

Oxydo-réduction

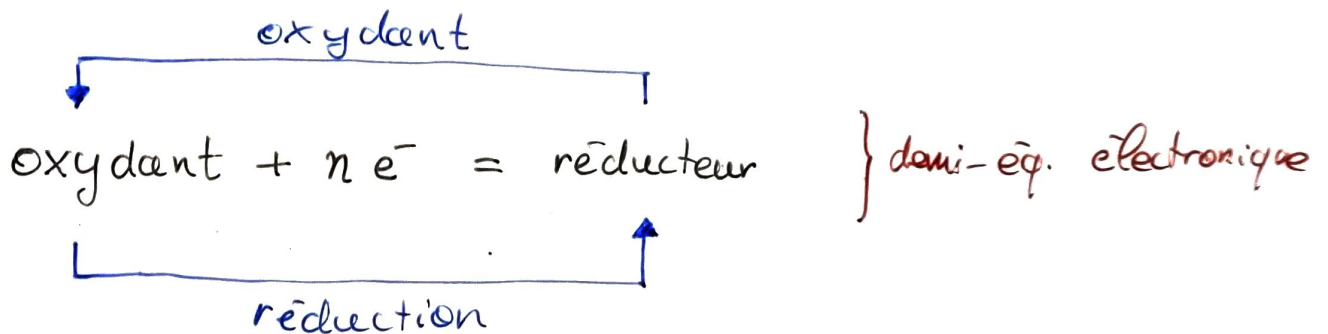
Une réaction qui consiste en un échange d' e^-

I Généralités

A Définitions

def

- oxydant: capable de capter un électron
- réducteur: capable de céder un électron



def Couple redox

Couple oxydant/réducteur

ex à connaître

- thiosulfate $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$
- permanganate MnO_4^- / Mn^{2+}
- dichromate $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$
- hypochlorite ClO^- / Cl
- peroxyde d'hydrogène H_2O_2 / H_2O
"eau oxygénée"

meth savoir si une espèce est un $\begin{cases} \text{ox} \\ \text{red} \end{cases}$.

- écrire la demi-équation électronique

ou

- utiliser le nombre d'oxydation

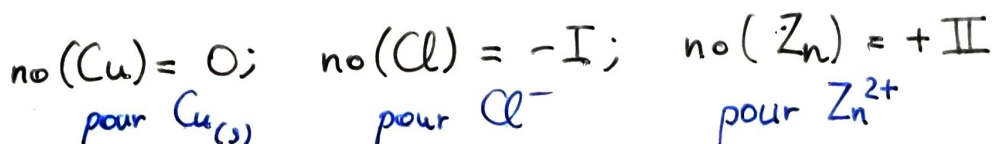
2 Nombre d'oxydation

def nombre d'oxydation

Caractérise l'état d'oxydation d'un élt chimique dans une espèce.

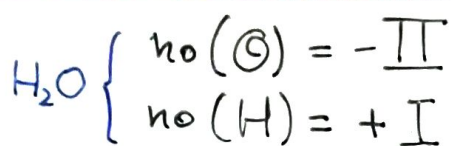
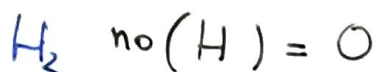
- Dans une espèce constituée d'un seul atome, le no de l'élt est le nombre algébrique de charges

ex

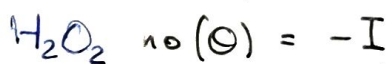
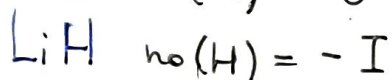
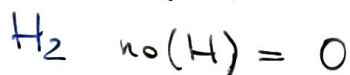


- Dans une espèce polyatomique, on attribue le doublet au plus électronégatif.

ex



exceptions



- Dans un édifice polyatomique, la somme des no est égale au nb atg de charges

ex

$$\text{no}(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{no}(\text{H}) + \text{no}(\text{O}) = 2 \times (+\text{I}) + (-\text{II}) = 0$$

$$\text{no}(\text{SO}_4^{2-}) = \text{no}(\text{S}) + 4 \text{no}(\text{O}) = 0 + 4 \times (-\text{II}) = +\text{VI}$$

$$\text{no}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 \text{no}(\text{S}) + 3 \text{no}(\text{O}) = 2 \times 0 + 3 \times (-\text{II}) = -\text{VI}$$

$$\Rightarrow \text{no}(\text{S}) = +\text{II}$$

$$\text{no}(\text{Cl}) \text{ dans } \text{HClO}_4: +\text{I} + \text{no}(\text{Cl}) - \text{VIII} = 0$$

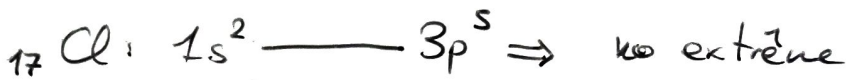
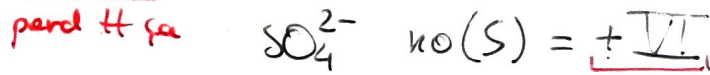
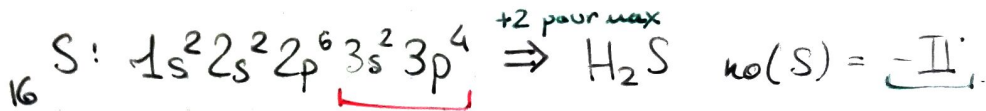
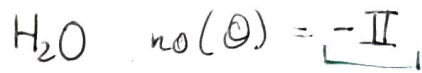
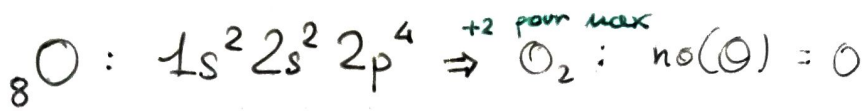
$$\Leftrightarrow \text{no}(\text{Cl}) = +\text{VII}$$

