 \times n_2$ est PPCM (le + petit commun multiple)

donc $\Delta E = 0 \Rightarrow \Delta E^{\circ} = \frac{0,06}{n_1 \times n_2} \lg K.$

$$\lg K = \frac{n_1 \times n_2 \Delta E^{\circ}}{0,06}$$

En connaissant ΔE° on peut calculer facilement K!!!

mesure du pH : l'électrode à hydrogène $H^+ | H_2 \uparrow$

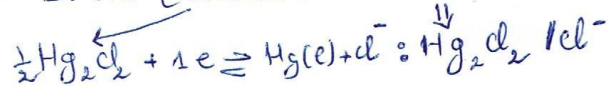


$$E = E^0 + 0,06 \lg \frac{[H^+]}{\sqrt{P_{H_2}}} \quad / P = 1 \text{ atm}$$

$$E_H = -0,06 \text{ pH}$$

On utilise cette électrode $H^+ | H_2 \uparrow$ comme électrode pour mesurer un pH : elle s'appelle électrode de mesure par rapport à l'électrode E.S.H (électrode de référence) ; ou bien E.N.H [$[H^+] = 1M$]

cette électrode $E_H = -0,06 \text{ pH}$ peut associer à une électrode de E.N.H ou E.C.S [Électrode au calomel saturée]



donc si on réalise une pile constituée de l'électrode de mesure et de E.C.S :



$$\text{On aura } \Delta E = \text{f.e.m} = E_{E.C.S}^0 - E_H = E_{E.C.S}^0 - 0,06 \lg [Cl^-] - E_H$$

$$\Delta E = \text{f.e.m} = 0,289 - 0,06 \lg [Cl^-] + 0,06 \text{ pH}$$

$[Cl^-]$ est constante des kg pour Hg_2Cl_2 et on trouve

$$\Delta E = 0,25 + 0,06 \text{ pH}$$

La mesure de ΔE donne le pH de la solution !!

Remarque : l'utilisation de l'électrode à H_2 étant délicate,

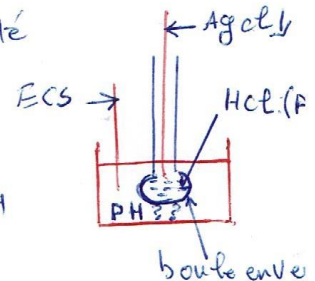
on utilise l'électrode en verre !!

La membrane de verre produit une discontinuité de potentiel qui est égale à $0,06 (pH - pH_0)$

et la pile possède un potentiel $E = A - 0,06 \text{ pH}$

l'appareil de lecture est directement gradué en pH

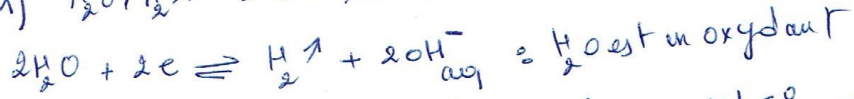
on a réalisé un pHmètre



EQUILIBRE OXYDO-REDUCTION

Réactions REDOX avec l'eau : l'eau intervient par le deux couple

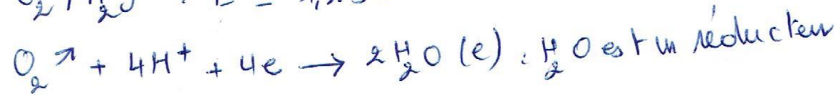
1) $H_2O/H_2 \uparrow$ $E^0 = -0,828V$



$E = E^0 + 0,06 \text{ pOH} = E^0 + 0,06 (14 - \text{pH}) = E^0 + 0,06 \times 14 - 0,06$

$E = 0,02 - 0,06 \text{ pH}$ - potentiel de la réduction d' H_2O
(droite avec une pente (-))

2) $O_2 \uparrow / H_2O$: $E^0 = 1,23V$



$E = E^0 + \frac{0,06}{4} \text{ Log } [PO_2] [H^+]^4$: $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$

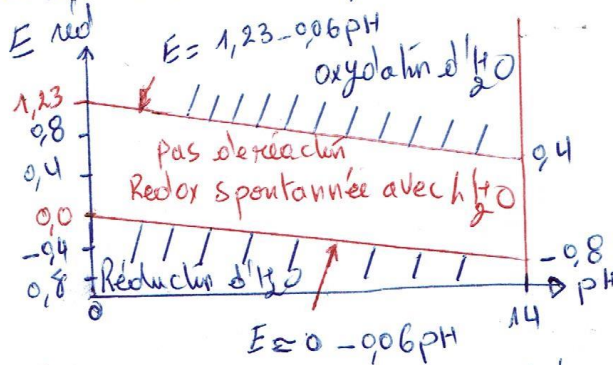
$E = E^0 - 0,06 \text{ pH} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$ - potentiel d'oxydation d' H_2O
(droite avec une pente (-))

Donc, dans une réaction ox/red si :

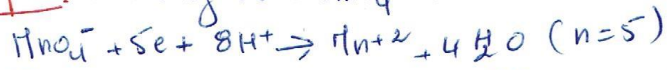
$\rightarrow \Delta E > E_r O_2 \uparrow / H_2O$: on aura une oxydation de l'eau

$\rightarrow \Delta E < E_r H_2O / H_2 \uparrow$: on aura une réduction de l'eau.

Le diagramme suivant illustre la variation de potentiel d'une réaction redox en fonction de l'eau



Exemple : Permanganate MnO_4^- avec l'eau :



$E^0_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = +1,695V > E^0_{O_2 / H_2O} = 1,23V$

Donc MnO_4^- peut oxydeler l'eau mais la cinétique est très lente !!! [voir le cours de la cinétique chimique]