

Oxydoréduction

I Généralités sur l'oxydoréduction

Définitions :

- ♦ **Oxydation** : perte d'électron. Ex : $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ (dans le sens 1)
- ♦ **Réduction** : Gain d'électron. Ex : $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$ (dans le sens 1)
- ♦ **Oxydant** : Espèce chimique susceptible d'être réduite donc de gagner des électrons.
- ♦ **Réducteur** : Espèce chimique susceptible d'être oxydée donc de perdre des électrons.

Couple redox :

- ♦ Un couple redox est écrit sous la forme **Ox / Red**. Exemple : Al^{3+}/Al (Al^{3+} : Oxydant, Al : Réducteur).

Equilibrer une demi-équation redox :

Remarque : Une demi-équation redox n'a pas de « sens » tant qu'on n'a pas appliqué la règle du « γ ».

- ♦ Equilibrer d'abord les atomes réagissant, autre que O et H.
- ♦ Equilibrer les atomes d'oxygène à l'aide de molécules H_2O .
- ♦ Equilibrer les atomes d'hydrogène à l'aide d'ions H^+ .
- ♦ Equilibrer les charges électriques à l'aide d'électrons : e^- .

Ex. $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

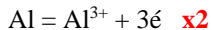
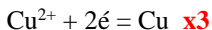
Réaction d'oxydoréduction :

- ♦ Les couples redox sont classés sur une échelle suivant leur potentiel redox (voir plus bas).
- ♦ Une réaction d'oxydoréduction fait intervenir deux couples et a lieu dans un seul sens : celui donné par la règle du « γ ».
- ♦ **L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort.**
- ♦ Une réaction d'oxydoréduction est un **échange d'électrons**, on « coefficiente » les demi-réactions afin qu'**aucun électron n'apparaisse dans le bilan.**

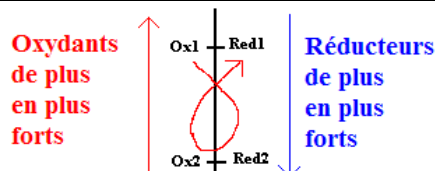
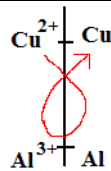
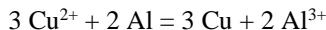
Potentiels redox standards

	E^0 en Volts à 25 °C	
Bons oxydants ↑		
MnO_4^-	1,51	Mn^{2+}
O_2	1,23	H_2O
Fe^{3+}	0,77	Fe^{2+}
O_2	0,68	H_2O_2
I_2	0,62	I^-
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	0,08	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
H^+	0	H_2
Na^+	-2,71	Na
		↓ Bons réducteurs

Demi-équations : les sens ont été choisis d'après la règle du « γ ».

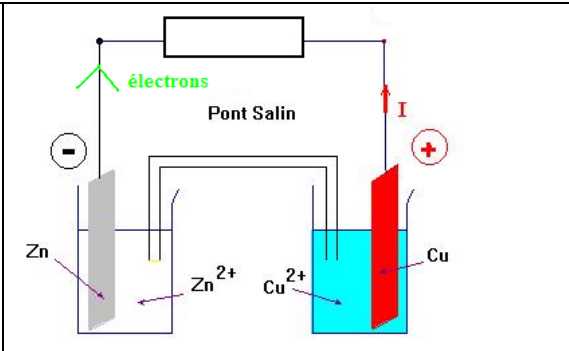


Réaction d'oxydoréduction :



II Les piles

- ♦ Une pile est constituée par deux **demi-piles** et un **pont électrolytique**.
- ♦ Chaque demi-pile (électrode + solution) a un **potentiel redox** qui peut être déterminé expérimentalement à l'aide d'un voltmètre et d'une demi-pile de référence.
- ♦ Une pile est notée de manière conventionnelle du - vers le +.
Ex : - $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$ +.
- ♦ La **borne positive** est celle qui a le **potentiel redox le plus élevé** (E^+), l'autre est la borne négative son potentiel est noté E^- .
- ♦ La force électromotrice de la pile est **$E = E^+ - E^-$** . C'est la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite aucun courant. Unité : V.
- ♦ **La borne négative produit des électrons.** Ex : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- ♦ **La borne positive consomme des électrons.** Ex : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$.



III Relation de Nernst et potentiel redox.

- ♦ Les potentiels redox donnés ci-dessus sont des potentiels standards (E^0), ils sont donnés en conditions standards : concentrations de 1mol.L^{-1} , pressions partielles de 1 bar.
- ♦ Pour connaître le potentiel d'une demi-pile en conditions non standards on emploie la relation de Nernst :
- ♦ **Relation de Nernst :**

Pour l'équation $a\text{Ox} + n\text{e}^- = b\text{Red}$ on a :
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b} \right)$$

- $R = 8.31\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- $F = 96500\text{ C.mol}^{-1}$
- E^0 = potentiel standard du couple.
- n est le nombre d'électrons échangés au cours de cette réaction. a et b sont les coefficients stœchiométriques.
- T est exprimé en K.
- Dans le cas des ions en solution, on a les **activités** (a_{ox} et a_{red}) qui sont égales aux concentrations.
- **L'activité d'un solide est égale à 1. L'activité de l'eau (solvant) est égale à 1.**

- ♦ **Relation de Nernst simplifiée à $T = 298\text{ K}$:**

En transformant le logarithme népérien en logarithme décimal et en utilisant les valeurs numériques des constantes on obtient :

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \text{Log} \left(\frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b} \right) \text{ ou encore pour des ions en solution } E = E^0 + \frac{0.06}{n} \text{Log} \left(\frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \right)$$

- ♦ **Relation de Nernst en milieu acide :** On doit tenir compte des ions H^+ . Ils sont mis au même niveau que l'oxydant ou le réducteur suivant leur position dans l'équation.

Ex : pour $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ On a :
$$E = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0.06}{6} \text{Log} \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$