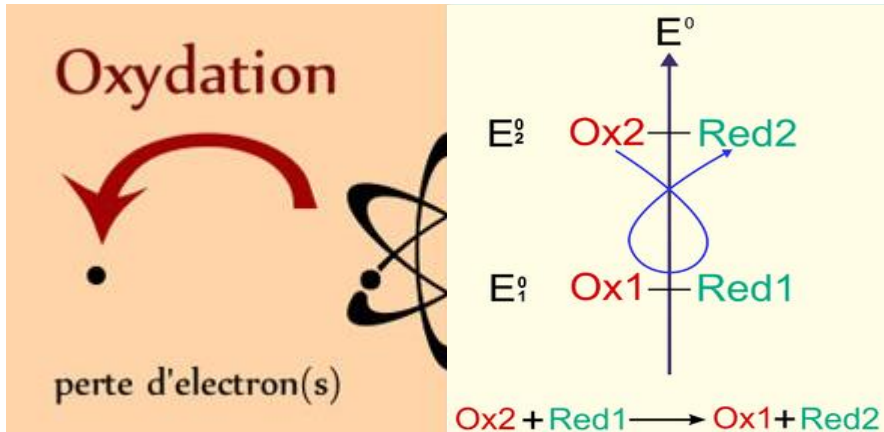
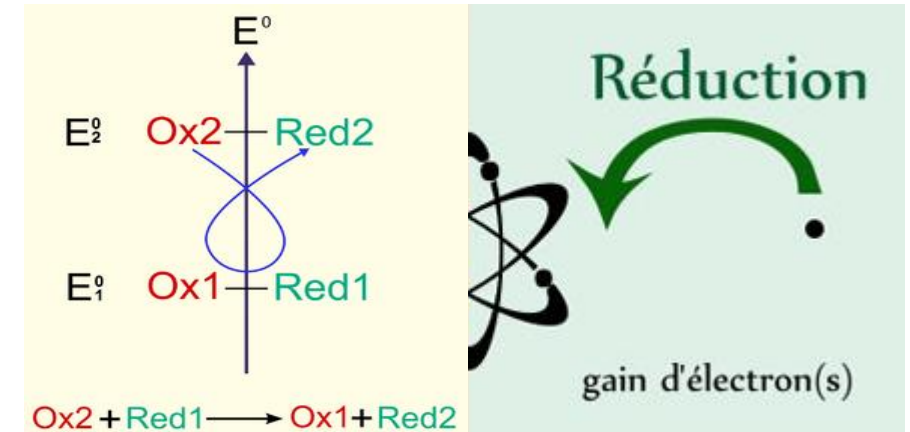


COURS DE CHIMIE PHYSIQUE GENERALE

Chapitre 6 : EQUILIBRES D'OXYDO - REDUCTION



L1S2- Médecine



Dr M. BALDE

Laboratoire de Chimie Physique, Chimie Minérale, Chimie Organique et Thérapeutique
FMPO - UCAD

Définitions

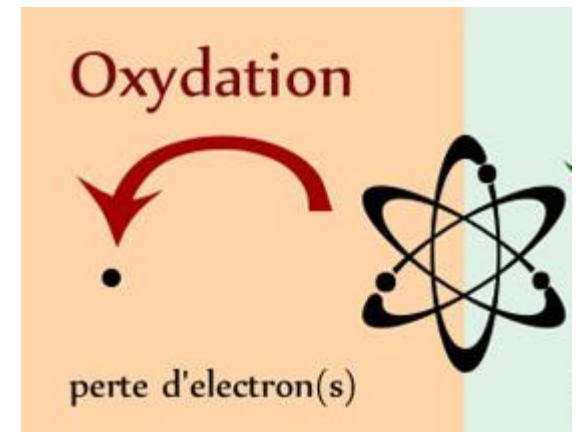
Oxydation

L'oxydation d'un composé (atome, groupement d'atomes ou ions) correspond à une **perte d'un ou plusieurs électrons**.



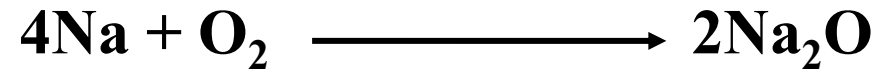
Na **perd un électron** : c'est le réducteur (ou forme réduite).

