



RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

Les transformations chimiques en solution aqueuse jouent un rôle essentiel en chimie, en biochimie et dans les processus environnementaux.

De nombreux développements technologiques (générateurs électrochimiques, luttés contre la corrosion, traitement des eaux, méthodes d'analyse) reposent sur des phénomènes d'oxydoréduction en solution aqueuse.



I/ EQUILIBRES D'OXYDORÉDUCTION

I.1. Couple oxydant-réducteur

Un oxydant est une espèce chimique susceptible de capter des électrons.

Un réducteur est une espèce chimique susceptible de céder des électrons.

A tout oxydant (noté Ox) correspond un réducteur (noté Red) : ces deux espèces forment un couple Rédox (noté Ox/Red)

Ces deux espèces apparaissent dans une demi-équation électronique du type :



I.2. Nombre d'oxydation d'un élément (n.o.)

Ce nombre est un outil *conventionnel* exprimé en chiffres romains (qu'il ne faut pas confondre avec la charge réelle) qui fixe l'état d'oxydation d'un élément, soit à l'état atomique, soit inclus dans une molécule ou un ion.

Règles

Pour un atome ou molécule simple (avec un seul élément) $n.o. = 0$

Pour un ion, c'est sa charge.

Pour une molécule, le n.o. correspond à la charge fictive portée par un atome dans le cas où la liaison covalente serait complètement polarisée.



Pour un ion complexe, la somme algébrique des n.o. est égale à la charge de l'ion.

Comme bases de calcul on prend :

n.o. (H) = +I et n.o. (O) = -II

Exceptions ! dans les hydrures type NaH

dans les peroxydes type H-O-O-H



Lien avec l'oxydation et la réduction !

Lorsqu'un élément est réduit, son n.o. diminue.

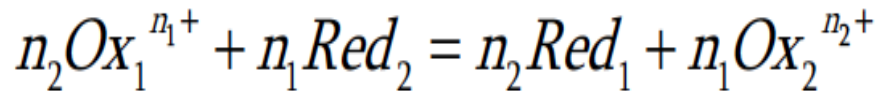
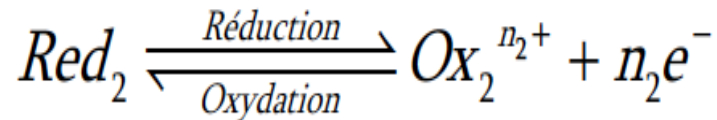
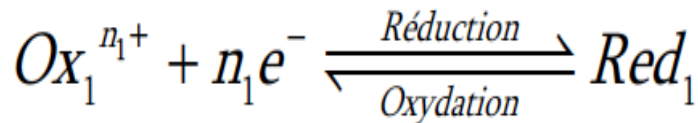
Lorsqu'un élément est oxydé, son n.o. augmente.

Pour chaque élément, au cours d'une réaction d'oxydoréduction la valeur absolue de la variation globale du n.o. d'un élément est égale au nombre d'électrons transféré....



I.3. Réactions d'oxydoréduction

C'est une réaction dans laquelle l'oxydant d'un couple cède des électrons au réducteur d'un autre couple : il s'agit d'un transfert direct d'électrons d'une espèce à une autre .



Attention : Aucun électron n'apparaît dans la réaction d'oxydoréduction finale



I.4 Comment ajuster une réaction rédox ?

Méthode systématique

Etudier chaque demi équation redox séparément

- Equilibrer l'élément principal
- Equilibrer l'élément O avec le solvant (en général l'eau H_2O)
- Equilibrer l'élément H avec les ions H_3O^+ en milieu acide, ou HO^- en basique
- Ajouter les e^- nécessaires

Regrouper les $\frac{1}{2}$ équations en simplifiant les électrons



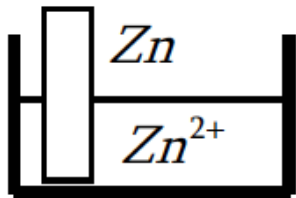
II / PILES ELECTROCHIMIQUES

II.1. Cellule électrochimique

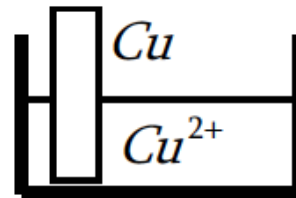
Demi-pile : Un conducteur métallique (l'électrode)
au contact de l'un de ses ions en solution

exemples :

