

I Introduction C'est une réaction acido-basique
 $\Rightarrow$ échange de proton.

Réaction d'échange d'électron $\Rightarrow$

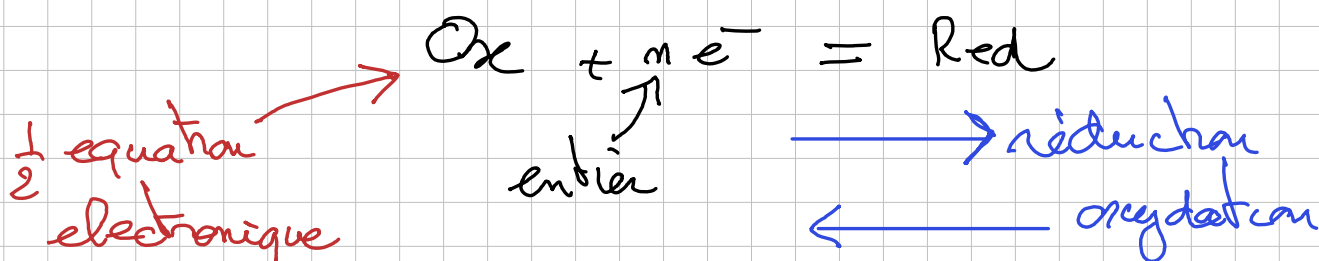
Réaction d'oxydo-réduction

Il y aura des accepteurs et des donneurs d'électron
 oxydants $\swarrow$ $\searrow$ réducteurs.

II Définitions fondamentales

1°) Vocabulaire

- Un oxydant est une espèce capable de capter des e^-
- Un réducteur _____ de céder des e^-
- Un couple oxydant réducteur est un couple dont les 2 membres sont liés par une réaction d'échange électronique



2°) Réaction d'oxydo-réduction

C'est une réaction d'échange d' e^- entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple

Equation bilan s'obtient en combinant les deux $\frac{1}{2}$ équations électroniques, de manière à équilibrer les e^- échangés $\Rightarrow$ les e^- n'apparaissent plus dans le bilan.



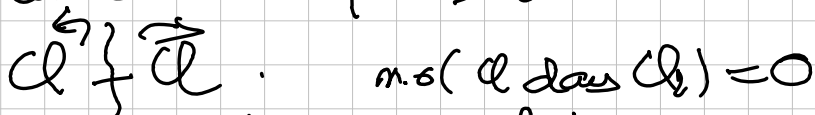
III Nombre d'oxydation

1^o Définition : sert à caractériser l'état d'oxydation d'une espèce.

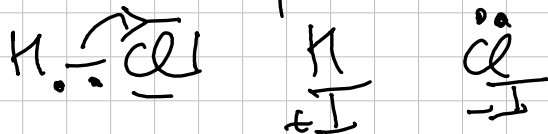
(N.P. Degenhart) : c'est la charge que porterait (en e) une espèce si les e⁻ des liaisons étaient attribués aux atomes les plus électronégatifs. On les écrit en chiffres romains.

2^o Détermination par les nombres d'oxydation (n.o.)

Ex : Molécule diatomique homonucléaire ex Cl_2

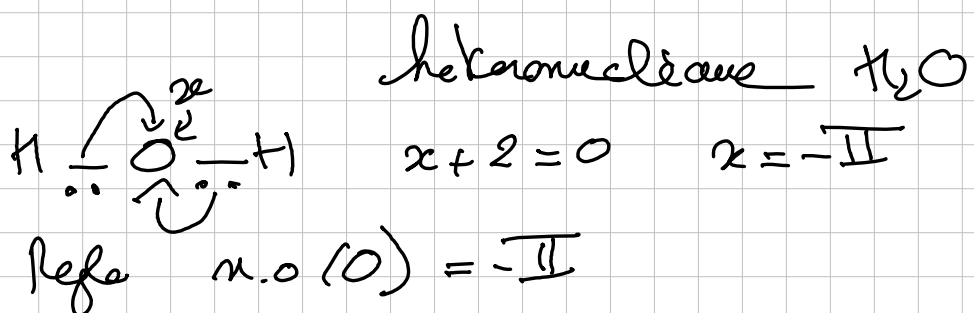
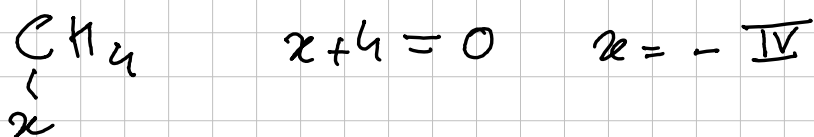


Molécule diatomique hétéronucléaire HCl ,



Règles : H (sauf dans H_2) est toujours au n.o. +I

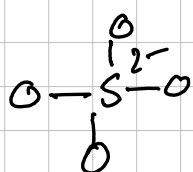
• Molécules neutres $\Rightarrow$ somme des n.o. des atomes est nulle.



une règle : somme des n.o. des atomes = la charge (en unité e) de l'ion.