3 no extrêmes & classification périodique

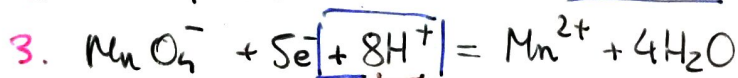
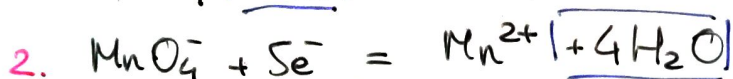
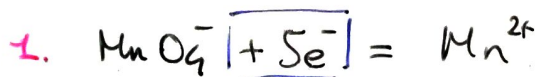
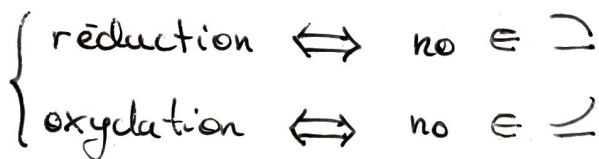
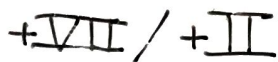
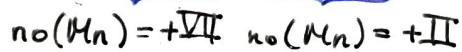
ex

$${}_g\text{F} = 1s^2 2s^2 2p^5 \Rightarrow \text{F}_2 = 2 \text{no}(\text{F}) = 0$$

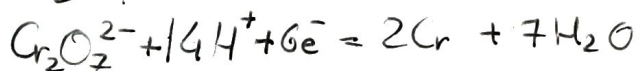
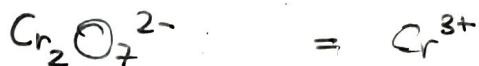
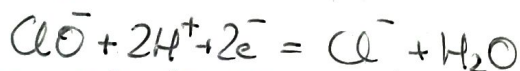
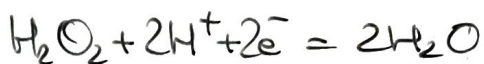
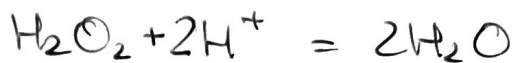
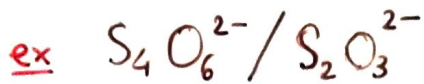
$$\text{HF} = \text{no}(\text{F}) = -\text{I}$$



4 $\frac{1}{2}$ équation & équation



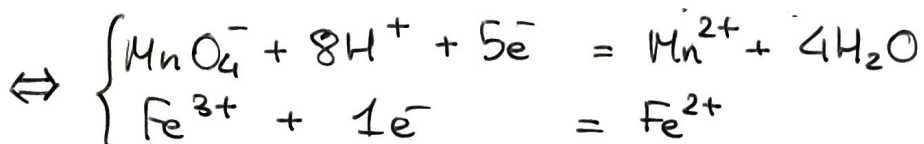
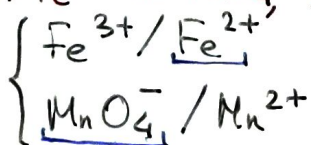
abbrev. pour H_3O^+

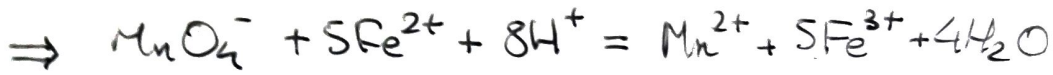
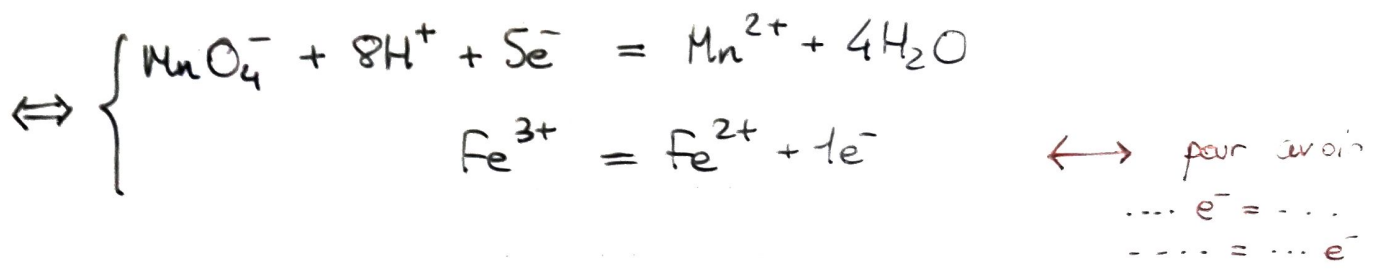


def réaction redox

Réaction entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre

ex en Fe^{2+} et MnO_4^- , sachant que





5 Couples redox de l'eau

def amphotère redox

À la fois :

- un oxydant: $(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ ie $\underline{\underline{\text{H}^+/\text{H}_2}}$ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$
- un réducteur: $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$

III Piles électrochimiques

2 Pile Daniell

[poly: schéma pile Daniell]

II-Piles électrochimiques

1) La pile Daniell (Ang 19èmes)

