

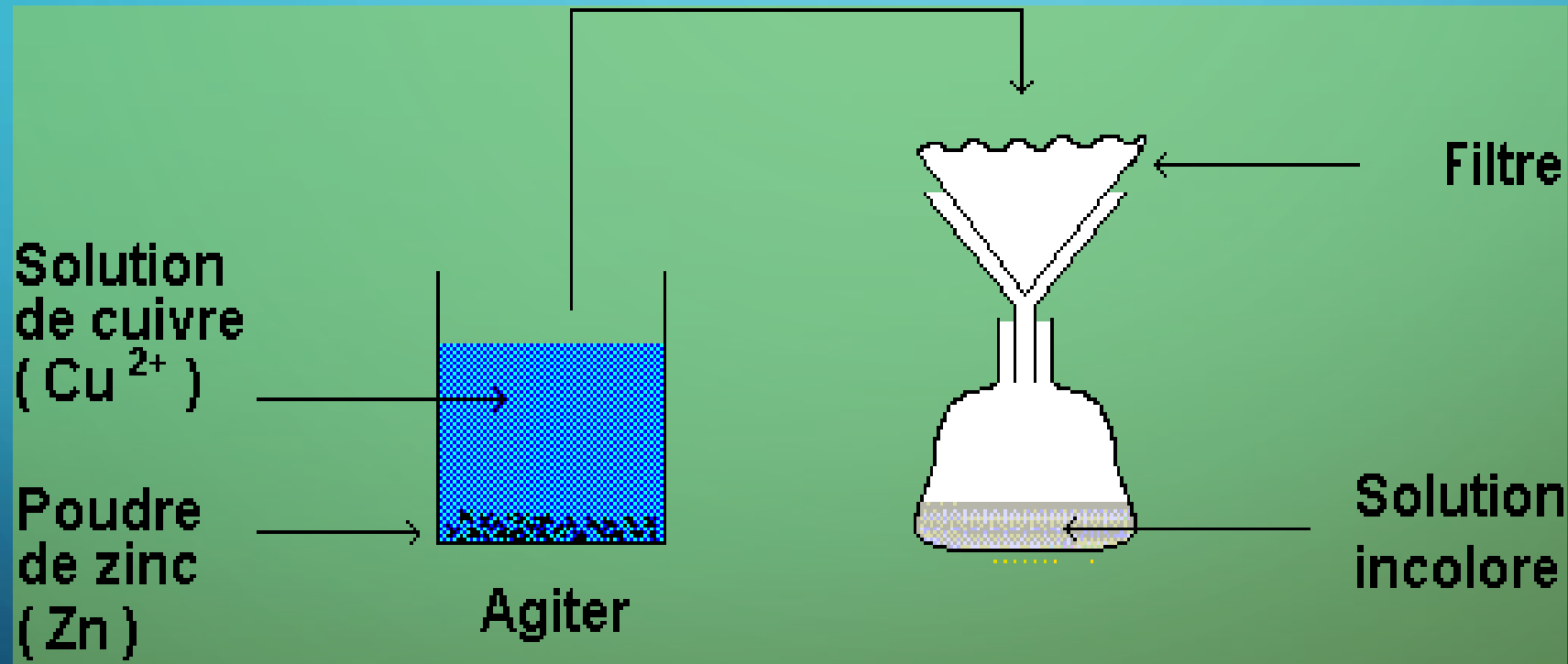


# RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

1. RÉACTION ENTRE LE ZINC ET L'ION CUIVRE
2. NOTIONS D'OXYDORÉDUCTION
3. RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION

# 1. RÉACTION ENTRE LE ZINC ET L'ION CUIVRE II

On plonge de la poudre de Zinc dans du sulfate de cuivre. Après agitation, la poudre s'est recouverte d'une pellicule rouge et le liquide est devenu incolore.



*Interprétation :*

Demi-réactions électroniques :



Le Zinc est un **réducteur** car il cède des électrons, il est **oxydé** en ion zinc II.

• L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est un **oxydant** car il gagne des électrons, il est **réduit** en Cu.

• *Conclusion :*

Une réaction d'oxydoréduction est **un échange d'électrons**

Remarque : Aucun électron n'est libéré en solution, la solution reste électriquement neutre.

# 2. NOTIONS D'OXYDORÉDUCTION

## 2.1 OXYDANT ET RÉDUCTEUR

Qu'est-ce qu'un oxydant?

Oxydant : Espèce chimique pouvant capter un ou plusieurs électrons.

Qu'est-ce qu'un réducteur?

Réducteur : Espèce chimique pouvant céder un ou plusieurs électrons.

Couple redox :

- A tout oxydant (Ox) est associé un réducteur (Red).
- Le couple redox est noté Ox / Red.
- Exemple :  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$  ( $\text{Al}^{3+}$  : Oxydant, Al : Réducteur)



Pour chaque couple rédox on peut écrire une demi équation correspondant à une oxydation et une autre correspondant à une réduction.

Définitions :

Oxydation : **perte d'électrons.**



Réduction : **gain d'électrons.**



Exercice 1:

Ecrire la demi-équation d'**oxydation** correspondant au couple rédox  $\text{Al}^{3+} / \text{Al}$ .

## 2.2 MÉTHODE POUR AJUSTER LES COEFFICIENTS STœCHIOMÉTRIQUES D'UNE DEMI-ÉQUATION REDOX EN MILIEU ACIDE OU NEUTRE :

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

## EXERCICE 2 :

Ecrire les demi-équations de réduction des couples :

- $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$



- $\text{CH}_3\text{-CO-COO}^- / \text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-$  (couple pyruvate / lactate)