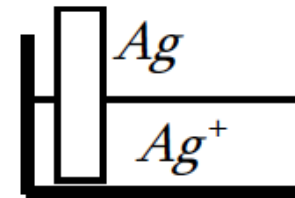
$\frac{1}{2}$ Pile Zn^{2+}/Zn



$\frac{1}{2}$ Pile Cu^{2+}/Cu

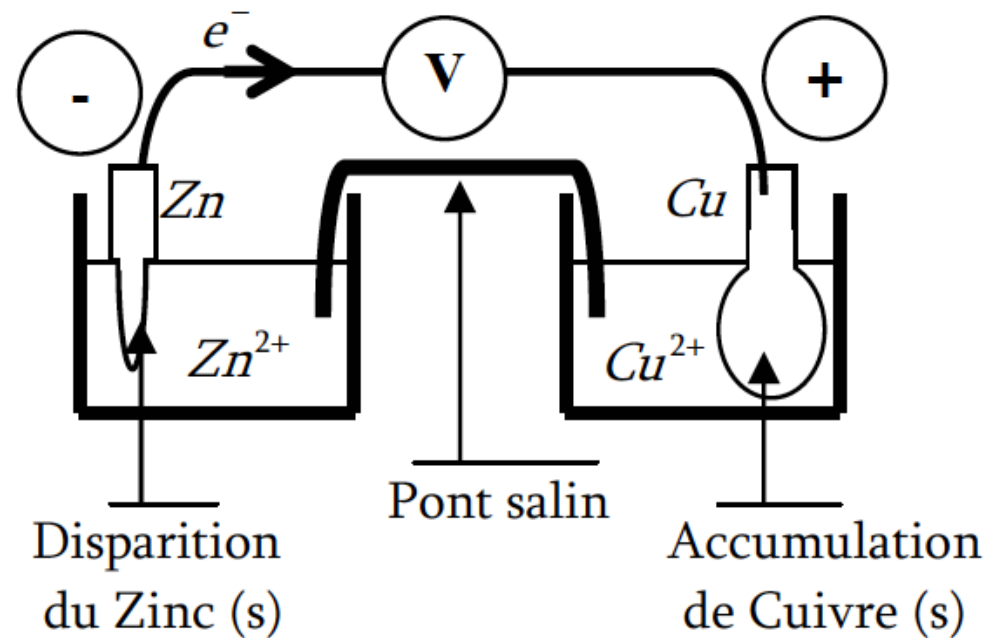


$\frac{1}{2}$ Pile Ag^+/Ag



Cellule électrochimique : Association de deux demi-piles reliées par une jonction électrolytique (pont salin ou paroi poreuse qui permet le passage d'ions)

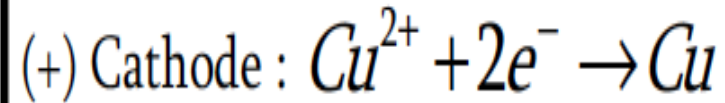
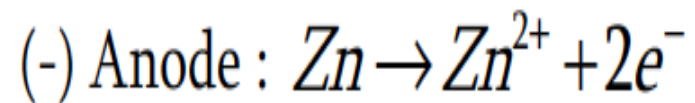
exemple :
la pile de Daniell



Anode : Borne - / Electrode où se produit l'oxydation

Cathode : Borne + / Electrode où se produit la réduction

⎧ Pour s'en souvenir : → Anode – Ox (Voyelles)
→ Cathode – Réd (Consonnes) ⎫



II.2. Fonctionnements possibles

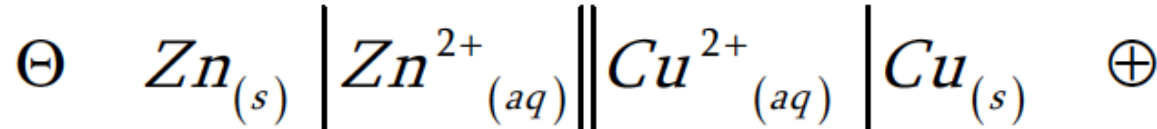
Fonctionnement générateur = PILE

On laisse la réaction spontanée se produire
(Transformation d'énergie chimique en énergie électrique)