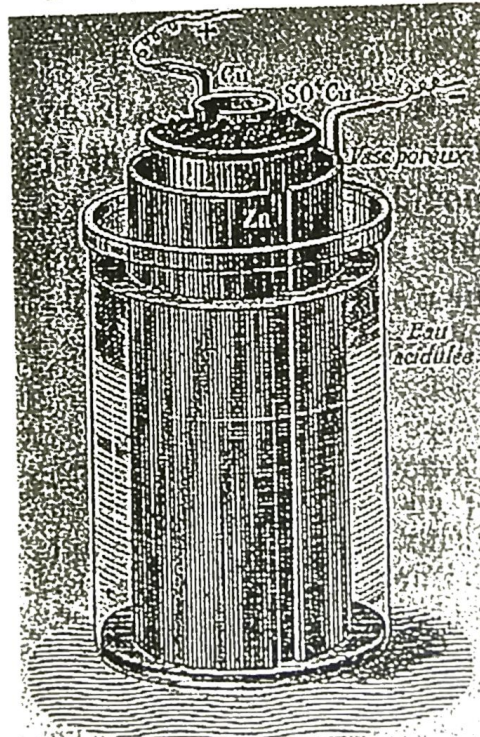
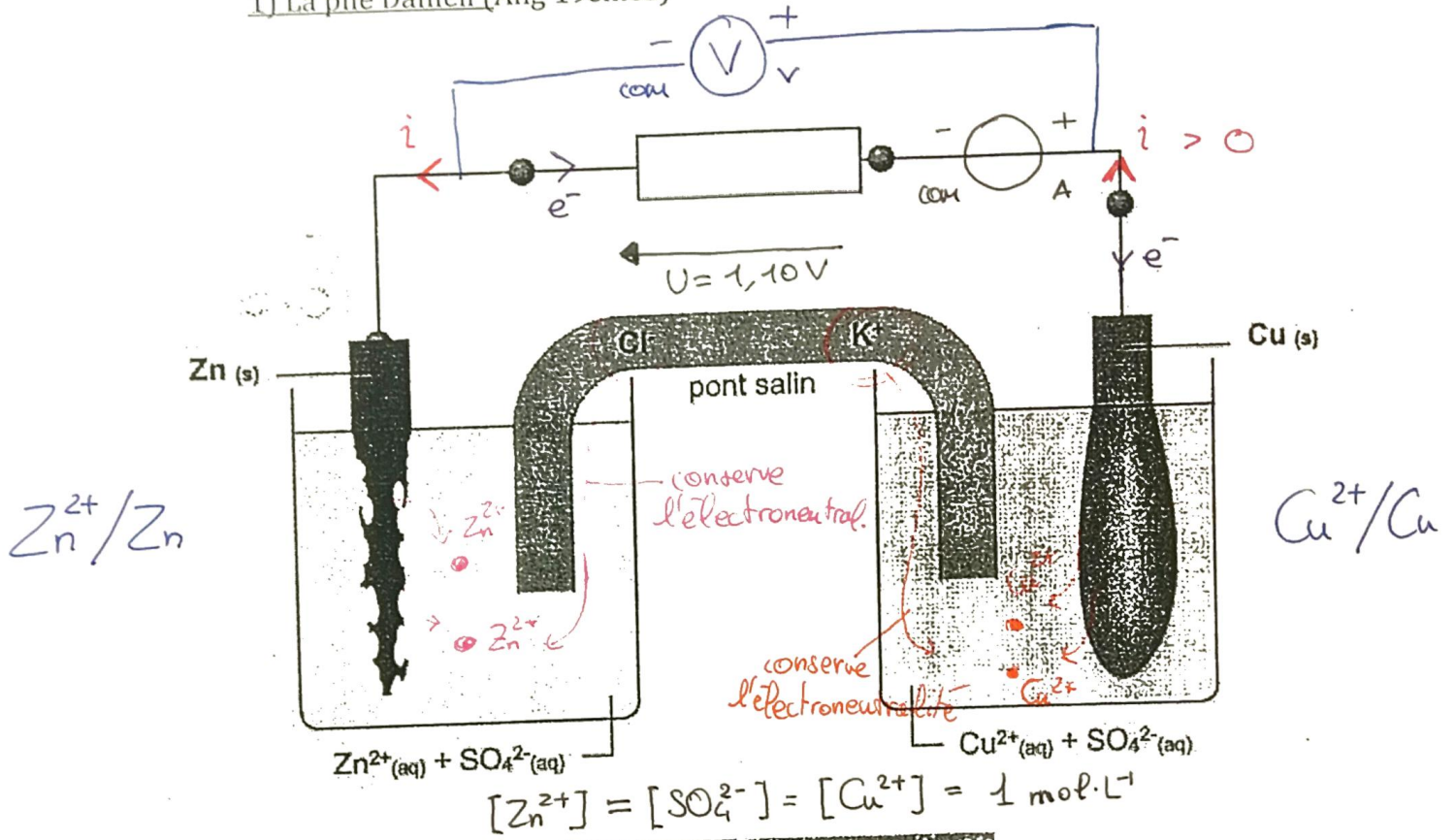
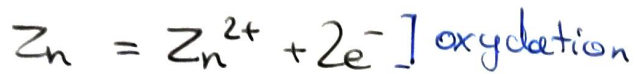


Fig. 284. — Élément Daniell.

interprétations

- $\exists i > 0 \Rightarrow$ déplacement d'électrons
- Zn diminue $\Rightarrow \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Cu augmente $\Rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ création d'un courant