• ion simple Ca^{2+} $x = +\text{II}$

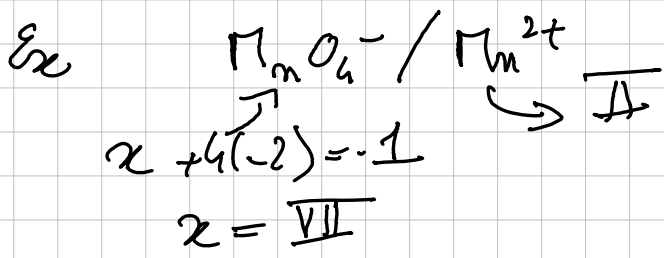
• ion polyatomique SO_4^{2-}



$x + 4(-2) = -2$
 $x - 8 = -2$

$x = +\text{VI}$

3°) Application à l'équilibrage des demi-équations et équations redox



Méthodologie:

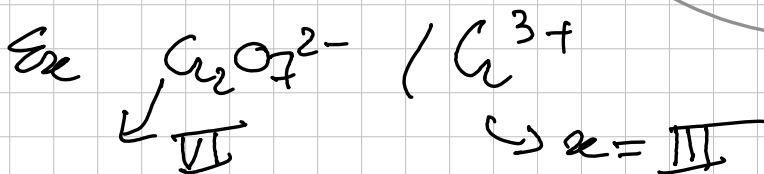
1) Déterminer le n.o. de l'oxydant et des réducteurs.

2) Équilibrer les coeff. des l'oxydant et des réducteurs

3) Déterminer le n.b. d'e⁻ nécessaires

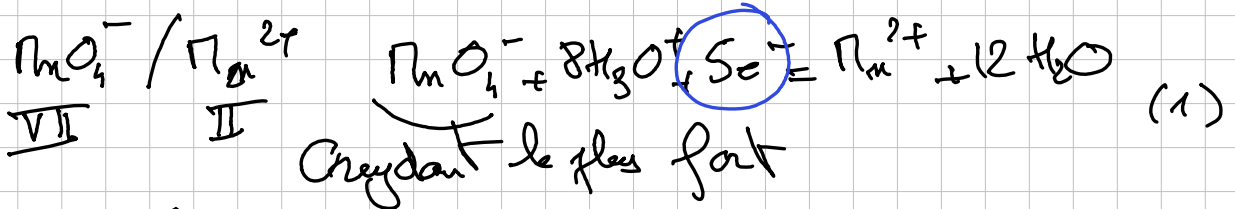
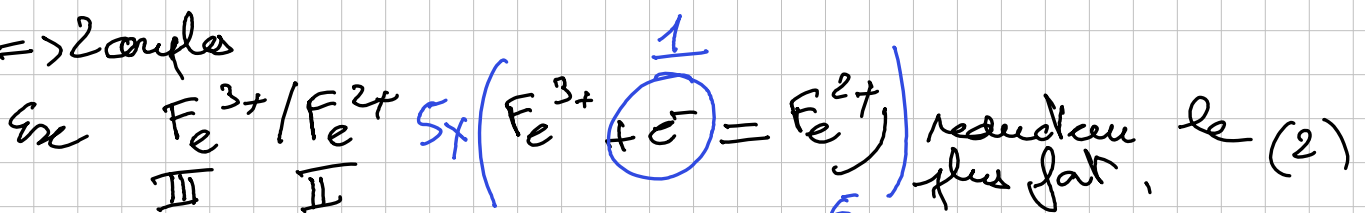
4) Équilibrer la charge totale avec l'aide du solvant (H₃O⁺ ou OH⁻)

5°) Régaler des H₂O pour équilibrer les H et les O.

