

Chimie - Chapitre 9 : Réactions d'oxydoréduction

Ce qu'il faut retenir...

DEFINITIONS

Une oxydation est une perte d'électrons. Exemple : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$

Une réduction est un gain d'électrons. Exemple : $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$

Un oxydant est un élément capable de capter un ou plusieurs électrons.

Un réducteur est un élément capable de céder un ou plusieurs électrons.

Nombre d'oxydation d'un élément :

Le nombre d'oxydation (NO) d'un élément caractérise l'état d'oxydation d'1 atome dans 1 molécule, c'est-à-dire son excès ou son défaut électronique par rapport à son état atomique, si tous les électrons participant aux liaisons chimiques que forme l'atome dans le composé étaient attribués à l'atome le plus électronégatif.

Règles de calculs

- NO = 0 pour un élément appartenant à un corps simple (corps simple, ex : Cl_2 , O_2 , H_2 ...).
- NO (ion monoatomique) = charge de l'ion.
- Somme des NO des éléments d'1 molécule = charge de la molécule.
- Le plus souvent : NO(O) = - II et NO(H) = I

Exemples :

- NO (Fe^{3+}) = +III
- NO (Cl^-) = -I
- Etude de Mn dans MnO_4^- :
NO(Mn) + 4 NO(O) = -1 ; NO(O) = -II donc : NO(Mn) = +VII

Couple rédox

Un couple rédox, noté Ox/Red met en jeu 2 entités chimiques qui se transforment l'une en l'autre par transfert d'électrons.

Ox est la forme oxydée, elle pourra être réduite dans une réaction : elle joue le rôle d'oxydant.

Red est la forme réduite, elle pourra être oxydée dans une réaction : elle joue le rôle de réducteur.

NO(élément dans la forme oxydée) > NO(élément dans la forme réduite).

Lorsqu'un atome est oxydé (resp. réduit) son NO augmente (resp. diminue).

La réaction associée au couple est appelée $\frac{1}{2}$ équation redox.

Exemple : pour le couple Cu^{2+}/Cu ,

$\text{NO}(\text{Cu}) = 0 < \text{NO}(\text{Cu}^{2+}) = +\text{II}$

$\frac{1}{2}$ équation redox : $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$

Espèce amphotère : Une espèce pouvant agir en tant qu'oxydant ou en tant que réducteur est dite amphotère.

Exemple : l'eau

Couple : H^+ / H_2 : $2 \text{H}^+ + 2 e^- = \text{H}_2$

H^+ est oxydant

Couple : $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$: $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^- = 2 \text{H}_2\text{O}$

l'eau est le réducteur

Réaction rédox

Une réaction redox correspond à un échange d'électrons entre un oxydant et un réducteur. Elle met en jeu 2 couples. Lors d'une réaction d'oxydo-réduction, un oxydant (resp. réducteur) sera réduit (resp. oxydé).

Tous les électrons cédés sont acceptés, il n'apparaît donc aucun électron dans l'équation bilan de la réaction

Méthode pour établir l'équation bilan :

- On écrit les 2 demi-équations redox des 2 couples mis en jeu :
 - On assure la conservation de l'élément dont le NO varie
 - On assure la conservation de l'élément O avec des molécules d'eau (solvant)
 - On assure la conservation de l'élément hydrogène avec des ions H⁺
 - On assure la conservation de la charge avec des électrons
- On ajoute les 2 demi-équations en respectant l'électroneutralité de la solution

Exemple : réaction entre MnO₄⁻ et Fe²⁺

- Couples mis en jeu : MnO₄⁻/Mn²⁺ et Fe³⁺/Fe²⁺

$$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} \quad (\times 5)$$
- Equation bilan : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Fe}^{2+} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Fe}^{3+}$

PILE ELECTROCHIMIQUE :

Définitions :

Une pile est formée de deux **demi-piles**. Chacune des demi-piles contient une électrode qui est plongée dans une solution conductrice appelée électrolyte. La réaction susceptible de se produire à l'interface met en jeu un couple redox : $\alpha \text{Ox} + n \text{e}^- + x \text{H}^+ = \beta \text{Red} + y \text{H}_2\text{O}$.

Potentiel de Nernst d'un couple redox :

Le potentiel d'un couple redox $E_{\text{ox/red}}$ est le potentiel que prend l'électrode de la demi pile par rapport à l'électrode de référence (l'ESH : Electrode standard à hydrogène de potentiel nul).

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}^{\alpha} a_{\text{H}^+}^x}{a_{\text{red}}^{\beta} a_{\text{H}_2\text{O}}^y}$$

a_i : activité du constituant i.

$E_{\text{ox/red}}^{\circ}$ = potentiel standard, il correspond au potentiel de l'électrode lorsque toutes les activités valent. Il ne dépend que de la température.