Na⁺ **gagne un électron** : c'est l'oxydant (ou forme oxydée).

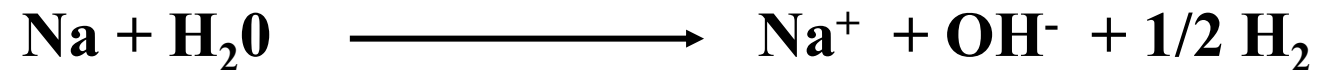


Définitions

De même la transformation du fer métallique (Fe) en ions Fe^{2+} est une oxydation : **perte de 2 électrons**.



Le sodium réagit sur l'eau suivant la réaction :



Dans les deux cas on dit que le métal sodium Na a été oxydé soit par l'oxygène, soit par l'eau, en ion Na^+ . De même, le passage de Fe^{2+} à Fe^{3+} est une oxydation : **perte d'un électron**.



Définitions

Réduction

La réduction d'un composé correspond à un **gain d'électrons** pour son nuage électronique.

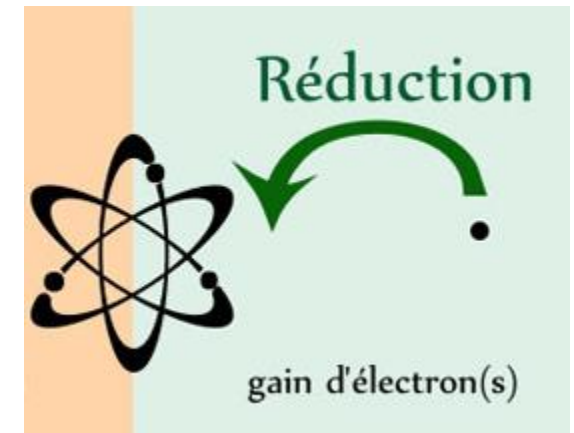
Dans l'exemple précédent l'eau, qui a servi à oxyder le sodium, a été réduite en hydrogène.

La transformation des ions Ag^+ en argent métallique Ag est une réduction (gain d'un électron).



Ag **perd un électron** : c'est le réducteur (ou forme réduite).

Ag^+ **gagne un électron** : c'est l'oxydant (ou forme oxydée).



Définitions

Généralisation : A toute réaction d'oxydation d'un atome ou groupement d'atomes est intimement liée une réaction de réduction d'un autre groupe d'atomes puisque l'électron n'existe pas à l'état libre.

Ainsi dans la réaction de combustion du sodium dans le chlore :



Le sodium métallique (**forme réduite**) est le réducteur ; il s'oxyde en ion Na^+ (**forme oxydée**) :



Le chlore gazeux (**forme oxydée**) est l'oxydant, il est réduit en ion Cl^- (**forme réduite**).



Définitions

Dans une réaction d'oxydoréduction les deux demi-réactions mettant en jeu l'électron ne peuvent être observées, seule la réaction globale est mise en évidence.

Le transfert d'électrons peut parfois être observé par des procédés physiques.

Dans la réaction d'électrolyse du chlorure de sodium fondu on a la réaction inverse de la précédente.



Il y a formation de sodium et de chlore :



Chacune des réactions (réduction à la cathode et oxydation à l'anode) a lieu à une des électrodes grâce aux électrons transportés par le courant électrique. L'énergie chimique nécessaire pour effectuer cette réaction d'oxydo-réduction est fournie par le générateur du circuit d'électrolyse.

Couple oxydant-réducteur ou redox

Les oxydants sont des corps susceptibles de fixer des électrons. Les réducteurs sont des corps susceptibles de fournir des électrons.

Exemple :



(Oxydant) forme oxydée

(réducteur) forme réduite

On définit ainsi un couple oxydant-réducteur ou couple rédox par les deux formes oxydée et réduite d'un même corps (**voir tableau**).