## 2.3 Potentiels standards

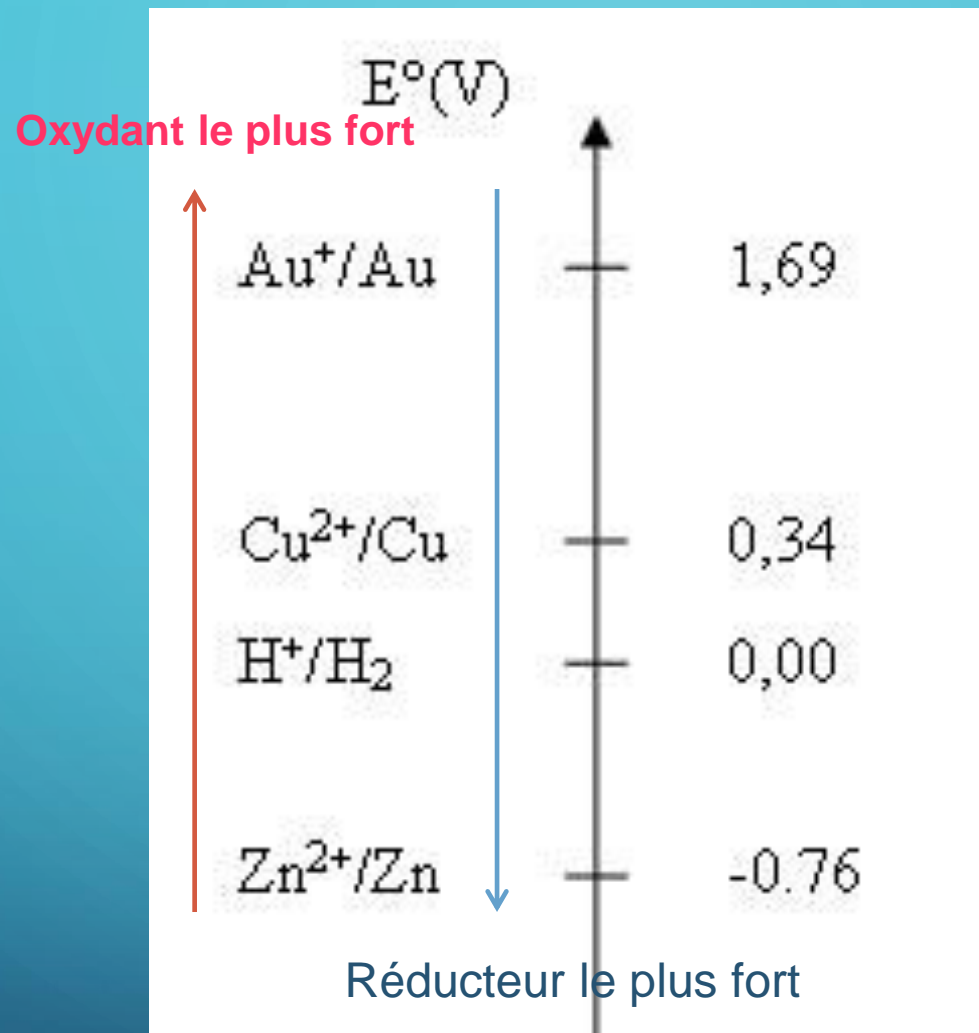
Les couples rédox ont été classés en fonction des espèces chimiques les plus oxydantes ou les plus réductrices.

Ce classement quantitatif des couples a été élaboré expérimentalement en réalisant des piles et en mesurant la tension à leurs bornes (voir plus loin + TP).

On peut l'écrire sous forme d'échelle en fixant une origine. Le couple de référence choisi est :  $\text{H}^+/\text{H}_2$



# POTENTIELS STANDARDS



Les valeurs des potentiels standards des couples Ox/Red les plus courants sont données dans les **tables**.

**Définition :** Le potentiel standard d'un couple, noté  $E^0$ , est le potentiel de ce couple pris dans les conditions standards, dans lesquelles les concentrations des espèces en solution valent  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , les pressions de tous les gaz valent 1 bar. Il est en général donné à une température de 298 K.

### 3. LA RELATION DE NERNST

#### 3.1 POTENTIEL NON STANDARD D'UNE ÉLECTRODE

Le potentiel  $E$  d'une électrode dépend de la température, de la pression des gaz et de la nature du couple, on peut le déterminer à l'aide de la relation de **Nernst**.

Cette relation découle de l'enthalpie libre associée à une réaction d'oxydoréduction.

Lorsque une réaction  $a \text{ Ox} + n e = b \text{ Red}$ , se produit à une électrode, le potentiel de l'électrode est :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{1}{Q_r}\right) \text{ avec } Q_r = \frac{a_{red}^b}{a_{ox}^a}$$

Où :

- $R = 8.31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .
- $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$
- $E^0 =$  potentiel standard du couple
- $n$  est le nombre d'électrons échangés au cours de cette réaction.
- $T$  est exprimé en K.
- Dans le cas des ions en solution, on a les activités qui sont égales aux concentrations.

## 3.2 RELATION DE NERNST SIMPLIFIÉE

En tenant compte des points ci-dessous, on obtient une expression simplifiée :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{a_{ox}^a \cdot [H^+]^c}{a_{red}^b}\right)$$

- On se place à  $T = 298K$
- $\ln(x) = 2,3 \times \text{Log}(x)$
- les activités des constituants sont égales aux **concentrations molaires** pour les ions en solutions et à **1** pour le **solvant** (l'eau, qui intervient dans certains couples) et les **solides**.
- Les ions  $H^+$  peuvent être présents dans la demi-équation (si ce n'est pas le cas, ne pas écrire leur terme dans l'expression simplifiée).
- $a$ ,  $b$  et  $c$  sont les coefficients stœchiométriques associés à l'oxydant, le réducteur et les ions  $H^+$ .

## EXERCICE 3

Une lame de fer plonge dans une solution de Chlorure de fer II de concentration  $C = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$  contenue dans un bécher.

1. Faire un Schéma de la demi-pile et donner la demi-équation rédox associée.
2. Calculer le potentiel de l'électrode de fer

On donne  $E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$

$$E_{\text{Fe}} = E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]^1}{1}\right) = -0,44 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{2,0}{1}\right) = -0,43 \text{ V}$$

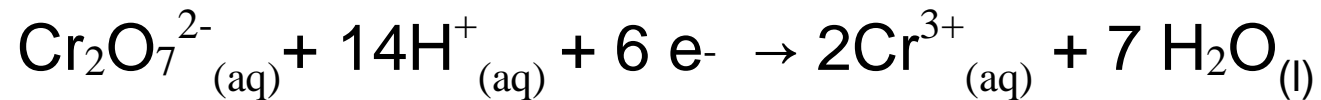


## EXERCICE 4

On a une lame de platine plonge dans une solution ayant les caractéristiques suivantes :

- Concentration en ions dichromates :  $C_1 = 1,2 \text{ mol.L}^{-1}$
- Concentration en ions chrome III :  $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
- $\text{pH} = 1,0$

1. Écrire la demi-équation rédox du couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$



