

## OXYDOREDUCTION



### I. Les équilibres d'oxydoréduction

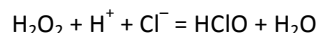
*Je sais pas trop si le prof posera des questions sur cette partie, donc je vous la détail quand même, après vous faites comme vous voulez ;)*

Les équilibres chimiques sont présents dans différents domaines de la chimie mais aussi de la biologie :

- réaction de consommation et de régénération de l'ATP : son hydrolyse fournissant l'énergie nécessaire aux réactions chimiques dans les cellules
- fixation d'un ligand à son récepteur : fixation d'une protéine à une séquence spécifique de paires de bases de l'ADN augmentant ou diminuant l'expression d'un gène

- et enfin, les équilibres d'oxydoréduction :

- ☞ **Phénomène de respiration cellulaire** : réaction entre le glucose et l'O<sub>2</sub> qui conduit à la formation de CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>O en libérant de l'ATP
- ☞ Quand le corps humain subit une piqûre ou une coupure, une **cascade de réactions ont lieu pour éviter une possible infection** :
  - ✓ Cellules phagocytaires (globules blancs chargés « d'éliminer » les particules étrangères) contiennent une enzyme (la méloperoxydase) qui produit un antiseptique naturel (l'acide hypochloreux HClO (constituant de l'eau de Javel !)) selon une réaction d'oxydoréduction :



- ☞ **Biosynthèse des acides gras** (comme les omega-3 qui exercent un effet anti-inflammatoire) : a lieu grâce à un réducteur appelé NADPH

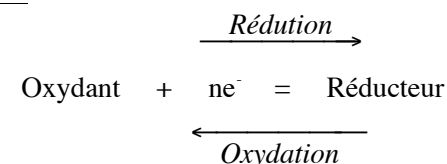
### II. La réaction d'oxydoréduction

#### A. Notion de couple redox

- ✓ **Oxydant** : espèce moléculaire ou ionique susceptible de gagner un ou plusieurs électrons
- ✓ **Réducteur** : espèce moléculaire ou ionique susceptible de perdre un ou plusieurs électrons

- ☞ **Oxydation** : réaction au cours de laquelle des électrons sont perdus
- ☞ **Réduction** : réaction au cours de laquelle des électrons sont gagnés

Un oxydant et son réducteur associé sont reliés par une  **demi-équation électronique** . On définit alors un couple redox Ox/Red :



Exemple :  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$

La demi-équation électronique prend, dans de nombreux cas, une **forme plus complexe impliquant d'autres espèces** (protons et H<sub>2</sub>O)

Exemple :  $\text{NO}_3^- + 3\text{e}^- + 4\text{H}^+ = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$

#### B. Nombre d'oxydation

Le **nombre d'oxydation** (noté **n.o.**) ou **degré d'oxydation** permet de déterminer l'état d'oxydation d'un élément :

- soit à l'état atomique
- soit inclus dans un ion
- soit inclus dans une molécule

C'est un nombre entier algébrique, noté en chiffres romains !!!!

Le **calcul du nombre d'oxydation** d'un élément suit plusieurs règles :

##### ✓ Règle 1

« Le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce monoatomique est égal à sa charge »

Exemple : n.o.(Ne) = 0 ; n.o.(Fe<sup>3+</sup>) = +III ; n.o.(Br<sup>-</sup>) = -I

## ✓ Règle 2

« Quand 2 éléments sont unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif (cf. Chap 1 pour l'électronégativité) »

Le **nombre d'oxydation** de chaque élément est alors **égal à la différence** entre le **nombre d'électrons de valence** de l'élément isolé et le **nombre d'électrons** que l'on va lui attribuer dans la molécule

**Exemple :**  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  Configurations électroniques  ${}_1\text{H} : 1s^1$   
 ${}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$

Électronégativité :  $\chi(\text{O}) > \chi(\text{H}) \Rightarrow$  les électrons des deux liaisons O-H sont donc attribués à l'atome d'oxygène dans cette molécule

- O possède 6 e- de valence, on lui ajoute 1 e- par liaison avec un H  $\rightarrow$  Il y a donc **8 e- attribués à O**
- H possède 1 e- de valence, on lui enlève 1 e- de sa liaison avec O  $\rightarrow$  Il y a donc **0 e- attribué à H**

Conseil : faire le tableau suivant pour ne pas se tromper

Élément	Nbre d'e- de valence	Nbre d'e- attribués à l'élément	n.o.
H	1	0	+I
O	6	8	-II