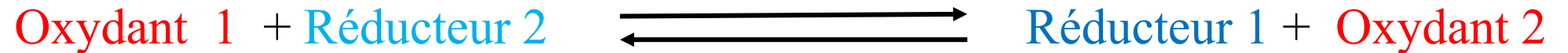
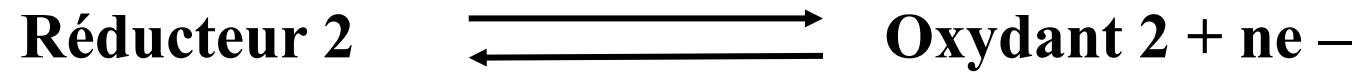
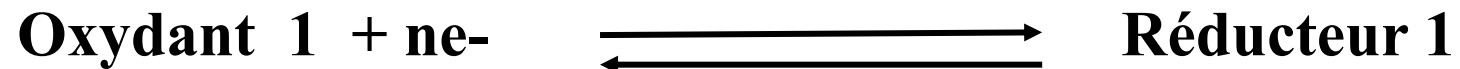
Cette notion de couple rédox est comparable à celle de couple acido-basique, la particule mise en jeu entre les deux formes d'un couple **rédox** est un **électron** et un **proton** pour les couples **acides - bases** :



Couple oxydant-réducteur ou redox

L'oxydo-réduction est un transfert d'électrons alors que l'acido-basicité est un transfert de protons.

Une réaction d'oxydo-réduction est formée de deux couples rédox notés : Ox_1/Red_1 ; Ox_2/Red_2 .



La réaction se fera dans le sens direct si l'oxydant 1 est plus oxydant que l'oxydant 2 ou le réducteur 2 plus réducteur que le réducteur 1.

Force d'un oxydant ou d'un réducteur

Un oxydant est d'autant plus fort qu'il fixe plus facilement des électrons. Un réducteur est d'autant plus fort qu'il libère plus facilement des électrons.

Si l'oxydant 1 est plus fort, l'équilibre dans la réaction suivante :

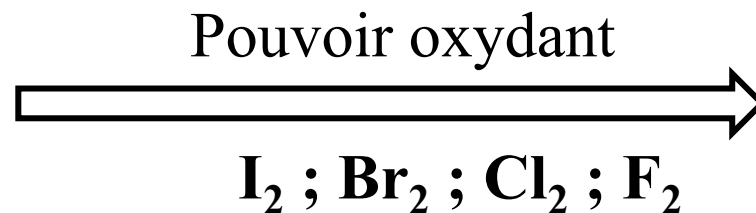


est déplacé de la gauche vers la droite, le réducteur 1 sera donc faible. Dans un couple rédox, plus l'oxydant est fort, plus le réducteur est faible et réciproquement.

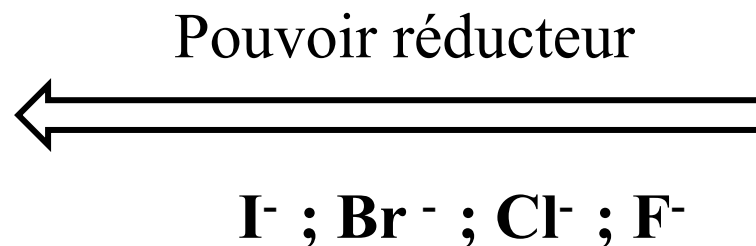
Ainsi dans le couple Na^+/Na , le sodium Na est un réducteur très puissant puisqu'il est fortement électropositif, Na^+ ne manifeste pas de propriété oxydante. De même dans le couple, F_2/F^- , le fluor F_2 est un oxydant très fort puisqu'il est très électronégatif, F^- n'a aucune propriété réductrice.

Force d'un oxydant ou d'un réducteur

De même le brome est plus oxydant que l'iode, l'ion bromure sera moins réducteur que l'ion iodure. Les pouvoirs oxydants des halogènes se classent dans l'ordre des électronégativités croissantes des éléments :



Les pouvoirs réducteurs des ions halogénures se classent donc dans l'ordre inverse :



Nombre ou degré d'oxydation

Un élément peut exister sous différentes formes, correspondant à des états d'oxydation ou de réduction que traduisent habituellement les différentes formules.

Par convention le nombre d'oxydation d'un élément dans une molécule est un nombre algébrique qu'on lui attribue de telle sorte que la somme des nombres d'oxydation des éléments soit nulle pour une molécule neutre et pour un ion soit égal à sa charge électrique.