1. Calculer le potentiel de l'électrode de platine. On donne  $E^0_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})} = 1,33 \text{ V}$

$$E_{\text{Pt}} = E^0_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})} + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}\right) = 1,33 + \frac{0,06}{6} \log\left(\frac{1,2 \times (10^{-1})^{14}}{0,1^2}\right) = 1,2 \text{ V}$$

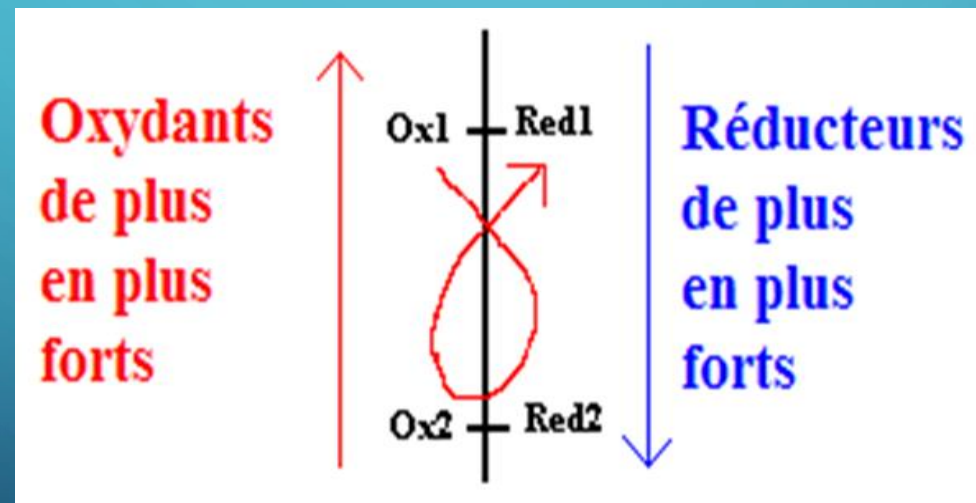
# 4. RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION

## 4.1 GÉNÉRALITÉS

Une réaction d'oxydoréduction fait intervenir deux couples rédox.

Elle est spontanée lorsqu'elle se déroule dans le sens donné par la règle du «  $\gamma$  ».

L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort.



Aucun électron ne doit apparaître dans le bilan d'une réaction d'oxydoréduction.

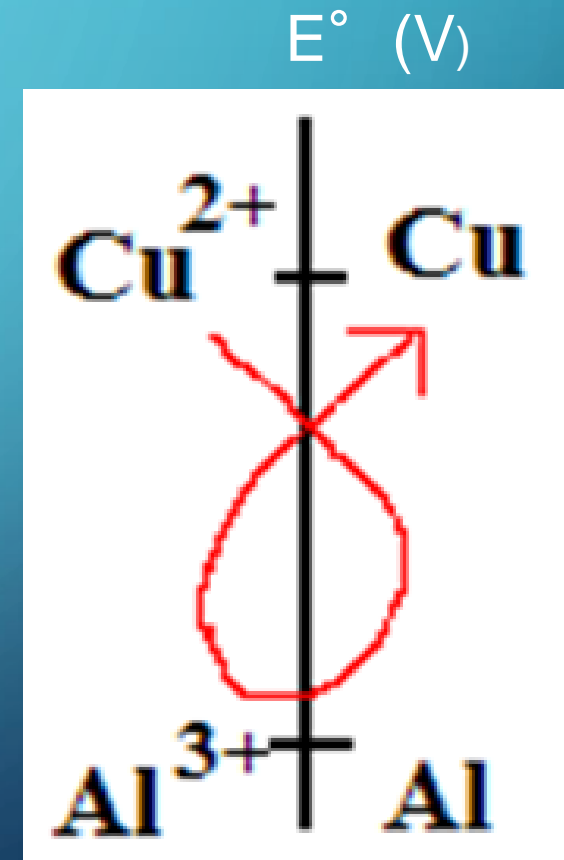
## EXERCICE 5

Ecrire la réaction spontanée qui a lieu entre les deux couples ci-contre :

Demi-équations :



Réaction d'oxydoréduction :

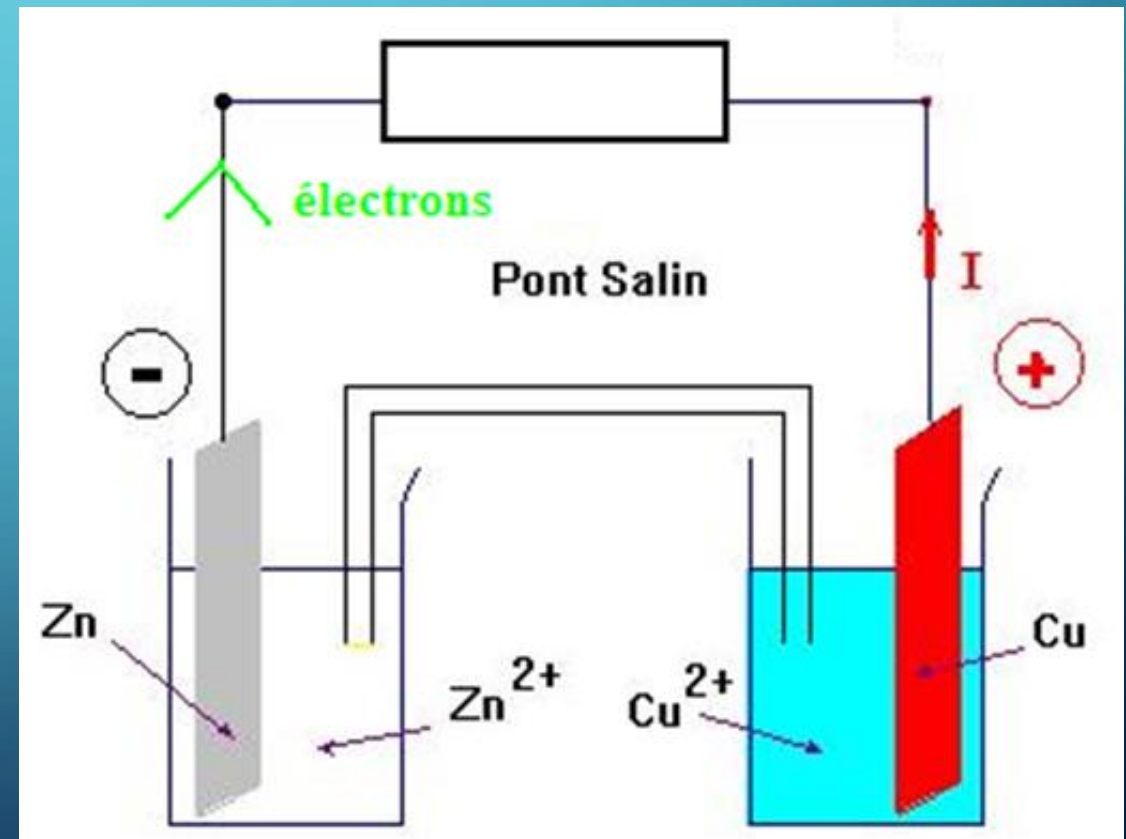


## 4.2 LES PILES

### 4.2.1 CONSTITUTION

Une pile est constituée par deux demi-piles (électrode + solution) et un pont électrolytique.