→ Apparition d'une force électromotrice :

$$e_{pile} = E_{\oplus} - E_{\ominus}$$

Notation :



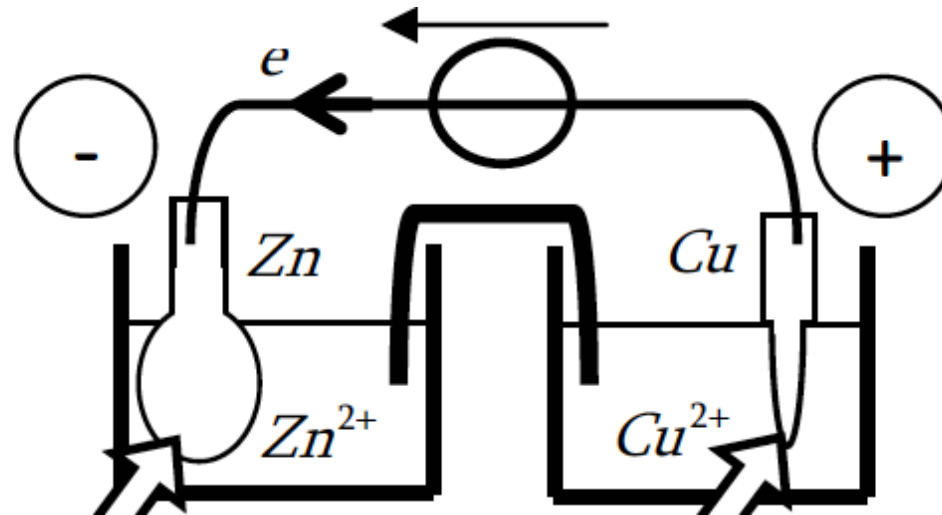
La **capacité** d'une pile est la quantité d'électricité Q (charge électrique) qui a parcouru le circuit pendant Δt est : $Q = i \cdot \Delta t = n \cdot \xi_f \cdot F$



Fonctionnement récepteur = ELECTROLYSEUR

→ Lorsque l'on impose une tension $E > e_{pile}$ sur la cellule
(Imposition d'un courant inverse → Inversion des réactions)

Réalisation d'une **ELECTROLYSE**



CATHODE = Réduction

Borne (-) : $Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$

ANODE = Oxydation

Borne (+) : $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$



II.3. Potentiel d'électrode

Le potentiel d'électrode est une grandeur caractéristique d'un couple rédox .

(il s'agit en fait de la ddp liée à l'interface métal / solution)

Formule de Nernst dans le cas général :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0(T) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$$

Avec :

$R = 8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}$:	Constante des gaz parfaits
$F = 96500 C.mol^{-1} = N_A \times e = 6,02.10^{23} \times 1,6.10^{-19}$:	Constante de Faraday (Correspond à la charge d'une mole d'électrons)
$E_{Ox/Red}^0(T)$:	Potentiel standard du couple Ox/Red à la température T
a_{Ox} et a_{Red} :	Activité des oxydants et réducteurs dans la demi-pile
n :	Nombre d'électrons transférés lors de la réaction

On peut simplifier cette expression en utilisant une fonction log et une température $T = 298, \text{ K}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) :