Nombre ou degré d'oxydation

- Le degré d'oxydation de **H** est généralement de **+I**, sauf dans le cas des hydrures métalliques tels que **LiH**, **NaH**, etc. où son degré d'oxydation vaut **-I**. les métaux alcalins étant en effet très électropositifs, leur nombre d'oxydation vaut **+I**.
- Le degré d'oxydation de l'**oxygène** vaut généralement **-II**, sauf :
 - dans le cas des peroxydes où son degré d'oxydation vaut **-I**, comme dans **H₂O₂** ou **Na₂O₂** ;
 - dans les composés où l'oxygène est relié à un atome plus électronégatif que lui, tel que le **fluor** ;
 - dans le dioxygène **O₂** gazeux où son degré d'oxydation vaut **0** ;

Nombre ou degré d'oxydation

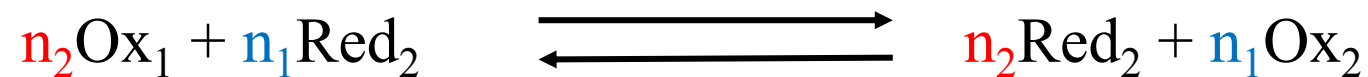
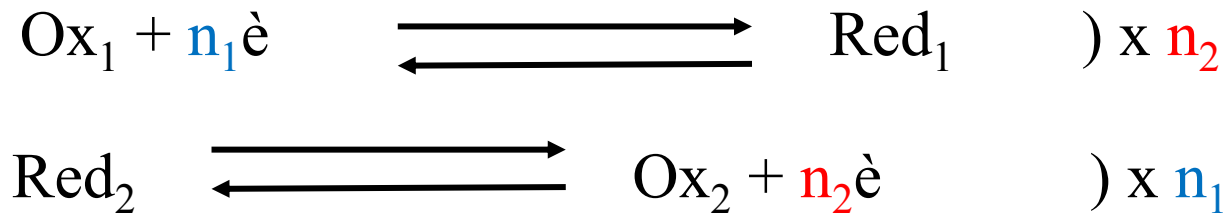
Remarques :

- Lors d'une **oxydation**, le **n.o** d'un élément **augmente** ;
- Lors d'une **réduction**, le **n.o** d'un élément **diminue** ;
- L'oxydant d'un couple rédox aura toujours un n.o plus grand que celui du réducteur.

- Dans une réaction acido-basique, de précipitation ou de complexation, les nombres d'oxydation ne varient pas, seules les réactions d'oxydo-réduction impliquent la variation de ces nombres.

Réactions d'oxydo-réduction

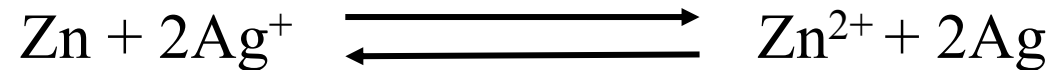
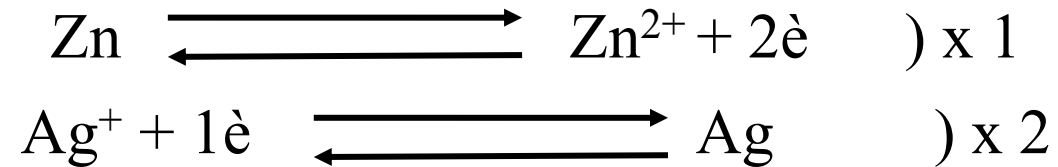
- Soient les deux couples rédox 1 et 2 échangeant respectivement n_1 et n_2 électrons, l'équation caractérisant la réaction globale est composée de deux demi-réactions :



Une réaction d'oxydo-réduction se fait **toujours** dans les deux sens. Elle évolue spontanément dans le sens qui transforme l'**oxydant** et le **réducteur** les **plus forts** en **oxydant** et **réducteur** les **plus faibles**.

Réactions d'oxydo-réduction

- **Exemple** : réaction entre le zinc métallique et une solution de nitrate d'argent.



Dans cette réaction, le couple Ag^+/Ag est **plus** fortement **oxydant** que le couple Zn^{2+}/Zn .

Cela signifie que l'oxydant le plus fort est Ag^+ et que le réducteur le plus fort est Zn .