D'une manière générale, les **nombre d'oxydation** des éléments **H et O** sont respectivement égaux à **+I et -II**  $\rightarrow$  n'est pas valable si :

- l'élément lié à l'O a une **électronégativité supérieure** (donc s'il est lié au Fluor)
- l'élément lié à l'H a une **électronégativité inférieure** (donc s'il est lié à un élément qui est à gauche et/ou en dessous de l'atome de C dans le tableau périodique)

## ✓ Règle 3

« Dans un édifice polyatomique, la conservation de la charge impose que la somme algébrique des nombres d'oxydation est égale à la charge globale de l'édifice »

**Exemple :**  $\text{CO}_2$

$\rightarrow$  On sait que si O est lié à un élément autre que le Fluor, il a automatiquement n.o. = -II  
 $2 \text{ n.o.}(\text{O}) + \text{n.o.}(\text{C}) = \text{charge}$   
 $2 (-II) + \text{n.o.}(\text{C}) = 0$   
 $\text{n.o.}(\text{C}) = +IV$

## ✓ Détermination de l'oxydant et du réducteur en fonction de n.o.

Dans un couple redox :

- **Oxydant** : espèce dont l'élément central possède le **nombre d'oxydation le plus grand**
- **Réducteur** : espèce dont l'élément central possède le **nombre d'oxydation le plus petit**

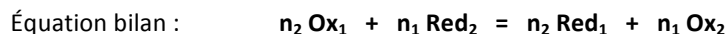
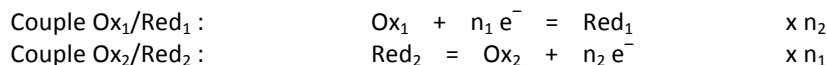
**Exemple :** couple  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  dans  $\text{Cl}_2$  : n.o.(Cl) = 0  
dans  $\text{Cl}^-$  : n.o.(Cl) = -I

$\text{Cl}_2$  est donc l'oxydant du couple, et  $\text{Cl}^-$  le réducteur

## C. Réaction d'oxydoréduction

Une **réaction d'oxydoréduction** (ou réaction redox) met en jeu l'oxydant d'un couple redox et le réducteur d'un autre couple redox.

L'**équation bilan** de cette réaction est obtenue en combinant les demi-équations électroniques de chacun des couples redox de manière à éliminer les électrons



A toute réaction d'oxydoréduction, on peut associer une **constante d'équilibre K** :

$$K = \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} \cdot [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} \cdot [\text{Red}_2]^{n_1}}$$

## III. Le potentiel d'oxydoréduction

## A. Équation de Nernst

Le **potentiel redox** (en volts V) est une grandeur thermodynamique qui contrôle le sens d'évolution d'une réaction électrochimique.

L'expression de ce potentiel est donnée par l'**équation de Nernst** :  $a \text{ Ox} + n e^- = b \text{ Red}$

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \right)$$

Pour simplifier les calculs, on admet que :  $\frac{RT}{nF} \ln = \frac{0,06}{n} \log$

Le potentiel redox devient donc :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \right)$$





## B. Réaction redox spontanée

Dans un **milieu contenant différents oxydants et/ou réducteurs**, la réaction redox a lieu entre :

- ☞ **l'oxydant le plus fort** : appartenant au couple dont le potentiel est le plus élevé
- ☞ **le réducteur le plus fort** : appartenant au couple dont le potentiel est le plus bas

## C. Potentiel transmembranaire

*Encore une fois, je sais pas trop si le prof posera des questions sur cette partie, donc je vous la détail quand même, après vous faites comme vous voulez ;)*

C'est une notion très présente en **neurophysiologie**. Le neurone est une cellule « excitable » et est responsable de l'émission et de la propagation du message nerveux (signaux électriques).

Cette propriété est due à la présence de canaux ioniques dans la membrane plasmique.

Il y a une différence de potentiel (ddp) entre l'intérieur des cellules (pôle négatif) et le milieu extérieur (pôle positif), appelée **potentiel de repos** ou **potentiel de membrane**. Elle est variable d'une cellule à l'autre, et vaut environ -60 mV pour les cellules nerveuses.

Au niveau des cellules nerveuses, lors d'une stimulation on peut observer une inversion de la polarisation (due à l'ouverture de canaux ioniques) qui provoque un **potentiel d'action**.