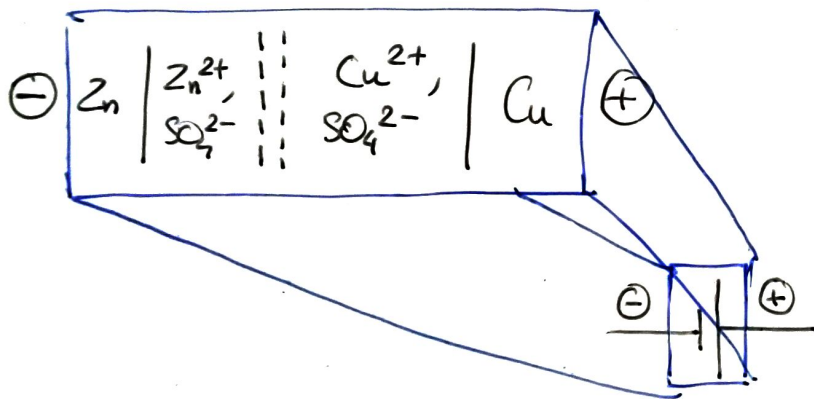
le pont salin assure l'électroneutralité



Cette pile est constituée de 2 $\frac{1}{2}$ piles:

- à droite: $\frac{1}{2}$ pile siège d'une réduction $\xrightarrow{\quad}$ cathode
- à gauche: $\frac{1}{2}$ pile siège d'une oxydation $\xrightarrow{\quad}$ anode

notn pile (en chimie)



def charge électrique transférée

$$Q = \underbrace{I}_{\substack{\text{C} \\ \text{A} \cdot \text{s}}} \cdot \underbrace{\Delta t}_{\substack{\text{A} \\ \text{s}}} = |-e| \cdot N = |-e| \cdot n \cdot N_A$$

(mA·h, A·h, ...)

def le Faraday.

$$F := N_A \cdot e$$
$$= 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}$$

$$\Leftrightarrow 1F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

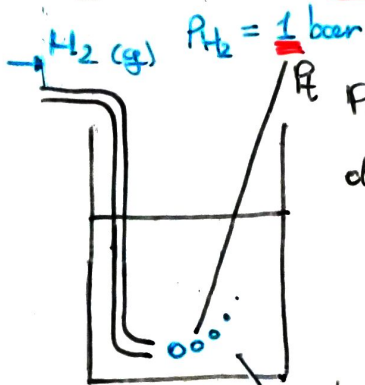
$$\Rightarrow Q = I \Delta t = n \cdot F$$

fem de la pile

$$e = V_{\oplus} - V_{\ominus}$$

On n'a accès qu'à une différence de potentiel, d'où la nécessité d'une référence:

2 Électrode Standard à Hydrogène (ESH)



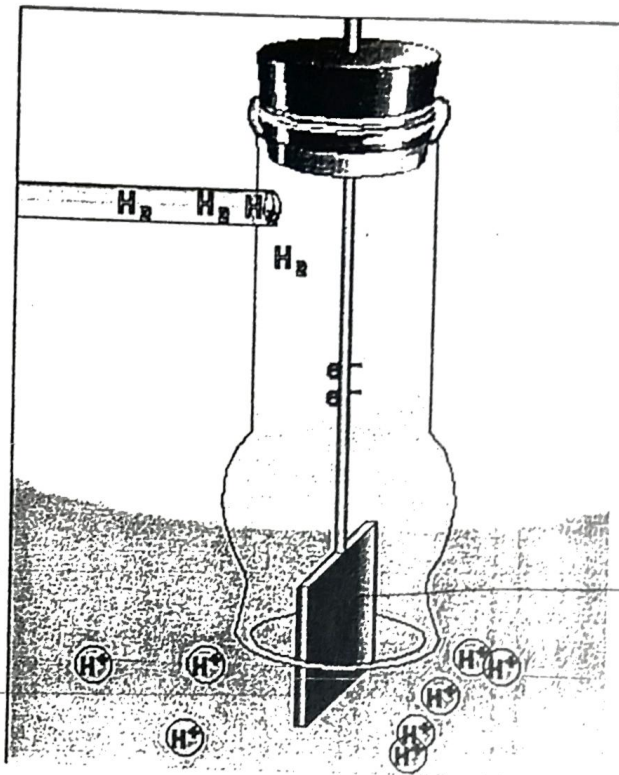
Par convention, le potentiel $\left\{ \begin{array}{l} \text{rédox} \\ \text{d'électrode} \\ \text{d'oxydo-réduction} \end{array} \right.$ standard de l'ESH est:

$$E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,000 \text{ V}$$

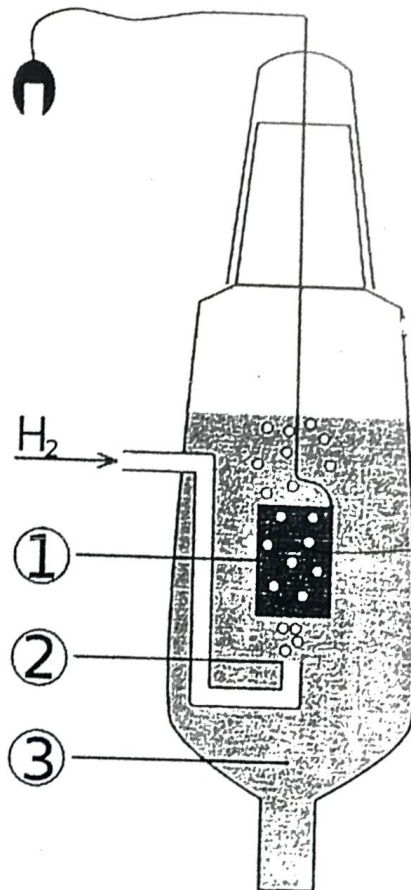
$$\text{H}^+ / \text{pH} = 0 \Leftrightarrow -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 0$$
$$\Leftrightarrow [\text{H}^+] = \underline{\underline{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}}$$