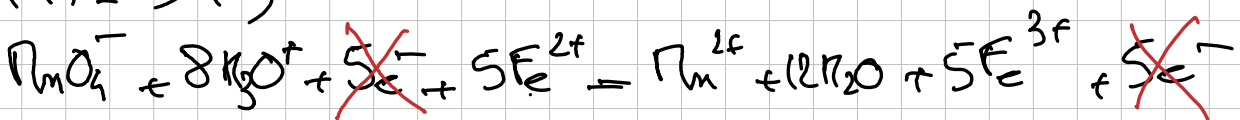


Application à l'écriture d'une réaction électrochimique:

=> 2 couples

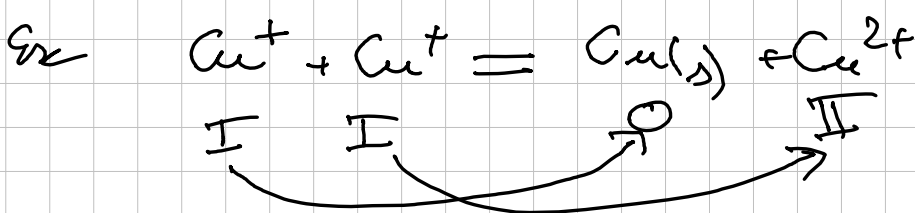


(1) - 5 (2)

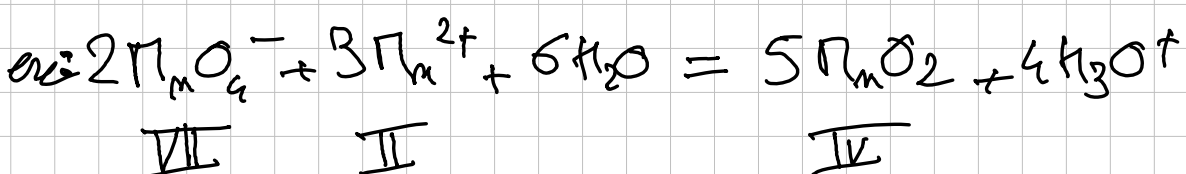


4°) Cas particuliers

Dismutation: si au cours d'une réaction redox le nombre d'oxydation d'une espèce augmente et diminue simultanément, on parle de réaction de dismutation.



Prodismutation (ou rétrodismutation): phénomène inverse



IV Potentiels d'oxydo-réduction

1°) 1/2 pile électronique



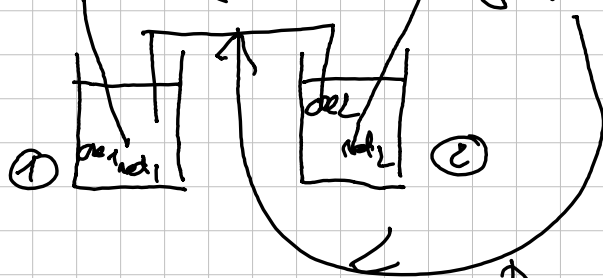
- = électrode métallique (pour conduction électronique)
- en couple redox en solution

rem : parfois le réducteur n'est pas en solution mais est constitué par le métal de l'électrode

Pourquoi ? = pour quantifier les phénomènes, on va mesurer le potentiel électrique (par l'électrode de la 1/2 pile)

2°) Cellule électrochimique

- = { 2 demi-piles
- pont salin (électrolytique) pour fermer électriquement le circuit



Des ions (+ ou -)

assurent le passage du courant.

