

Chapitre III : Réactions d'oxydo-réduction

I.1 Définitions

- Oxydant : une espèce chimique capable de capter des électrons on le note par ox
- Réducteur : une espèce chimique capable de céder des électrons, on le note red
- Oxydation : une réaction au cours de laquelle on a une perte d'électron.
- Réduction : une réaction au cours de laquelle on a un gain des électrons.
- Réaction redox : une réaction au cours de laquelle on a un échange d'électrons entre deux

couples redox ox_1/red_1 et ox_2/red_2

I. 2 Le nombre d'oxydation n.o

I.2.1 Définitions

La charge formelle qu'elle apparaît sur un constituant comme si l'entité est formée par des ions, on le note n.o. Par conséquent :

- Le n.o d'un élément simple est nul.

$n.o (Na)=0$; $n.o (Fe)=0$.

- Le n.o d'un ion est égal à sa charge.

$n.o (Fe^{2+}) = +II$; $n.o (Cl^-) = -I$; $n.o (Cr_2O_7^{2-}) = -II$;

- Le n.o d'une molécule est nul.

$n.o (CH_4) = 0$; $n.o (CH_3COOH) = 0$;

- Le n.o de l'oxygène dans les composés oxygénés est égale à (-II) sauf dans

I.2.2 L'oxydoréduction et le n.o :

Définition :

- Un oxydant est une entité dont le n.o peut diminuer.
- Un réducteur est une entité dont le n.o peut augmenter.
- Une oxydation correspond à une augmentation du n.o.
- Une réduction correspond à une diminution du n.o.

I.3 Équilibrage d'une équation redox :

Pour cela :

- Bilan redox : calcul du n.o et déduire le nombre des électrons échangés.
- Bilan de charge (N.E) : utiliser H^+ en milieu acide et OH^- en milieu basique.
- Bilan de matière: conservation de H et O par addition de H_2O

I.4. Couples redox de l'eau

L'eau solvant en solution aqueuse possède des propriétés acido-basique ainsi des propriétés

oxydo-réductrices : Il présente deux couples redox :

- H^+/H_2 en milieu acide ou H_2O/H_2 en milieu basique en effet :
 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ en milieu acide
 $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ en milieu basique
- O_2/H_2O en milieu acide ou O_2/OH^- en milieu basique en effet :
 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ en milieu acide
 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ en milieu basique

II . Piles électrochimiques

II.1 Définitions

- Une pile électrochimique est une source de puissance capable de fournir l'énergie au circuit extérieur.
- Une pile est constituée de deux cellules distinctes ou demi piles dont la communication est assurée par un pont ionique (dit aussi pont salin constitué d'un sel: KNO_3 ; NH_4OH).
- Une demi pile est constituée d'un oxydant et son réducteur (même élément chimique).
- On appelle électrode un conducteur assurant la jonction entre la cellule (demi pile) et le circuit extérieur (lame de cuivre , zinc , fer ,platine, graphite,.....).
- Une électrode siège d'une oxydation est dite anode.
- Une électrode siège d'une réduction est dite cathode.

II.2. Étude expérimentale d'une pile : la pile Daniell

Observation expérimentale

Réalisons le montage suivant et observons

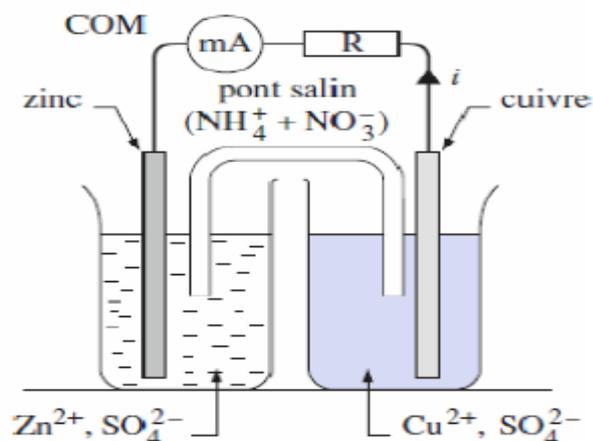


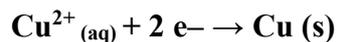
Fig.2. Dispositif d'étude de la pile Daniell

- Lors de la fermeture du circuit nous constatons qu'un courant circule de la plaque de cuivre vers la plaque de zinc;
- Au bout d'un temps suffisamment long, nous constatons un dépôt de cuivre sur la plaque de cuivre alors que l'épaisseur de la plaque de zinc a diminué.
- La réaction libérant des électrons que l'on peut envisager au niveau de la plaque de zinc est l'oxydation du zinc métallique selon :



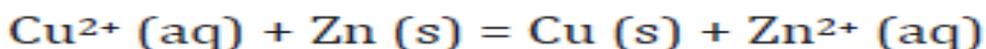
Que deviennent les électrons qui arrivent dans la plaque de cuivre ?