R : constante des gaz parfaits, T : température en K.

n : nombre d'e⁻ échangés dans la $\frac{1}{2}$ équation redox

F = 96485 C.mol⁻¹, constante de Faraday (= charge d'une mole d'électrons)

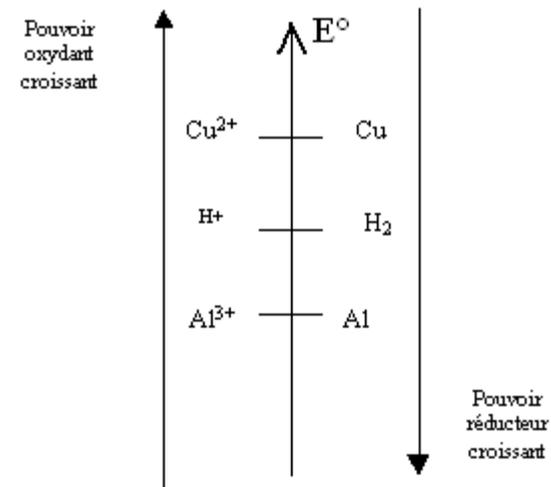
A 25°C, $(RT/F) \ln x \approx 0,06 \log x$, donc, à 25°C on utilisera :

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{ox}}^{\alpha} a_{\text{H}^+}^x}{a_{\text{red}}^{\beta} a_{\text{H}_2\text{O}}^y}$$

Echelle des potentiels standards :

Un oxydant est d'autant plus fort que son E° est grand.

Un réducteur est d'autant plus fort que son E° est petit.



Fonctionnement d'une pile :

Les électrodes sont reliées par un fil électrique permettant la circulation des électrons et donc du courant électrique alors que les solutions sont reliées par un **pont salin** qui permet de faire migrer les ions d'un électrolyte à l'autre.

Ainsi reliée à un circuit extérieur, la pile est le siège d'une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu 2 couples.

L'électrode où se produit l'oxydation est l'anode : elle fournit les e⁻ au circuit, c'est la **borne - d'une pile**.

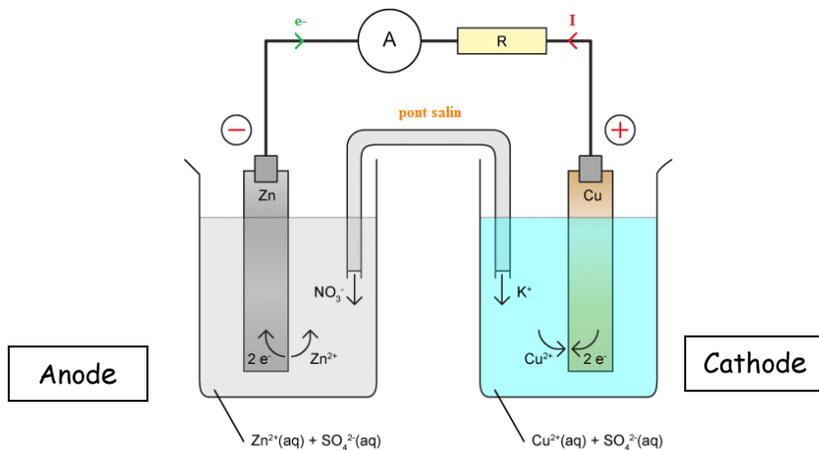
L'électrode où se produit la réduction est la cathode : elle collecte les e⁻, c'est la **borne + d'une pile**.

Force électromotrice d'une pile : **f.é.m.** = $E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$.

Elle débite tant que $E_{\text{cathode}} \neq E_{\text{anode}}$, une pile est un **système hors équilibre**.

Écriture conventionnelle d'une pile : - Anode | électrolyte || électrolyte | Cathode +

Exemple : la pile Daniell - Zn | Zn²⁺, SO₄²⁻ || Cu²⁺, SO₄²⁻ | Cu +



Réaction de fonctionnement de la pile : $Zn_{(s)} + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu_{(s)}$

THERMODYNAMIQUE DES REACTIONS REDOX :

Constante d'équilibre :

$$K^{\circ} = \exp\left(\frac{F \times \text{nombre d'électrons échangés} \times (E^{\circ}_{\text{couple de l'ox}} - E^{\circ}_{\text{couple du red}})}{RT}\right)$$

Méthode de la « Règle » du gamma :

Sur l'échelle des E° (oxydants à gauche, réducteurs à droite) :

- Placer les couples mis en jeu et entourer les espèces qui réagissent.
- En partant de l'espèce la plus haute sur l'échelle : **Si un gamma direct peut relier les réactifs et les produits alors $K^{\circ} > 1$. Sinon : $K^{\circ} < 1$.**
- n est le nombre d'électrons échangés, calculer $K^{\circ} = \exp(\pm F n \Delta E^{\circ}/RT)$ ou à 25°C $K^{\circ} = 10 (\pm n \Delta E^{\circ}/0.06)$

Si les E° sont très différents (écart de plus de 0,24V), la réaction entre l'oxydant le plus fort et réducteur le plus fort peut être considérée comme totale (gamma à l'endroit) et on supposera qu'il y n'a aucune réaction entre l'oxydant le plus faible et le réducteur le plus faible (gamma à l'envers).

Evolution spontanée d'un système : étude d'une pile

Les 4 espèces de 2 couples redox sont initialement présentes.

Soit E₁ le potentiel initial de l'électrode 1 et E₂ celui de l'électrode 2.

Comparer E₁ et E₂ revient en fait à comparer Q_r(t=0) et K°, on peut alors prévoir le sens d'évolution.

L'évolution se fait de façon à ce qu'à l'équilibre $Q_{r,eq} = K^{\circ}$ ou $E_{1,eq} = E_{2,eq}$.

La réaction se fait toujours entre l'oxydant du couple ayant le potentiel initial le plus fort et le réducteur du couple ayant le potentiel initial le plus faible.
(Sens du gamma sur une échelle de E)