Chaque demi-pile a un potentiel redox qui peut être déterminé expérimentalement ou calculé.

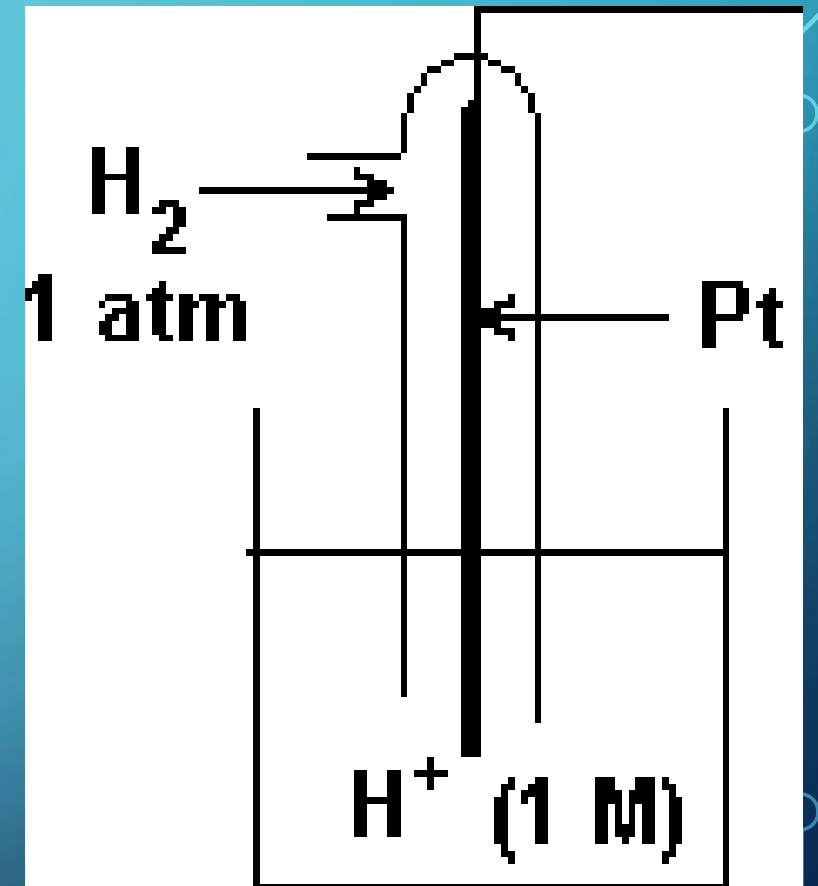


On utilise la demi-pile à hydrogène comme référence :



On est obligé d'utiliser une lame de platine comme électrode.

Schéma de la demi-pile  $Pt | H_2 | H^+ ||$  :



Par convention :  $E^0_{ESH} = E^0_{H^+/H_2} = 0 \text{ V}$  Dans les conditions standard.



Une pile est notée de manière conventionnelle du – vers le +



Légende :

- $\mid$  symbolise la séparation entre l'électrode métallique et la solution.
- $\parallel$  symbolise le pont électrolytique (ou pont salin).

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 fém de la pile est :

$$E = E^+ - E^-$$

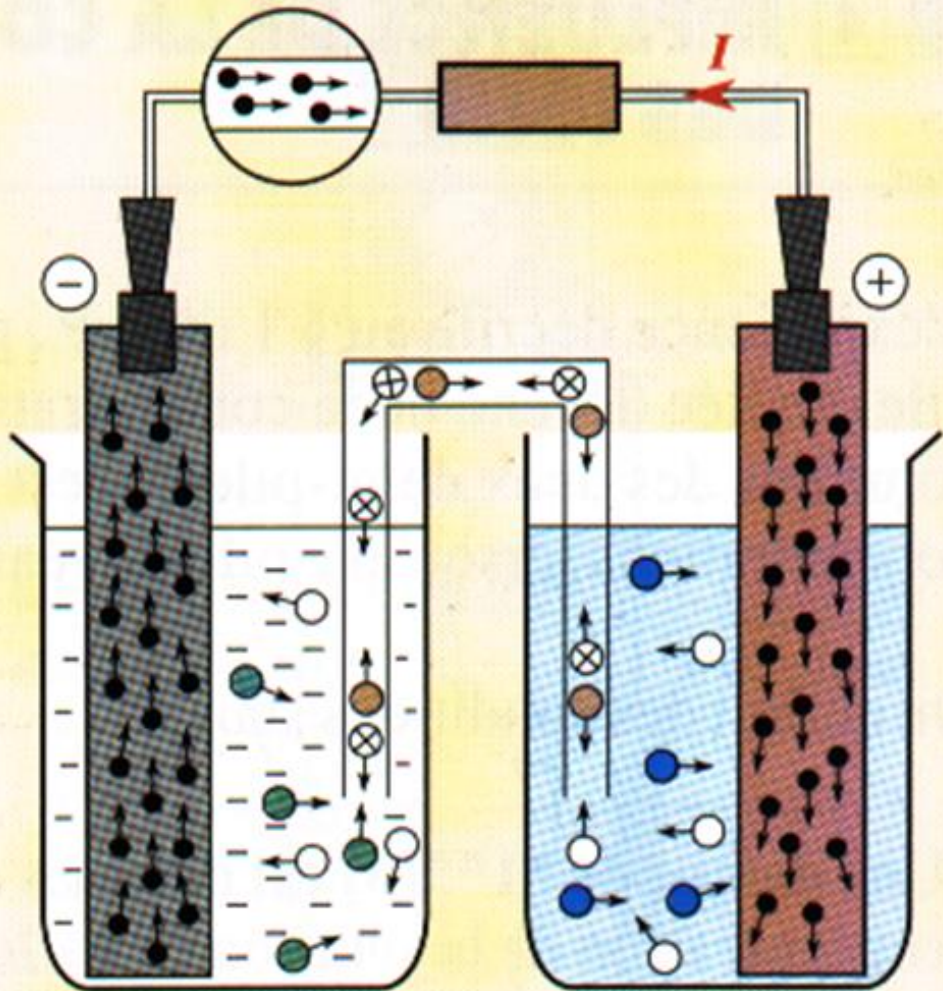
C'est la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite aucun courant. Unité : V.