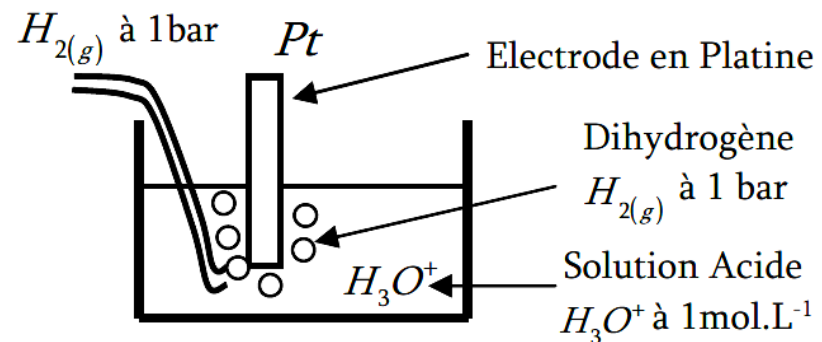
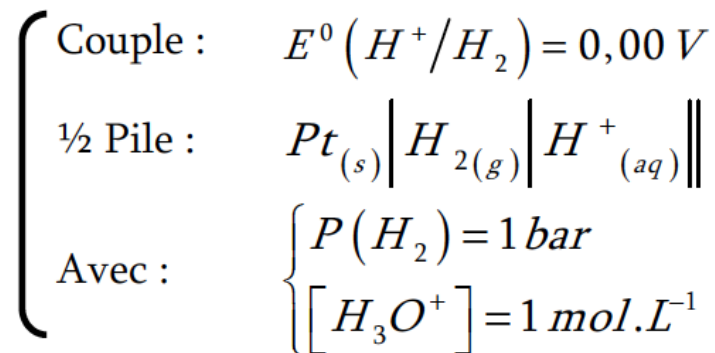
$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0(T) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right) \approx E_{Ox/Red}^0(T) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$$

Un potentiel d'électrode n'est pas accessible expérimentalement car toute mesure nécessite l'introduction d'une seconde électrode ! On peut donc mesurer la ddp entre deux électrodes qui conduit -à courant nul- à la f.e.m de la pile constituée.



Il est donc nécessaire de choisir **une demi-pile de référence : ESH ou électrode standard à hydrogène**

Par convention une électrode de platine plongeant dans une solution d'ions hydronium à $c^\circ=1 \text{ mol.L}^{-1}$, et sous un courant gazeux de dihydrogène avec $p(\text{H}_2) = p^\circ = 1 \text{ bar}$ a un potentiel d'électrode pris pour l'origine



Lorsque l'électrode étudiée est le pôle + :

$$\text{f.e.m.} : E = E_+ - E_- = E_+ - E_{\text{ESH}}^\circ = E_+$$

$$\text{donc } E_{(\text{Ox/Red})} > 0$$

Lorsque l'électrode étudiée est le pôle - :

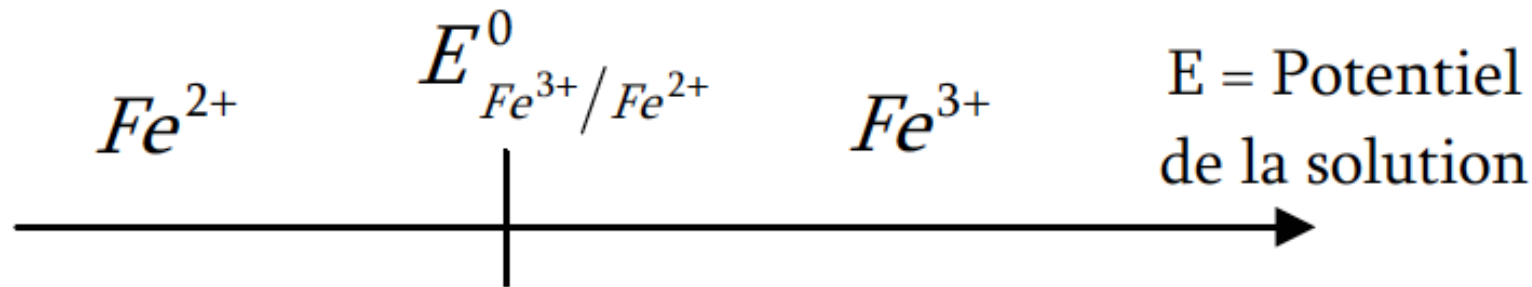
$$\text{f.e.m.} : E = E_+ - E_- = E_{\text{ESH}}^\circ - E_- = - E_-$$

$$\text{donc } E_{(\text{Ox/Red})} < 0$$



III / PRÉVISION D'UNE RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION

III.1. Domaine de prédominance oxydant / réducteur



Si $E < E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ alors c'est l'espèce Fer II qui prédomine