Lors d'une **réaction d'oxydoréduction**, les **électrons** sont **transférés** et **non libérés**. Le nombre d'électrons cédés par les espèces réductrices est exactement égal au nombre d'électrons captés par les espèces oxydantes.

Potentiel standard d'un couple rédox

- De façon similaire au **Ka** ou au **pKa** utilisé pour caractériser la force d'un couple acido-basique, il est nécessaire de disposer d'une grandeur caractérisant la **force d'un couple rédox**.
- Cette grandeur est le **potentiel standard** du couple rédox, noté **E°** ($E^\circ_{\text{Ox/Red}}$).
- Plus **E°** du couple Ox/Red est **élevé**, plus l'**oxydant** du couple est **fort**.
- Plus **E°** du couple Ox/Red est **faible**, plus le **réducteur** du couple est **fort**.
- Ce potentiel standard **E°** est une grandeur **constante** et **invariable**, caractéristique d'un couple Ox/Red donné et que l'on trouve dans les tables de données thermodynamiques.

Notion d'électrode et de potentiel d'électrode

- **électrode standard à hydrogène : (électrode de référence)**
- Les valeurs des potentiels individuels d'électrode E_C et E_A , ne peuvent être déduits de la mesure $\Delta E = E_C - E_A$ que si l'on fixe arbitrairement un zéro de potentiel.
- L'électrode de référence à laquelle est attribuée le potentiel standard de zéro est l'**électrode standard à hydrogène (ESH)**, basée sur le couple : H^+ (aq)/ H_2 (g).

$$E^\circ(\text{ESH}) = \mathbf{0\ V} \text{ ou } E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = \mathbf{0\ V}$$

Elle est formée d'une électrode inattaquable en platine, plongée dans une solution d'acide de concentration normale $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1$ et sur laquelle on envoie un courant d'hydrogène gazeux sous pression normale $P_{(\text{H}_2)} = 1 \text{ atm}$.

$$2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$$

Notion d'électrode et de potentiel d'électrode

- **Potentiel d'électrode métallique**

On peut mesurer la d.d.p entre l'électrode métallique considérée et l'électrode à hydrogène. Si on convient de prendre le potentiel de l'électrode de référence égale à zéro, la d.d.p ainsi trouvée représente le potentiel de l'électrode métallique.

Relation entre potentiel d'électrode et potentiel standard – formule de Nernst

- Ces deux grandeurs sont liées par une relation appelée **relation de Nernst** :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

E : potentiel d'électrode ;

E[°] : potentiel standard du couple Ox/Red ;

R : constante des gaz parfaits = 8,31 J.K⁻¹.mol⁻¹ ;

T : température en kelvin (K) ;

\mathcal{F} : constante de Faraday = 96 500 C.mol⁻¹.

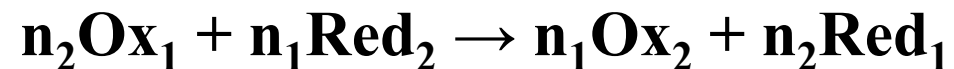
En tenant compte des valeurs des différents paramètres, la relation de Nernst peut s'écrire :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

n : nombre d'électrons échangés entre forme oxydée et forme réduite du couple.

Sens d'évolution d'une réaction d'oxydo-réduction

- Soit la réaction :