## 4.2.2 NOM DES ÉLECTRODES

L'électrode où a lieu une **O**xydation est l'**A**node  
(voyelles).

L'électrode où a lieu une **R**éduction est la **C**athode  
(consonnes).

## 4.2.3 CIRCULATION DES CHARGES :



**À l'extérieur de la pile :** Les électrons dans les fils se déplacent de l'électrode négative vers l'électrode positive.

**À l'intérieur de la pile :** les cations se dirigent vers l'électrode positive et les anions vers l'électrode négative pour alimenter les réactions chimiques.

## 4.2.4 LA CAPACITÉ

La capacité,  $Q$ , d'une pile correspond à la charge électrique maximale qu'elle peut fournir lorsqu'elle est déchargée par un courant d'intensité constante  $I$ .

On l'appelle également quantité d'électricité disponible dans la pile.

$$Q = I \cdot \Delta t$$

- Unités :                    C            A            s.
- Autres unités:        A.h            A            h
- Remarque : 1 A.h = 3600 C

La capacité dépend des quantités de réactifs chimiques présents dans la pile.

Elle peut être écrite en fonction de  $n_e$ , la quantité de matière d'électrons maximale qui peut être transférée d'une électrode à l'autre.

$$Q = n_e \cdot \mathcal{F}$$

C

mol

$\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$ , c'est la constante de Faraday.



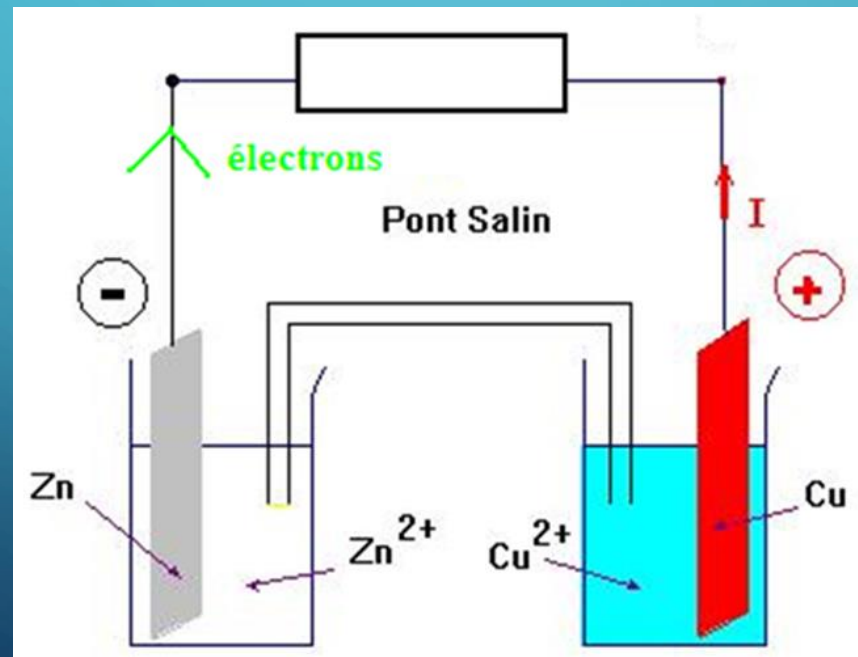
# EXERCICE 6 : PILE DANIELL

1. Indiquer les demi-équations qui ont lieu à chaque électrode.

Borne négative : on **produit** des électrons.

Borne positive : on consomme des électrons.

2. En déduire le nom de chaque électrode.
3. Ecrire l'équation de fonctionnement de la pile.



# CORRECTION DE LA PREMIÈRE PARTIE

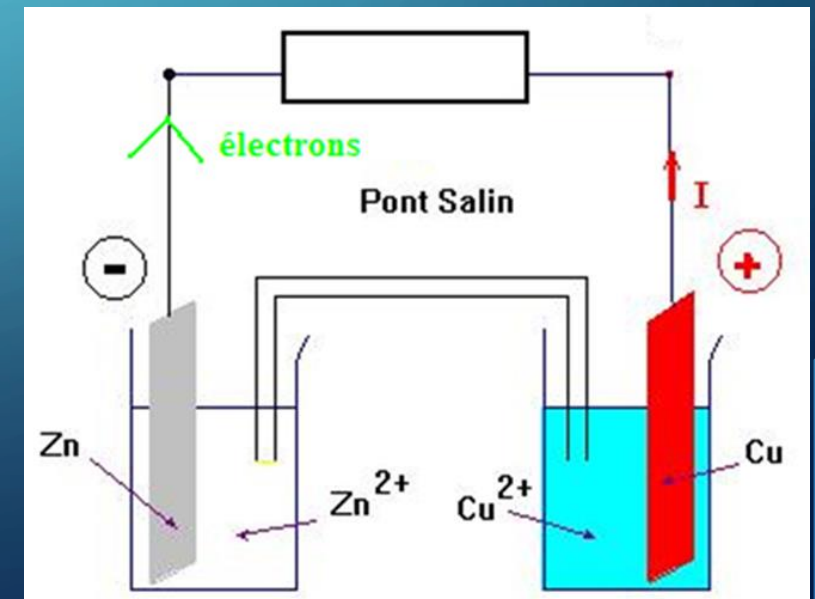
Électrode négative :  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$  (1)

Il s'agit d'une oxydation (perte d'électrons), cette électrode est l'anode.

Électrode positive :  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  (2)

Il s'agit d'une réduction (gain d'électrons), cette électrode est la cathode.

Équation de fonctionnement : (1) + (2)



# EXERCICE : PILE DANIELL SECONDE PARTIE

Les masses des deux électrodes sont  $m_{\text{Cu}} = m_{\text{Zn}} = 20 \text{ g}$ , les concentrations des ions en solutions sont  $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , les volumes des solutions contenues dans les deux béchers sont identiques,  $V = 100 \text{ mL}$ .  $M_{\text{Zn}} = 65 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_{\text{Cu}} = 64 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- Calculer la quantité de matière du réactif limitant.
- Écrire la demi-équation rédox correspondant au réactif limitant et faire son tableau d'avancement.