Si $E > E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ alors c'est l'espèce Fer III qui prédomine

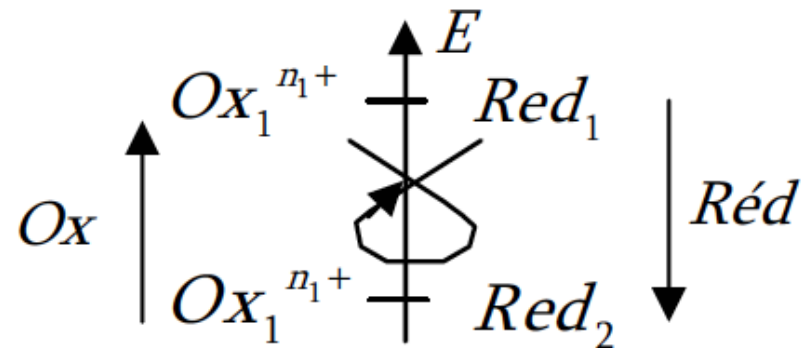
Remarque : Si une espèce est solide ,on parle de domaine d'existence et non de prédominance



III.2. Règle du gamma : aspect qualitatif

Méthode : 1. Classer les couples selon leur potentiel E

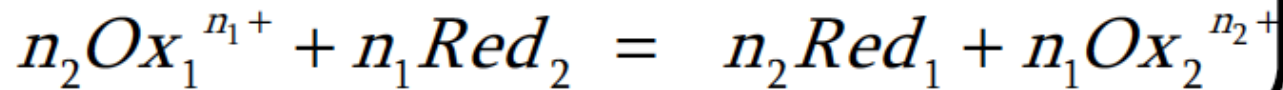
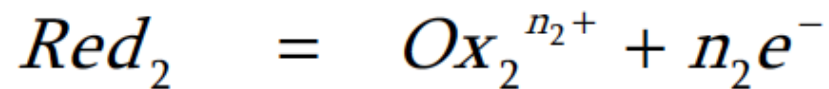
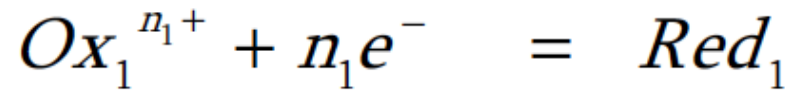
Attention : les potentiels dépendent des concentrations...



2. Règle du GAMMA : Oxydant le plus fort avec le réducteur le plus fort



3. Ecrire les 2 demi-équations, et rassembler :



III.3. Constante de réaction : aspect quantitatif

A l'équilibre, tous les couples sont au même potentiel : $E_{Ox_1/Red_1} \approx E_{Ox_2/Red_2}$

$$\text{D'où : } E_1^0 - E_2^0 + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox1}^{\alpha_1} \cdot a_{Red2}^{\beta_2}}{a_{Red1}^{\beta_1} \cdot a_{Ox2}^{\alpha_2}} \right) = 0 = E_1^0 - E_2^0 - \frac{0,06}{n} \log(K^0)$$

Ainsi : $K^0 = 10^{\frac{n}{0,06}(E_1^0 - E_2^0)}$

$$\text{Si } K^0 > 10^4 \Leftrightarrow \frac{n}{0,06V}(E_1^0 - E_2^0) > 4 \Leftrightarrow E_1^0 - E_2^0 > 0,24V$$

→ On considère qu'une réaction est totale pour $\Delta E^0 \geq 0,3V$



Remarque : réflexions sur la prévision de l'évolution spontanée d'un système chimique...