Vocabulaire Une électrode où se déroule une oxydation est une anode

_____ réduction
est cathode.

- Si la cellule est fermée sur un circuit fermé, on a une pile

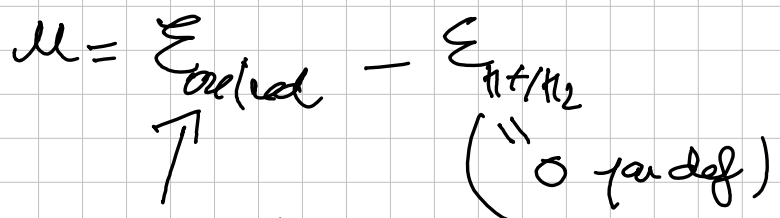
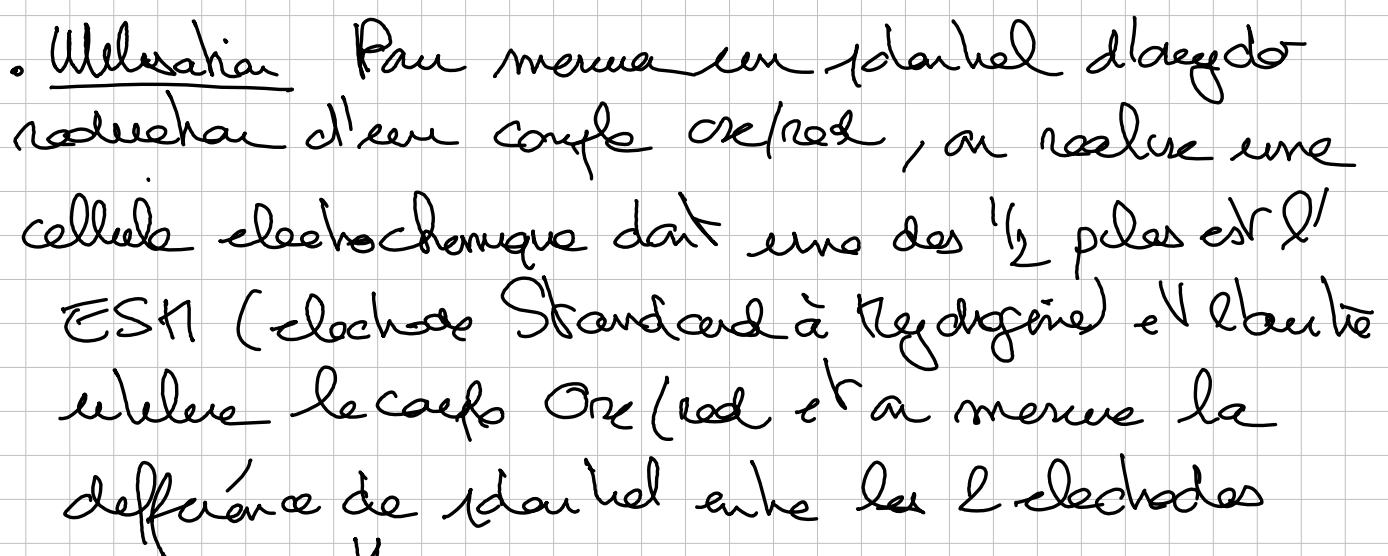
- _____ sur un circuit ouvert (sans-circuit), on a une électrolyseur

↳ En mesurant au voltmètre la différence de potentiel des électrodes, on va quantifier les choses
pouvoir

3°) l'électrode standard à hydrogène

Description: $H_2 \rightarrow$ électrode platine (platinée)
Solution de pH=0

• Couple mis a j m $H_2O^+ / H_2(g)$
 $H^+(H_2O)$ ✓
 I



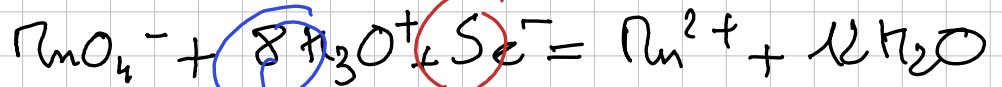
de Dru/red.

Diagram illustrating the relationship between the standard reduction potential (E_{red}°) and the standard oxidation potential (E_{ox}°) for a half-cell reaction.

The diagram shows a vertical axis representing potential. The standard reduction potential (E_{red}°) is indicated by a downward arrow from the zero line, labeled "réducteur par face croissante". The standard oxidation potential (E_{ox}°) is indicated by an upward arrow from the zero line, labeled "oxydant par face croissante". The two arrows are shown to be equal in magnitude, indicating that $E_{\text{ox}}^{\circ} = -E_{\text{red}}^{\circ}$.

4) Relation de Nernst

a) Exemple



→ Potentiel de cette électrode à l'équilibre chimique est donné par

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \left(\frac{RT}{5F} \right) \ln \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

potentiel standard.

→ potentiel quand toutes les espèces sont dans leur état standard ($P = P^0 = 1 \text{ bar}$)

Constante des gaz parfaits

Faraday

$$= N_A \times e$$

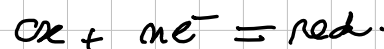
$$\approx 96500 \text{ C}$$

→ Température en K.