**Demi-équation rédox et tableau d'avancement :**

- Les électrons sont traités comme les autres réactifs, leur quantité de matière est notée  $n_e$ .
  - Si les électrons sont des réactifs : ajouter « = 0 » à l'expression dans la case EF.
  - Si les électrons sont des produits : ajouter « =  $n_e$  » à l'expression dans la case EF.
- Déterminer,  $n_e$ , la quantité de matière d'électrons échangés lorsque le réactif limitant est complètement consommé.
  - En déduire la capacité de la pile.
  - Combien de temps cette pile peut-elle fonctionner si elle fournit une intensité constante  $I = 10 \text{ mA}$ .

## EXERCICE : PILE DANIELL SECONDE PARTIE

4. D'après l'équation de réaction :  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ , les réactifs sont Zn et  $\text{Cu}^{2+}$ .  $n_{\text{Zn}} = \frac{m}{M} = \frac{20}{65} = 3,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$  et  $n_0 = [\text{Cu}^{2+}] \cdot V = 0,10 \times 0,100 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ . Les coefficients stœchiométriques étant identiques, **l'ion cuivre est le réactif limitant.**

5. Tableau d'avancement :

	$\text{Cu}^{2+}$	$+ 2e$	$\rightarrow \text{Cu}$
EI	$n_0$	$n_e$	$n_1$
EF	$n_0 - x = 0$	$n_e - 2x = 0$	$n_1 + x$

6. D'après le tableau ci-dessus :

$$n_0 = x \text{ et } n_e = 2x$$

$$\text{donc } n_e = 2n_0 = 2 \times 1,0 \cdot 10^{-2} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

## EXERCICE : PILE DANIELL SECONDE PARTIE

7. Détermination de la capacité de la pile.

$$\text{On a } Q = n_e \cdot F = 2,0 \cdot 10^{-2} \times 9,65 \cdot 10^4 = 1,9 \cdot 10^3 \text{ C}$$

8. Durée de fonctionnement.

$$Q = I \cdot \Delta t \quad \text{donc} \quad \Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{1900}{0,010} = 1,9 \cdot 10^5 \text{ s} = 53 \text{ heures.}$$



## 4.3 CONSTANCE D'ÉQUILIBRE D'UNE RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION

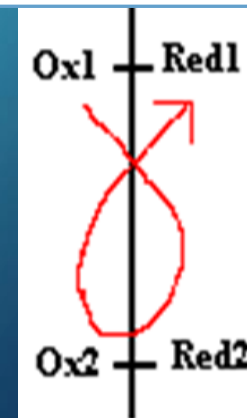
On peut calculer la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction impliquant deux couples rédox de potentiels standards  $E_1^0$  et  $E_2^0$  à l'aide de la relation suivante :

Avec :

- $R = 8.31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .
- $\mathcal{F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$
- $\Delta E^0 = E_1^0 - E_2^0$  ( le couple 1 est celui pour lequel l'oxydant est un réactif)
- $n$  est le nombre total d'électrons échangés au cours de cette réaction (tenir compte des coefficients multiplicateurs).
- $T$  est exprimé en K.

$$K^0 = e^{\frac{n \cdot \mathcal{F} \cdot \Delta E^0}{R \cdot T}}$$

Pour une réaction spontanée

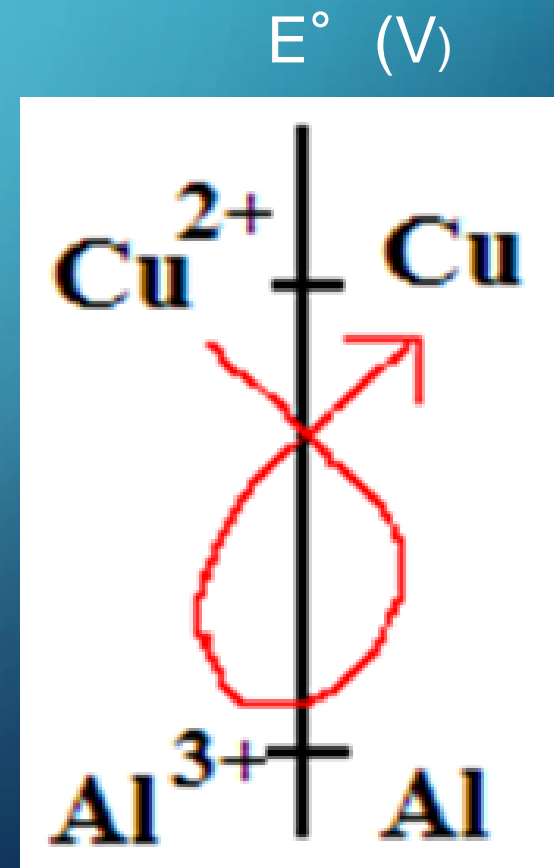


## EXERCICE 7 :

On donne les potentiels standards des deux couples suivants :

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} \text{ et } E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$$

1. Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui a lieu entre les deux couples.
2. Donner le nombre d'électrons échangés,  $n$ , au cours de cette réaction d'oxydoréduction.
3. Calculer la constante d'équilibre associée à cette réaction lorsqu'elle a lieu à  $T = 25^\circ\text{C}$ .



## 5 DESCRIPTIONS DE QUELQUES ÉLECTRODES

### 5.1 MESURE DU PH À L'AIDE D'UNE ÉLECTRODE À HYDROGÈNE

On utilise une électrode à hydrogène qui plonge dans la solution de pH inconnu et une électrode standard à hydrogène qui sert de référence. L'ensemble relié par un pont électrolytique forme une pile.