La différence de potentiel des couples peut se mettre sous la forme :

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{K^\circ}{Q}\right)$$

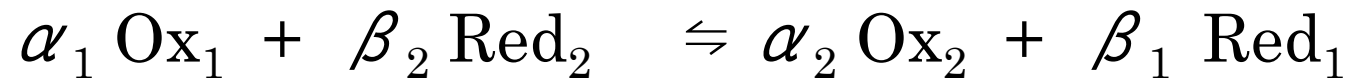
où Q est le quotient de réaction et K° la constante de la réaction

- Si $\Delta E > 0$, $Q < K^\circ(T)$ et la réaction se produit en sens direct
- Si $\Delta E < 0$, $Q > K^\circ(T)$ et la réaction se produit en sens indirect (ou ne se produit pas si l'on a mis que des réactifs !)
- Si $\Delta E = 0$, $Q = K^\circ(T)$ et la réaction est équilibrée.



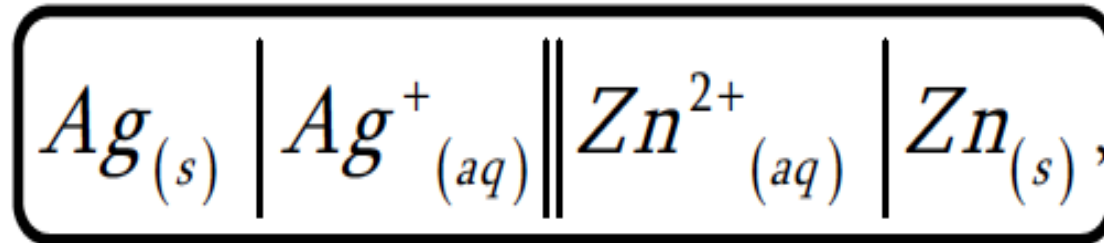
Comment retrouver : $\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{K^\circ}{Q}\right)$