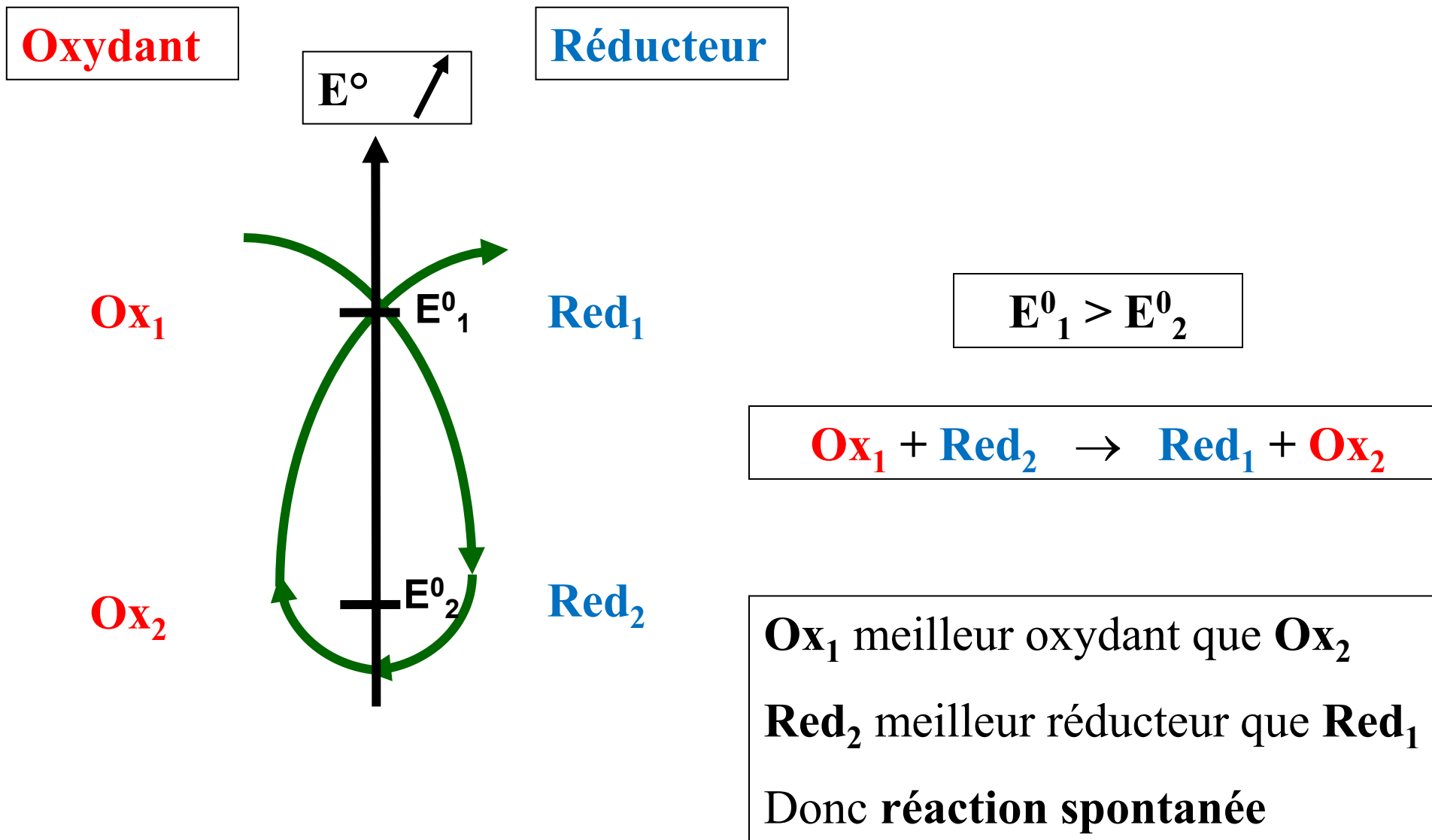


Elle est thermodynamiquement favorable si :

$$E_1(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) > E_2(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$$

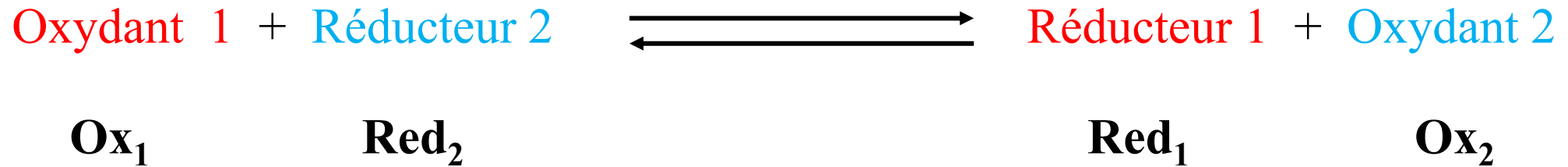
- Pour établir une prévision à caractère **qualitatif** général, on estime que la réaction est probable si $E^\circ_1 > E^\circ_2$ et qu'elle se déroule alors selon la **règle du gamma γ** .