[poly: ESH]

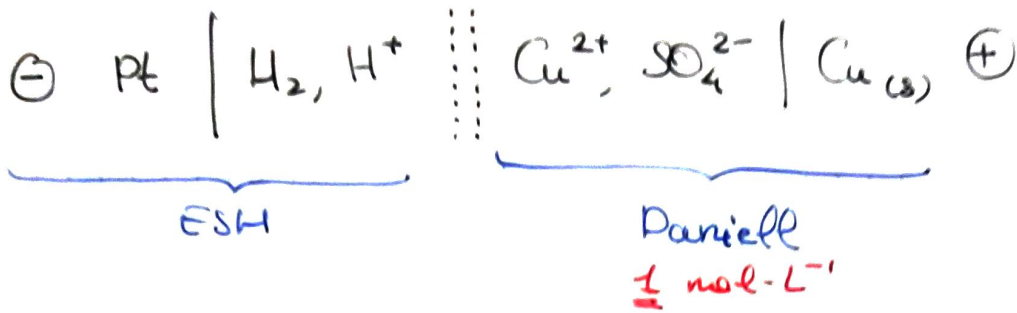
2) L'ESH:



electrode
de platine



electrode
de platine

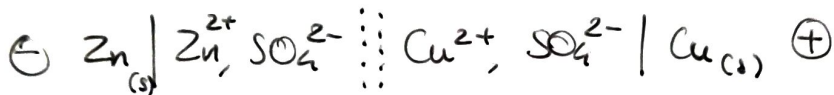


$$\Rightarrow e = 0,34 \text{ V}$$

$$= V_{\oplus} - V_{\ominus}$$

$$= E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \cancel{E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2)}$$

$$\Rightarrow \underline{E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34 \text{ V}$$



$$\Rightarrow e = 1,10$$

$$= V_{\oplus} - V_{\ominus}$$

$$= E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$\Rightarrow E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,34 - 1,10 = -0,76 \text{ V}$$

CONSÉQUENCE

On peut classer les couples redox en fonction de leur potentiel redox standard E°

	E°	
<u>ox</u>	↑	<u>red</u>
Cu^{2+}		Cu 0,34 V
H^+		H_2 0,00 V
Zn^{2+}		Zn -0,76 V

On trouve ces valeurs dans des tables

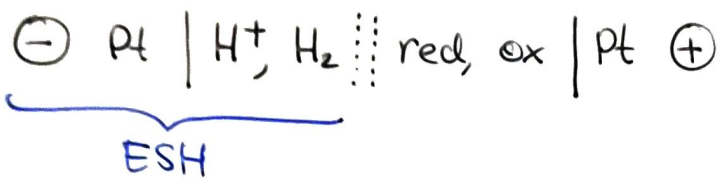
III Formule de Nerst

1 Définition

def

Soit le couple ox/red: $\alpha \text{ ox} + n e^- = \beta \text{ red}$

Si on constitue la pile



la fem se écrit $e = V_{\oplus} - V_{\ominus} = E(\text{ox/red}) - E^{\circ}(\text{ESH})$

avec: $E(\text{ox/red}) = E^{\circ}(\text{ox/red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^{\alpha}(\text{ox})}{a^{\beta}(\text{red})}$

avec:

$$\begin{cases} R = 8,314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K} \\ T \text{ en K} \\ F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

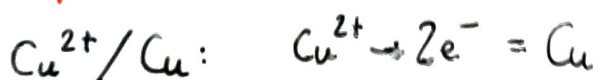
$$= E^{\circ}(\text{ox/red}) + \frac{RT \ln 10}{nF} \log \frac{a^{\alpha}(\text{ox})}{a^{\beta}(\text{red})}$$

$$T = 25^{\circ}\text{C}$$

$$\Rightarrow \frac{RT \ln 10}{F} = 0,060$$

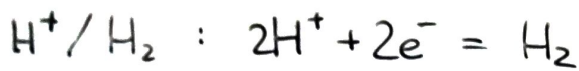
$$\Rightarrow E(\text{ox/red}) \underset{\text{à } 25^{\circ}\text{C}}{=} E^{\circ}(\text{ox/red}) + \frac{0,06}{n} \log \frac{a^{\alpha}(\text{ox})}{a^{\beta}(\text{red})}$$

2 Exemples



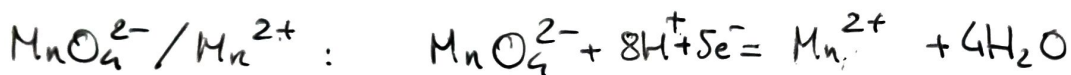
$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ} \right)$$

$$= E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$



$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = \frac{E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)}{0,00\text{V}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{\frac{[\text{H}^+]^2}{c^{\circ 2}}}{\frac{P_{\text{H}_2}}{p^\circ}}$$

$$\begin{cases} [\text{H}^+] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar} \end{cases} \Rightarrow E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$$

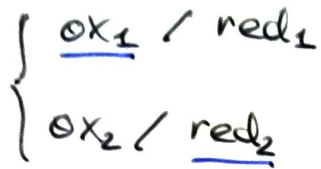


$$E(\text{MnO}_4^{2-}/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{---}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}] \cdot a(\text{H}_2\text{O})^4} \right)$$

$$\begin{cases} [\text{H}^+] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ a(\text{H}_2\text{O}) = 1 \end{cases} \Rightarrow E(\text{MnO}_4^{2-}/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{---})$$