Les électrons, n'existant pas en solution aqueuse et ne pouvant pas s'accumuler dans la plaque, sont consommés à l'interface métal-solution par la réduction des ions cuivre (II) en cuivre métallique :



Il y a donc eu transfert d'électrons entre le zinc métallique et les ions cuivre (II) de façon indirecte par l'intermédiaire du circuit extérieur.

Le bilan de ce transfert peut s'établir en prenant en compte simultanément les réactions d'oxydation et de réduction :



L'évolution spontanée de ce système se fait dans le sens direct de l'équation ci-dessus.

Le dispositif étudié est un générateur électrique appelé pile électrochimique. Cette pile résulte de l'association par un pont salin des deux demi-piles formées à partir des couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn .

La plaque de zinc siège d'une oxydation est appelée anode (-), celle de cuivre où s'effectue une réduction est la cathode (+).

La tension mesurée aux bornes de la pile avec un voltmètre électronique est sa force électromotrice (f.é.m) ; sa valeur et son signe seront retrouvés à l'aide de la relation de Nernst.

On symbolise la pile par : $-\text{Zn}|\text{Zn}^{2+} \text{ ..} // \text{ . Cu}^{2+}|\text{Cu} \text{ +}$

II. 3 Potentiel de l'électrode

Puisque ΔE représente la différence de potentiel entre les deux électrodes, alors on définit le potentiel de l'électrode qu'on le note E qui représente le potentiel de l'électrode par rapport à la solution.

II.4. Relation entre la force électromotrice d'une pile et l'enthalpie libre ΔG_r de réaction

Reprenons l'exemple de la pile Danielle. Le fonctionnement de la pile est supposé isotherme, isobare et réversible; cette dernière condition suppose que la pile débite un courant très faible.

$$\Delta G_r = -n.F.E$$

et dans les conditions standard : $\Delta G_r^\circ = -n.F.E^\circ$

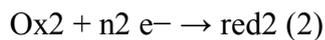
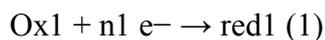
Comme : $\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$, il devient : $E = E^\circ - (RT/nF) \ln Q$

Avec $Q = a(\text{Ox})/a(\text{Red})$

II.5. Formule de NERST du potentiel d'électrode

II.5.1 Cas général

Soient deux couples rédox Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2



L'équation de la réaction dont la pile est le siège est la combinaison linéaire :



On pose $n_1.n_2 = D$: introduisons les coefficients stoechiométriques v_1 et v_2 tels que $v_2 = n_1/D$ et $v_1 = n_2/D$

L'équation de réaction s'écrit alors $v_2(1) - v_1(2) : v_2 \text{Ox}_2 + v_1 \text{red}_1 \rightarrow v_1 \text{red}_2 + v_2 \text{Ox}_1$

Les relations à retenir sont :

$$\Delta G_{ri} = -n_i F E_i$$

et la formule de nernst : $E_i = E_i^\circ + (RT/n_i F) \ln a(\text{ox})/a(\text{red})$

II.6 .Paramètre influençant le potentiel d'électrode

II.6.1 Influence du pH sur le potentiel d'électrode

Certaines réactions d'oxydoréduction font intervenir des protons H^+ . Ainsi la concentration en ions H^+ apparait dans l'expression du potentiel d'électrode et ce dernier peut donc s'exprimer en fonction du pH.



$$E_i = E_i^\circ + (0,06/n) \log [\text{ox}]^a . [\text{H}_3\text{O}^+]^y / [\text{red}]^b$$

$$\text{On a } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{Donc } E_i = E_i^\circ + (0,06/n) \log [\text{ox}]^a / [\text{red}]^b - (0,06/n) \text{pH}$$