Sens d'évolution d'une réaction d'oxydo-réduction



Sens d'évolution d'une réaction d'oxydo-réduction

- L'équilibre d'oxydo-réduction se traite également comme tout équilibre chimique « classique » et en particulier la valeur de la **constante d'équilibre K** nous renseignera même **quantitativement**, sur le sens dans lequel la réaction aura tendance à se déplacer.
- Considérons la réaction :



La constante d'équilibre **K** s'écrit :

$$\mathbf{K} = \frac{[\text{Ox}_2][\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1][\text{Red}_2]}$$

Sens d'évolution d'une réaction d'oxydo-réduction

- Comme chaque potentiel d'électrode est lié au potentiel standard E° du couple rédox par la **relation de Nernst**, il est possible d'établir une relation entre la constante d'équilibre **K** et les potentiels standards des deux couples :

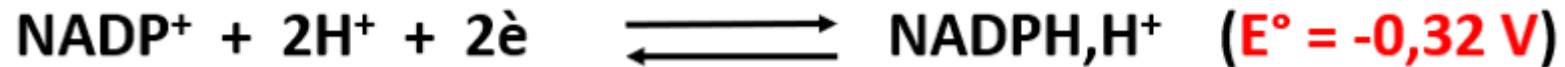
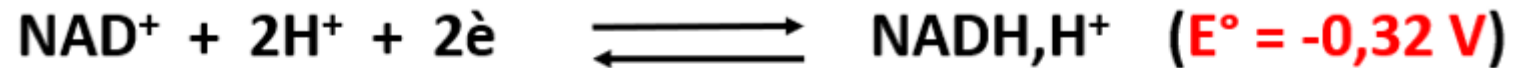
$$K = 10^{\frac{n(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0,059}}$$

- Plus **K** est élevée, plus la **réaction directe est favorisée** ;
- Plus **K** est faible, plus la **réaction indirecte est favorisée**.

Applications des réactions d'oxydoréduction

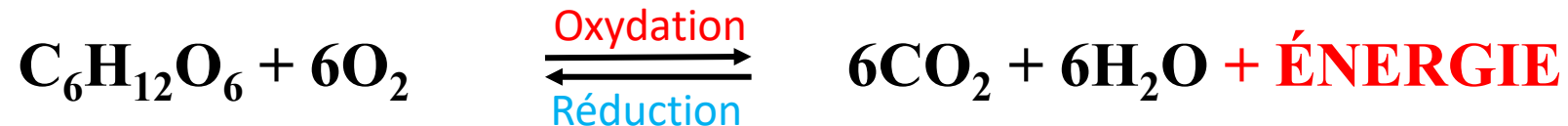
- Des couples comme **NAD⁺/NADH,H⁺**; **NADP⁺/NADPH,H⁺** :

sont accepteurs ou donneurs d'électrons dans les réactions biochimiques :



Applications des réactions d'oxydoréduction

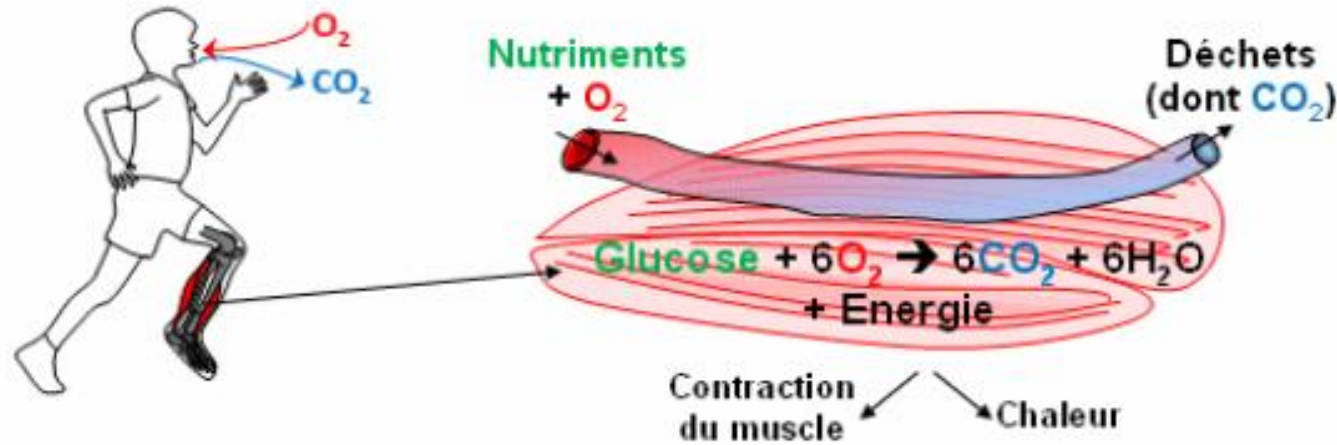
- La respiration cellulaire nécessite un carburant (glucose, acides gras, acides aminés, corps cétoniques) et un comburant (dioxygène).
- Dans le cas du glucose, s'il n'est pas stocké sous forme de glycogène, il sera dégradé (milieu aérobie ou anaérobie) afin de fournir de l'énergie directement utilisable par la cellule.
- Lors de la respiration cellulaire, la dégradation du glucose se fait grâce à des transferts d'électrons (ce qui libère l'énergie) :



