

C 27

Réactions d'oxydo-réduction

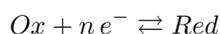
27.1 Généralités



— Réaction d'oxydo-réduction —

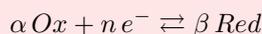
Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction durant laquelle il y a échange d'électrons.

L'équation type de réaction est :



— Remarque —

En réalité, des coefficients sont parfois nécessaires et on obtient alors :



27.2 Nombres d'oxydation

Les nombres d'oxydation permettent d'équilibrer une équation. Ils sont toujours écrits à l'aide de chiffres romains. Ils sont régis par les règles suivantes :



— Propriété —

- Dans une entité monoatomique, le nombre d'oxydation est la charge de l'entité.
- Dans une entité polyatomique, la somme des nombres d'oxydation des différents éléments est égale à la charge de l'entité.
- En général, dans les molécules composées : $n.o(O) = -II$ (sauf dans les peroxydes) et $n.o(H) = I$

Les nombres d'oxydation permettent de savoir si une entité X est oxydée ou réduite, et de connaître le nombre d'électrons échangés :

- Si $\Delta n.o(X) > 0$: Il y a oxydation de X
Une oxydation est une perte d'électrons : le nombre d'oxydation augmente donc.
- Si $\Delta n.o(X) < 0$: Il y a réduction de X
Une réduction est un gain d'électrons : le nombre d'oxydation diminue donc.
- $|\Delta n.o(X)| = \text{Nombre d'électrons échangés}$

 — Exemples —

- $O_2, Cl_2, Na, Cu, O_3, S_8$:
- Cl^- :
- Na^+ :
- $Cr_2O_7^{2-}$:
- CrO_4^- :
- MnO_4^- :

27.3

Plan d'équilibrage d'une demi-équation avec les nombres d'oxydation

- On équilibre les atomes dont le nombre d'oxydation varie.
- On calcule les nombres d'oxydations des différentes entités mises en jeu.
- On équilibre les $\Delta n.o$ avec des électrons sachant qu'il faut que :

$$\sum_i \nu_i \Delta n.o(X_i) = 0$$

autrement dit, on ajoute autant d'électrons du côté de l'oxydant que la différence des nombres d'oxydation.

- On vérifie la conservation des charges ; si besoin on ajoute des ions hydronium H^+ ou H_3O^+ en milieu acide ou plus rarement des ions hydroxyde OH^- en milieu basique : pas les deux !!!
- On vérifie la conservation de la matière des atomes d'hydrogène H ; si besoin on ajoute des molécules d'eau H_2O .
- On vérifie si la réaction est bien équilibrée (en comptant par exemple le nombre d'atomes d'oxygène O .)



— Exemple —

⇒ **Activité 27.1**Équilibre la demi-équation pour le couple MnO_4^- / Mn^{2+} .

Pour écrire une réaction rédox, on effectue ensuite une combinaison linéaire de deux demi-équations de façon à éliminer les électrons : il n'y a donc pas d'électrons dans la réaction finale !

⇒ **Activité 27.2**Écrire la réaction entre $Cr_2O_7^{2-}$ et Fe^{2+} . $E^o (Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}) = 1,33 V$ et $E^o (Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77 V$ **27.4****Dismutation**

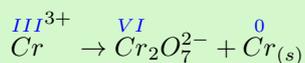


— Dismutation —

Une réaction de dismutation correspond à la transformation d'une espèce de degré d'oxydation en deux espèces de degrés d'oxydation plus et moins grands.



— Exemple —

⇒ **Activité 27.3**

Équilibrer la réaction de dismutation précédente.

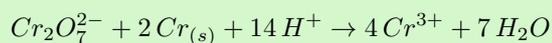


— Médimutation —

La réaction de médimutation (ou de rétrodismutation ou encore d'amphotérisation) est la réaction inverse de la dismutation.



— Exemple —

**27.5****Formule de Nernst****27.5.1****Vocabulaire**

Les notions d'anode et de cathode sont définies par la polarité de la pile. Nous retiendrons que la réduction s'effectue à la cathode.

27.5.2**Potentiel d'électrode**

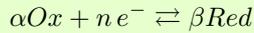
— Potentiel d'électrode —

On appelle potentiel d'électrode le potentiel d'une électrode de mesure par rapport à l'électrode de référence, à savoir l'électrode standard à hydrogène (*E.S.H.*)

27.5.3 Énoncé

— Formule de Nernst —

Considérons le couple oxydant-réducteur dont la demi-équation électronique est :



La formule de Nernst établit que le potentiel d'électrode Nernst (potentiel de relatif à ce couple a pour expression :

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

On obtient, grâce au calcul suivant (pour $T = 298 K$ et avec $1 F \simeq 96500 C$) :

$$\frac{RT}{F} \ln x \simeq 0,059 \log x \simeq 0,06 \log x$$

l'expression simplifiée, à la température de $25^\circ C$:

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

avec Ox le groupe oxydant et Red le groupe réducteur.