Pile : - Pt | H<sub>2</sub> | H<sup>+</sup> || ESH +

*Compléter :*

Demi-équation du couple employé dans les deux demi-piles :

Potentiel de l'électrode négative :

$$E^- = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,06}{2} \text{Log} [\text{H}^+]^2$$

Potentiel de l'électrode positive :

$$E^+ = 0 \text{ V}$$

Différence de potentiel :  $E = E^+ - E^- = 0 - (E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,06}{2} \text{Log} [\text{H}^+]^2) = -0,06 \text{Log} [\text{H}^+] = 0,06 \text{ pH}$

Donc  $\text{pH} = \frac{E}{0,06} = 16,7 \times E$

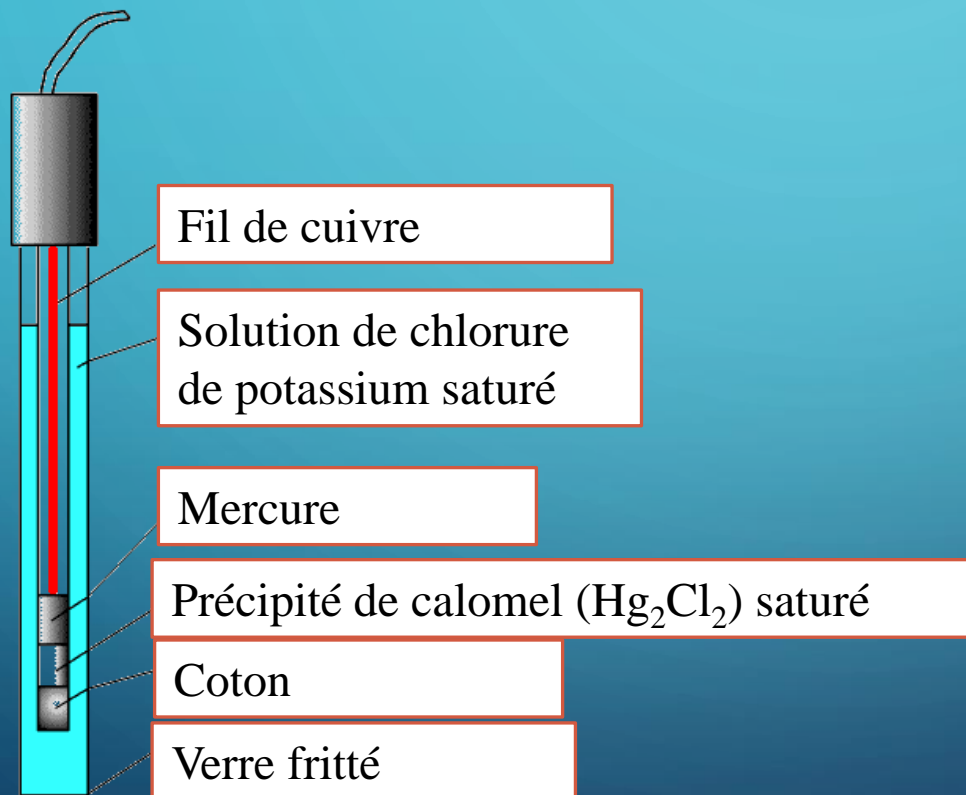
On peut ainsi mesurer le pH car il est proportionnel à la force électromotrice de cette pile.

## 5.2 ÉLECTRODE DE VERRE ET AU CALOMEL SATURÉ

L'ensemble des deux électrodes, qui forme une pile, est appelé électrode combinée, elle est utilisée pour mesurer le pH.

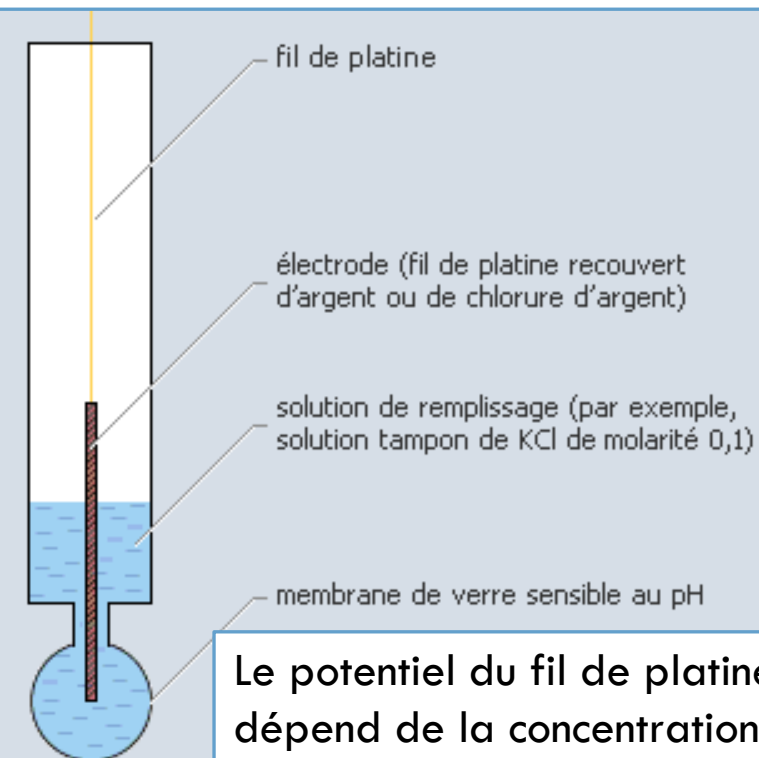
Les deux électrodes sont reliées par un pont électrolytique. L'ensemble forme une pile.

Électrode de référence au calomel saturé



Cette électrode, qui sert de référence, a un potentiel constant, à 25°C, qui vaut 0.245V.