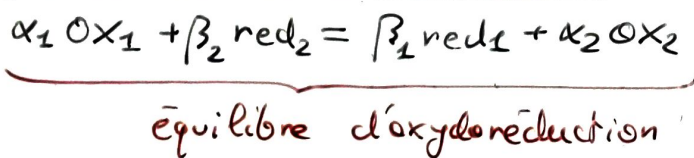
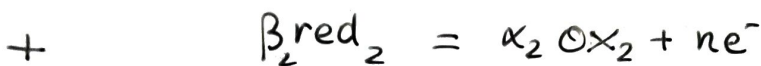
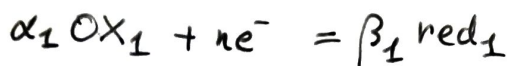
IV Prédiction d'une réaction redox

1 Constante d'équilibre $K^{\circ}(T)$



On fait réagir $\text{ox}_1 / \text{red}_2$

On écrit les $\frac{1}{2}$ équations, ramenées au même nombre d' e^-



Le quotient réactionnel à l'équilibre

$$\begin{aligned} Q_{\text{eq}} = K^{\circ}(T) &= \prod_k a_{\text{eq}}(A_k)^{\nu_k} \\ &= \frac{a_{\text{eq}}(\text{red}_1)^{\beta_1} a_{\text{eq}}(\text{ox}_2)^{\alpha_2}}{a_{\text{eq}}(\text{ox}_1)^{\alpha_1} a_{\text{eq}}(\text{red}_2)^{\beta_2}} \end{aligned}$$

$$\begin{cases} E_{1\text{eq}} = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{eq}}(\text{ox}_1)^{\alpha_1}}{a_{\text{eq}}(\text{red}_1)^{\beta_1}} \\ E_{2\text{eq}} = E_2^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{eq}}(\text{ox}_2)^{\alpha_2}}{a_{\text{eq}}(\text{red}_2)^{\beta_2}} \end{cases}$$

Si on avait constitué la pile avec les deux $\frac{1}{2}$ piles,
à l'équilibre:

il n'y a plus d'e transférées

\Leftrightarrow réaction finie

\Leftrightarrow pile MORTÉ

$$\Leftrightarrow e = E_1 e_q - E_2 e_q = 0$$

$$\Leftrightarrow \boxed{E_1 e_q = E_2 e_q}$$

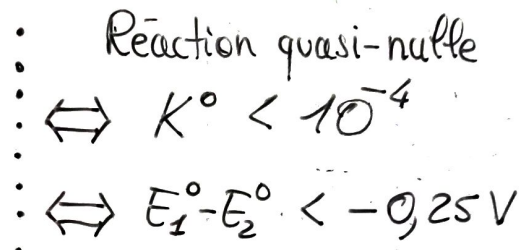
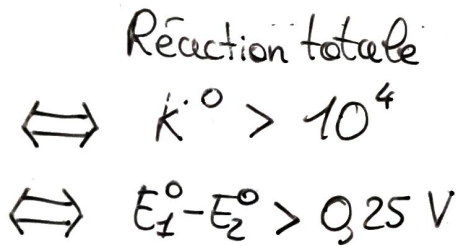
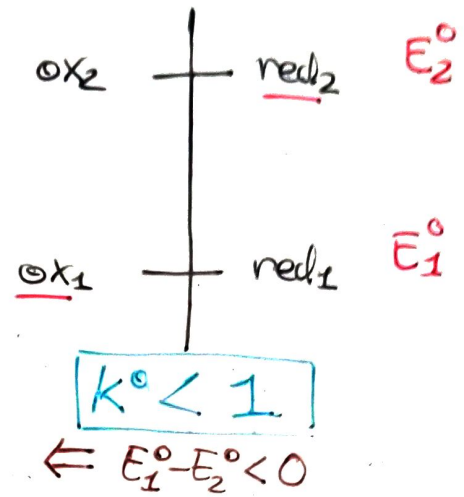
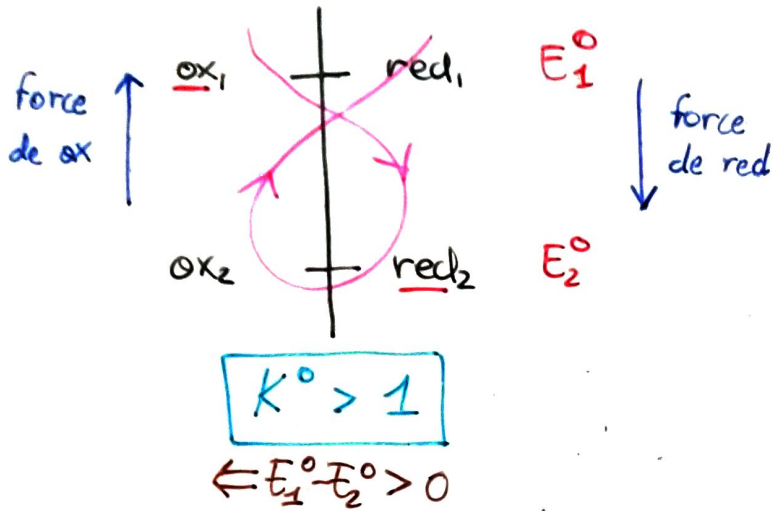
$$E_1^0 + \left(\frac{0,06}{n} \log \frac{a_{e_q}(\text{ox}_1)^{\alpha_1}}{a_{e_q}(\text{red}_1)^{\beta_1}} \right) = E_2^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{e_q}(\text{ox}_2)^{\alpha_2}}{a_{e_q}(\text{red}_2)^{\beta_2}}$$

$$\Leftrightarrow E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,06}{n} \log (K^0)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\log K^0 = \frac{n}{0,06} (E_1^0(\exists \text{ox}) - E_2^0(\exists \text{red}))}$$

$$\Leftrightarrow K^0 = 10^{\frac{n}{0,06} (E_1^0(\exists \text{ox}) - E_2^0(\exists \text{red}))}$$