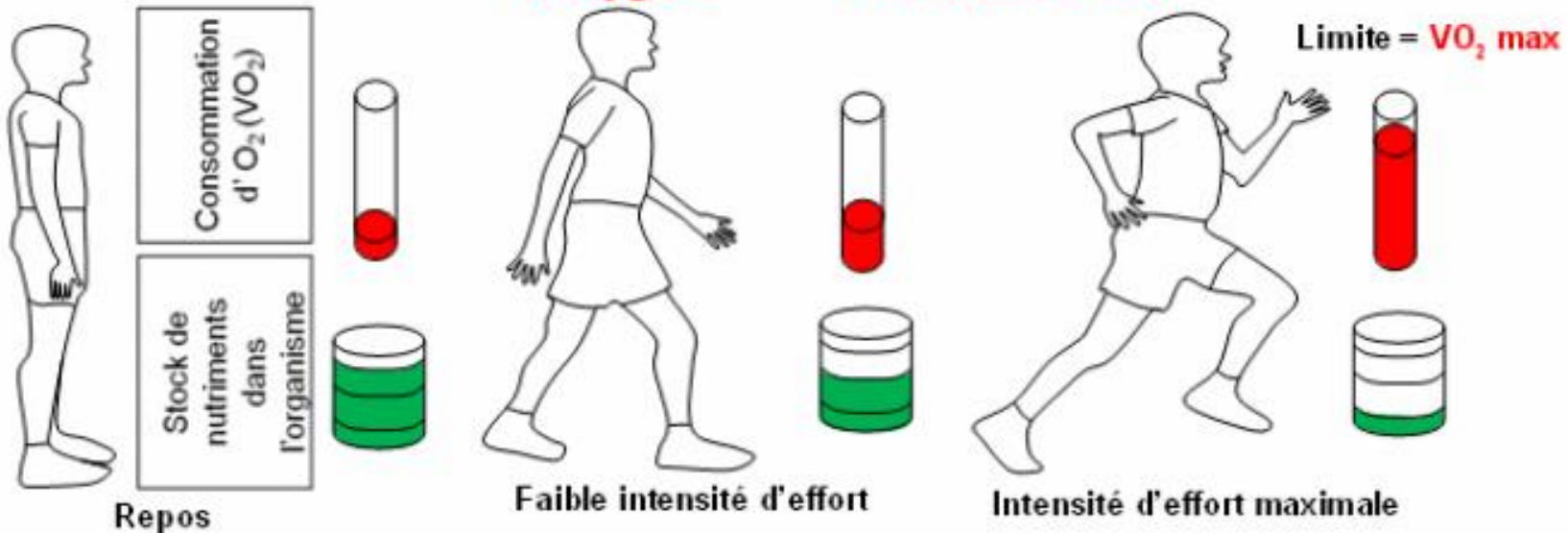
- *La respiration cellulaire est une réaction chimique d'oxydo-réduction qui fournit l'énergie nécessaire à une cellule pour fonctionner.*

Applications des réactions d'oxydoréduction

La **respiration**, une source d'énergie pour le muscle



La consommation de **dioxygène** et de **nutriments varie** selon l'effort



Prévention de l'obésité = Apports énergétiques équilibrés + activité physique régulière