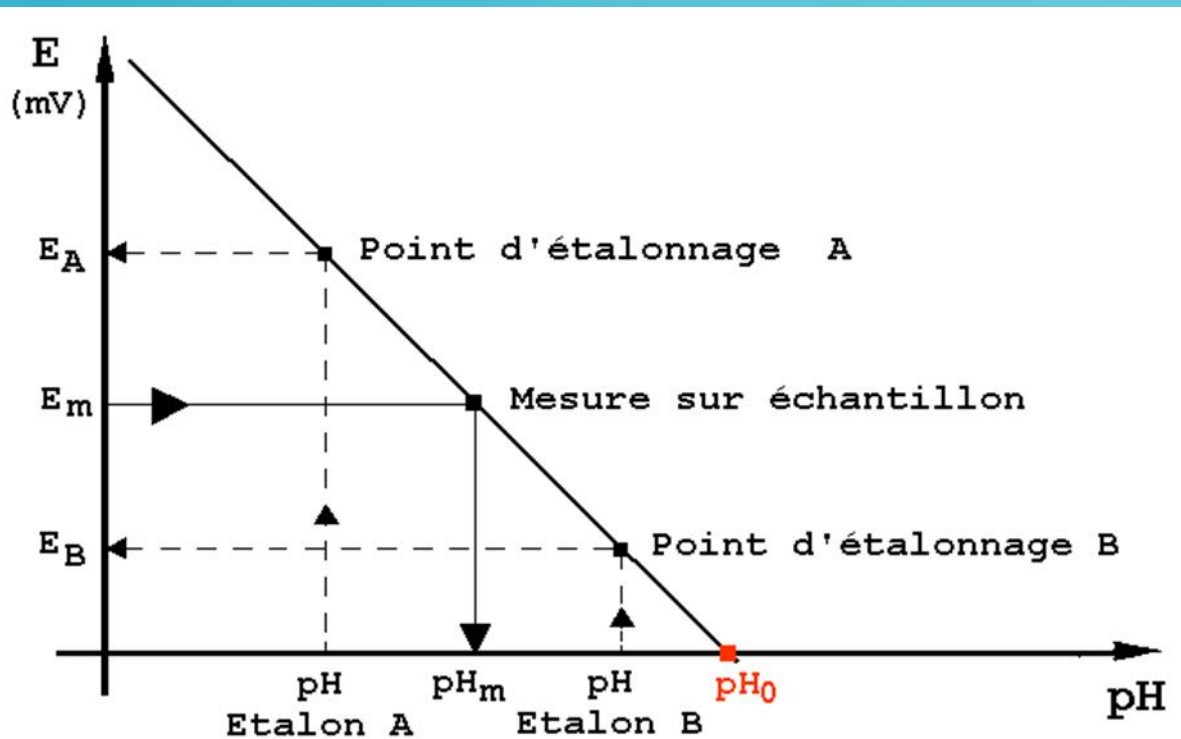
Électrode de mesure : électrode de verre



Le potentiel du fil de platine dépend de la concentration en ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

## Étalonnage de l'électrode pH-métrique :

Afin d'effectuer une mesure juste, la relation  $E=f(\text{pH})$  donnée par l'appareil doit être correcte. L'appareil mesure une tension électrique qu'il convertit en pH puisque, comme pour l'ESH on peut établir une relation directe entre  $E$  et  $\text{pH}$ .



Droite d'étalonnage sur 2 points en pH-métrie

On suppose que la relation  $E=f(\text{pH})$  donnée par le pH-mètre est toujours affine, mais pour des raisons diverses d'origine expérimentale, sa pente ainsi que son ordonnée à l'origine peuvent varier : le pH-mètre est dérégulé.

L'étalonnage à l'aide de deux solutions tampons de  $\text{pH}$  connus consiste à fixer un point puis la pente de la droite, de manière à ce que la relation  $E = f(\text{pH})$  donne des mesures justes.

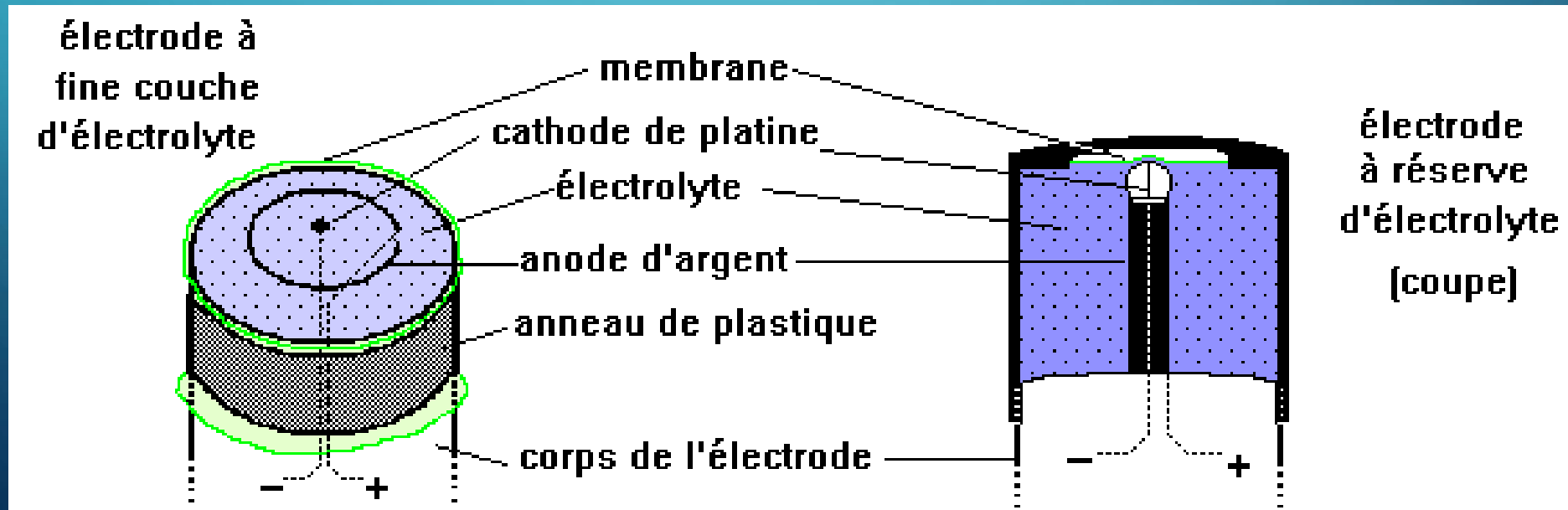


## 5.3 ÉLECTRODE DE CLARK

L'électrode de Clark comporte une cathode en platine et une anode en argent plongeant dans un électrolyte.

L'ensemble électrodes - électrolyte est séparé du milieu étudié par une membrane perméable au dioxygène mais imperméable à l'eau et aux ions.

Une tension de polarisation d'environ 0,7 V est appliquée entre les deux électrodes. On réalise donc une électrolyse.



Le dioxygène diffusant à travers la membrane est réduit en eau ( $O_2 / H_2O$ ) par les électrons libérés à la cathode.

**Le courant** qui s'établit entre les deux électrodes **est proportionnel à la concentration en dioxygène** dans l'électrolyte et donc dans le milieu.

Le très faible courant produit est amplifié et converti en une tension proportionnelle à la concentration en dioxygène.

Toutefois, la concentration de l'électrolyte en dioxygène dépendant non seulement de la concentration du milieu mais aussi de sa vitesse de diffusion à travers la membrane, elle est influencée par les facteurs externes tels que **la température, la pression et la concentration en sels.**

Ceci rend nécessaire une correction des mesures, effectuée automatiquement par certains appareils.



FIN