2 configurations: on souligne toujours les espèces mises en présence



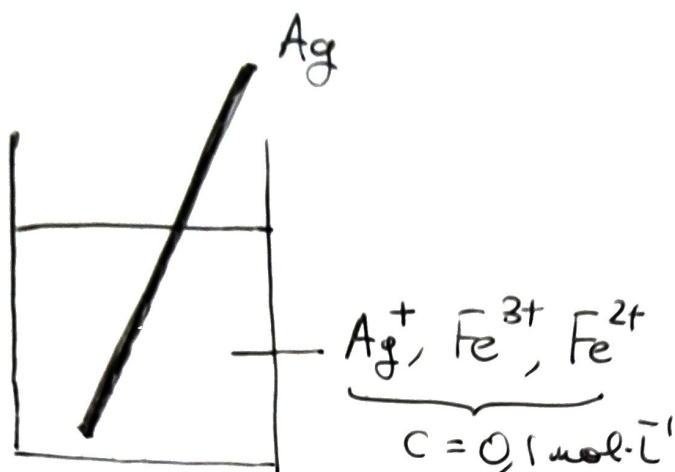
La réaction thermodynamiquement favorisée (avec K^0 la plus grande) est celle qui a lieu entre :

- l'oxydant le plus fort (ox_1), et \ddagger
- le réducteur le plus fort (red_2) \ddagger

On dit que c'est celle qui suit la règle du δ

3 Sens d'évolution (si @t=0, $\Gamma_{réactifs}$ & $\Gamma_{produits}$)

ex



$$E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

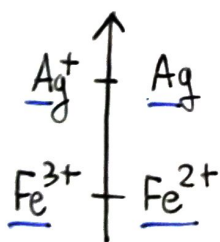
elle peut évoluer dans les 2 sens
(car 2 ox, 2 red.)

On choisit un sens quelconque.

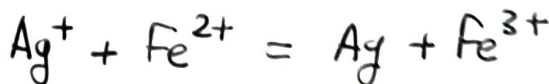
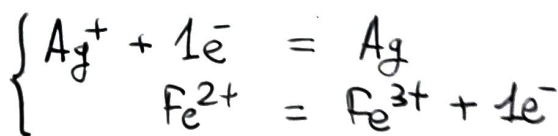
- On calcule Q_{EI} et on le compare à K°

-ou-

- On imagine une pile hypothétique pour laquelle on calcule le potentiel initial de chaque électrode, cela nous donnera la cathode et l'anode



Choix arbitraire: γ



Meth 1 Q_{EI} & K^0

$$K^0 = 10^{\frac{1}{0,06}(0,80 - 0,77)}$$

$$= 10^{0,5}$$

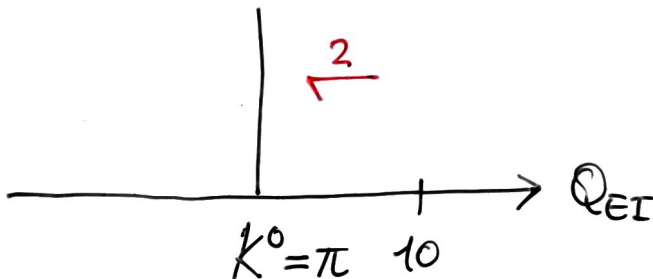
$$= 3 = \pi \text{ oui bon boh}$$

$$Q_{EI} = \frac{a_o(Ag) a_o(Fe^{3+})}{a_o(Ag^+) a_o(Fe^{2+})}$$

$$= \frac{1 \cdot [Fe^{3+}]_i}{[Ag^+]_i [Fe^{2+}]_i}$$

$$= \frac{c}{c^2}$$

$$= 10$$



La réaction évolue dans le sens 2

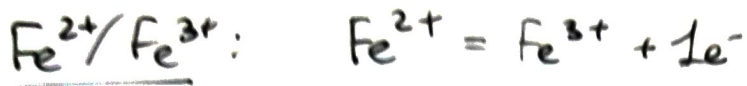
Meth 2 Potentiels



$$E_i(Ag^+/Ag) = E_i^0(Ag^+/Ag) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Ag^+]_i}{\frac{c^0}{1}}$$

$$= 0,80 + 0,06 \cdot \log 0,10$$

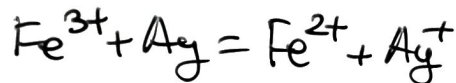
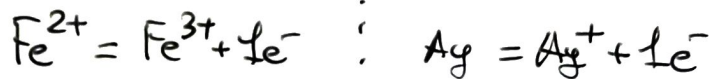
$$= 0,74 \text{ V}$$



$$E_i(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = E^{\circ}(\dots) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_i}{[\text{Fe}^{2+}]_i}$$

$$= 0,77 \text{ V}$$

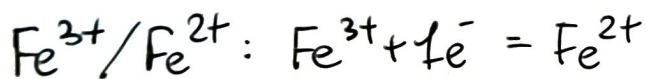
On a $\underbrace{E_i(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})}_{\substack{\text{Cathode} \\ \text{siège d'une réduct}^{\circ}}} > \underbrace{E_i(\text{Ag}^+/\text{Ag})}_{\substack{\text{Anode} \\ \text{siège d'une oxydat}^{\circ}}}$