À partir de cette expression, on peut établir le diagramme de prédominance, par exemple :

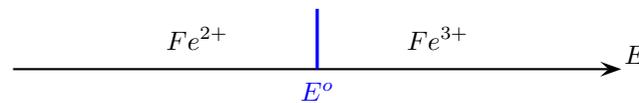


FIGURE 27.1 – Diagramme de prédominance rédox

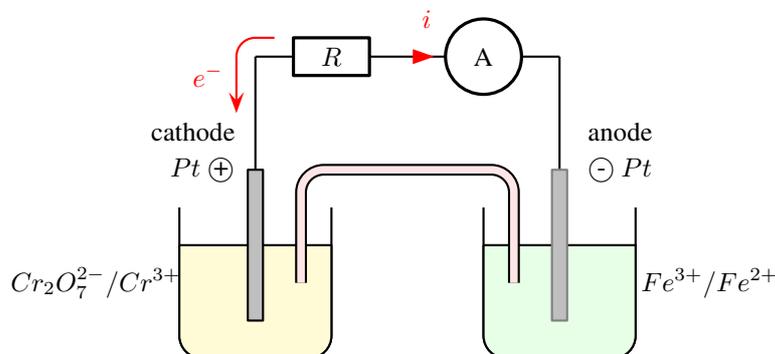
27.6 Application : piles électrochimiques

27.6.1 Généralités

- Un générateur électrochimique est un dispositif permettant de produire de l'énergie électrique à partir d'une réaction chimique. Ce générateur comporte deux conducteurs, appelés électrodes, plongeant dans une solution d'électrolyte (substance donnant des ions en solution).
- L'électrode par laquelle le courant sort d'un dispositif électrique est appelée cathode ; celle par laquelle le courant entre dans ce dispositif est appelée anode.
- Dans un générateur (pile), le courant sort par le pôle positif et entre par son pôle négatif : la cathode est donc reliée au pôle positif et l'anode au pôle négatif du générateur. Il y a une réaction de réduction à la cathode et une réaction d'oxydation à l'anode.
- La différence de potentiel $V_P - V_N$ entre la borne positive P et la borne négative N en circuit ouvert ($I = 0$) est appelée force électromotrice (f.e.m.) du générateur ; elle est notée e .
- Quand la pile débite un courant d'intensité I sous une tension U , elle fournit une puissance $\mathcal{P} = U I$ et pendant une durée Δt , elle débite la charge $\Delta q = I \Delta t$. Elle fournit ainsi au milieu extérieur l'énergie $W = U I \Delta t = U \Delta q$.

27.6.2 Force électromotrice d'une pile

Considérons la pile étudiée dans l'activité 2 :

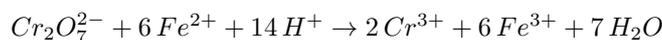


Vus les potentiels standards, le pôle positif de la pile est au niveau du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et le pôle négatif est au niveau du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} .

On peut alors écrire :

$$\begin{aligned}
 E_+ &= E^\circ (Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) + \frac{0,06}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \\
 &= E_+^\circ + \frac{0,06}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \\
 E_- &= E^\circ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \\
 &= E_-^\circ + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \\
 &= E_-^\circ + \frac{0,06}{6} \log \frac{[Fe^{3+}]^6}{[Fe^{2+}]^6} \\
 e &= E_+ - E_- = E_+^\circ - E_-^\circ + 0,01 \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}[Fe^{2+}]^6}{[Cr^{3+}]^2[Fe^{3+}]^6}
 \end{aligned}$$

La réaction de fonctionnement de la pile étant la suivante :



On voit que :

$$e = E_+^\circ - E_-^\circ + 0,01 \log Q_R$$

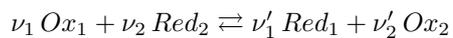


— Remarques —

- Si la pile est dans son état standard, toutes les activités sont égales à 1 et $e = E_+^\circ - E_-^\circ$.
- La mesure de e permet d'accéder à Q_R .
- Lorsque la pile est en fonctionnement, E_+ diminue et E_- augmente. Lorsque la pile est complètement déchargée, les deux potentiels sont égaux et $e = 0$.

27.7 Réaction d'oxydo-réduction à l'équilibre chimique

Considérons la réaction :



À l'équilibre, on a :

$$E_{Ox_1/Red_1} = E_{Ox_2/Red_2}$$

À partir de la relation de Guldberg et Waage, on obtient, en posant $n = n_1 n_2$, l'expression de la constante de réaction est donnée par :

$$e = E_+^o - E_-^o + \frac{0,06}{n} \log K^o$$

Cela correspond à la décharge complète de la pile précédente ou à sa mise en court-circuit. Ceci revient également à mélanger tous les constituants.