Autre forme (à 298 K), la plus simple

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

b) généralisation

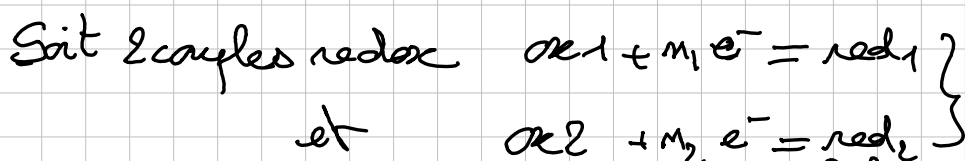


à l'équilibre

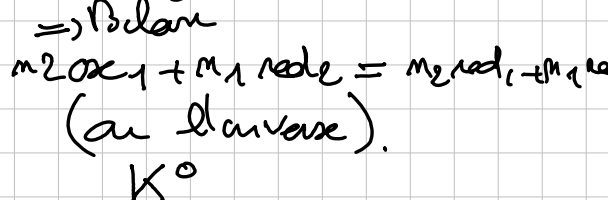
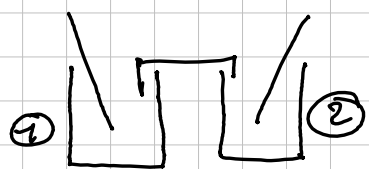
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod_i a_i^{v_i}}{\prod_{\text{red}} a_i^{v_i}} \right)$$

$$\rightarrow \frac{0,059}{n} \log ()$$

V Réaction des réactions redox



Cas d'une pile



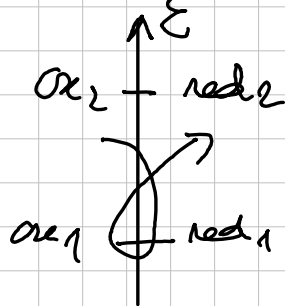
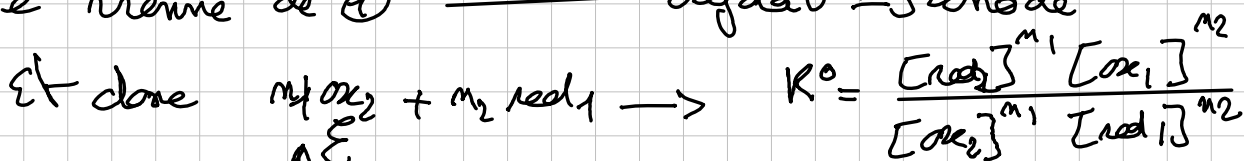
$$E_1 = E_1^0 + \dots$$

$$E_2 = E_2^0 + \dots$$

Si $E_2 > E_1$, on ferait le circuit

e^- vaît vers ②, réage d'un réducteur $\Rightarrow$ cathode

e^- venant de ① $\Rightarrow$ oxydant $\Rightarrow$ anode



régle du gamma pour déterminer la réaction spontanée (thème)

d'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort
 $\hookrightarrow$ ou pas en contact.

Tant que la pile ne débite pas $e = E_2 - E_1$ force électromotrice

Pile épuisée quand $E_1 = E_2$ d'équilibre

a alors été atteint Soit

$$E_1^0 + \frac{0,059}{m_1} \log \frac{[ox_1]}{[red_1]} = E_2^0 + \frac{0,059}{m_2} \log \frac{[ox_2]}{[red_2]}$$

$$m_1 m_2 E_1^0 + 0,059 \log \left(\frac{[ox_1]^{m_2}}{[red_1]^{m_2}} \right) = m_1 m_2 E_2^0 + 0,059 \log \left(\frac{[ox_2]^{m_1}}{[red_2]^{m_1}} \right)$$

$$\log K^0 = \frac{m_1 m_2 (E_2^0 - E_1^0)}{0,059}$$

$$K^0 = 10$$

Même si $\Delta E^0 \geq 0,2V$
 $m_1 = m_2$ quelle? $\Rightarrow 10 \gg 1$

Par ce raisonnement on peut donc accéder à l'expression de la constante d'équilibre d'une réaction redox.

Rem la réaction bilan ne correspond pas à la mise en contact de ox_2 et red_1 ! (transfert indirect!)

On peut effectivement les mettre en contact dans un becher. La réaction bilan est alors une bonne mesure de la stabilité de système évaluée jusqu'à atteindre un état d'équilibre pour lequel

$$K^0 = \frac{[ox_1]^{m_2} [red_1]^{m_1}}{[red_1]^{m_2} [ox_2]^{m_1}}$$

ou travaille avec l'abaissement etc comme pour les acides - bases