sachant que la réaction s'écrit



APPLICATION 1 : PILE ARGENT-ZINC

Soit la pile

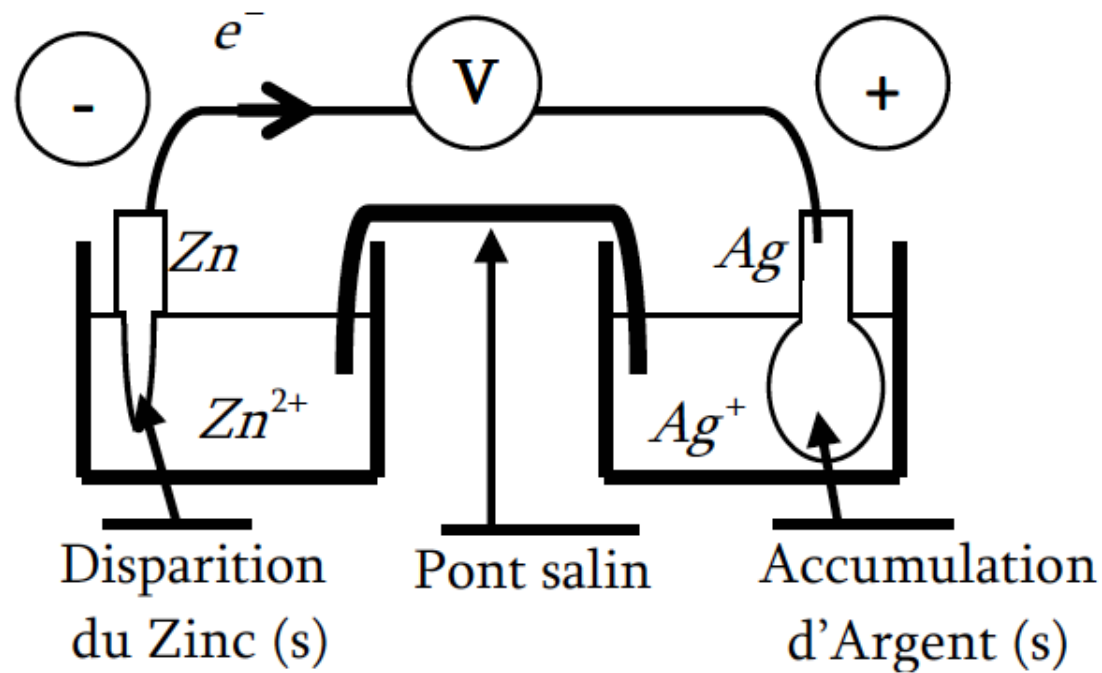


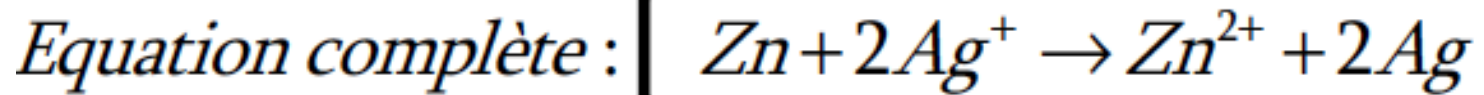
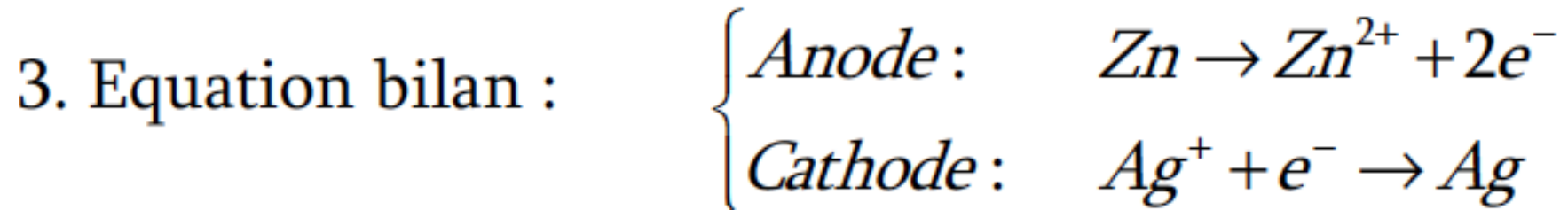
$$\text{avec } \begin{cases} c = [Ag^+] = 0,18 \text{ mol.L}^{-1} \\ c' = [Zn^{2+}] = 0,30 \text{ mol.L}^{-1} \end{cases} \text{ et } \begin{cases} E^0_{Ag} = +0,80V \\ E^0_{Zn} = -0,76V \end{cases}$$

1. Schéma de fonctionnement de la pile
2. Polarité de la pile ?



$$\text{A } 25^{\circ}\text{C} : \begin{cases} \text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag} \\ \text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} E_{\text{Ag}} \approx E_{\text{Ag}}^0 + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{c}{1}\right) = 0,755\text{V} \Rightarrow \oplus \\ E_{\text{Zn}} \approx E_{\text{Zn}}^0 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{c'}{1}\right) = -0,775\text{V} \Rightarrow \ominus \end{cases}$$





4. Constante d'équilibre : $e_{pile} = E_{Ag} - E_{Zn} = 0$

$$0 = E_{Ag}^0 + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[\text{Ag}^{+}]}{1}\right) - E_{Zn}^0 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{1}\right)$$

D'où $K^{\circ} = 10^{52}$

Réaction TOTALE : La pile débite du courant



5. Quantité d'électricité débitée :

Supposons que ce soit la solution d'argent ($V = 1\text{L}$) qui est limitante.

Puisque la réaction est totale, tous les ions Ag^+ ont disparu : $n_{\text{Ag}^+} = c \cdot V_{\text{Ag}^+} = 0,18 \text{ mol}$

Et pour chaque ion, $1 e^-$ a circulé, ce qui donne une charge totale $Q = n_{\text{Ag}^+} F = 17,4 \text{ kC}$

Avec un courant $I = 1\text{A}$, elle aurait pu débiter pendant un temps $T = \frac{Q}{I} = 17400\text{s} = 4\text{h}49 \text{ min}$



APPLICATION 2 : MÉDIAMUTATION DU FER

Ecrire la réaction entre les ions fer III et le fer solide puis calculer sa constante d'équilibre



APPLICATION 4 : DISMUTATION DE L'EAU OXYGÉNÉE