On retrouve le même sens qu'avec **Meth.!**

V Domaine de prédominance

1 Exemple



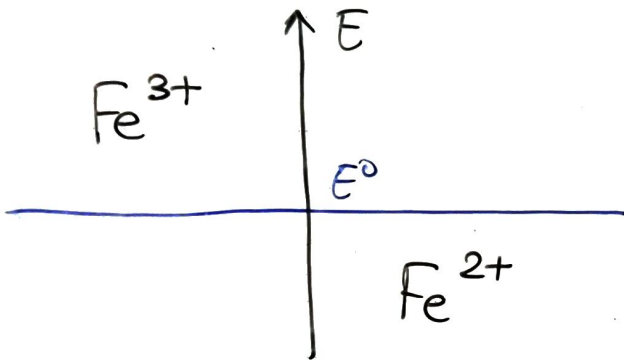
$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

def Fe^{3+} prédomine sur Fe^{2+}

$$[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$$

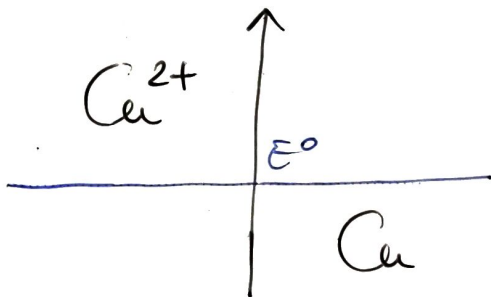
Fe^{3+} prédomine sur Fe^{2+} donc $E > E^0$

graph diagramme de prédominance



remq pour les couples avec des solides

$$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu} \quad E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$



“diagramme
d'existence”

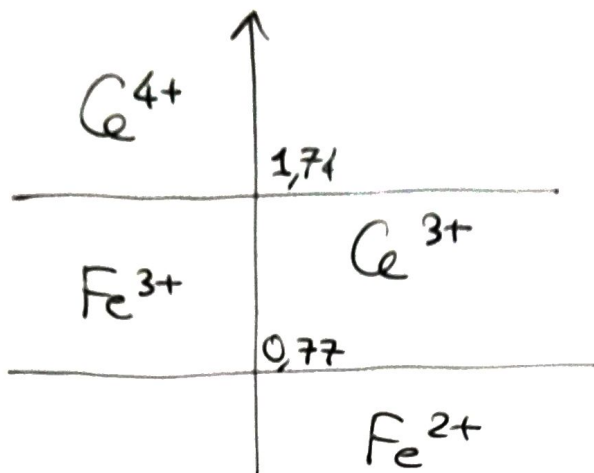
2 Application

On met en présence Ce^{4+} et Fe^{2+}

$$\text{On donne } \begin{cases} E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,47 \text{ V} \\ E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} \end{cases}$$

Que se passe-t-il ?

on trace le diagramme de prédominance



Ce^{4+} et Fe^{2+} ont des domaines de prédominance
 disjointes, il ne peuvent donc coexister, ils
 réagissent donc selon $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

$$K^{\circ} = 10^{\frac{1}{0,06}(1,71 - 1,77)}$$

$$= 10^{16} \gggggg 1 \approx \pi \approx \sqrt{2} \approx e$$

remq

Les ions Fe^{3+} et Ce^{3+} peuvent coexister car ils réagissent presque pas.

ils ont un domaine de prédominance commun à intersection non-vide

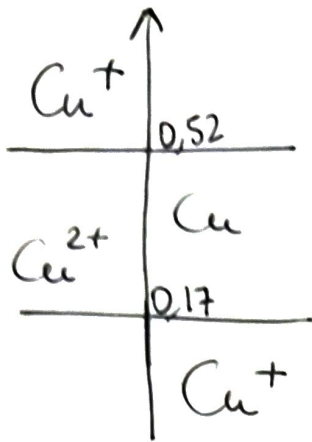
remq

$$K^{\circ} = 10^{-16} \lllll 1$$

3. Cas de la dismutation

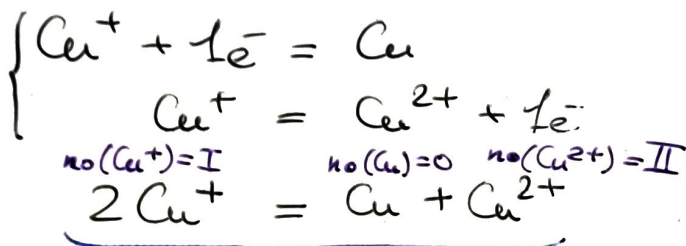
Diagramme de prédominance pour

$$\begin{cases} E_1^{\circ}(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V} \\ E_2^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,17 \text{ V} \end{cases}$$



Cu^+ ne peut avoir deux domaines de prédominance disjoints

\Leftrightarrow il réagit avec lui-même
 \Leftrightarrow il n'est pas stable



réaction de DISMUTATION ...

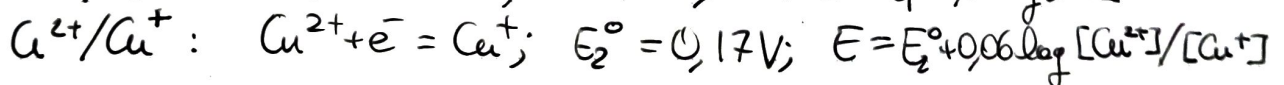
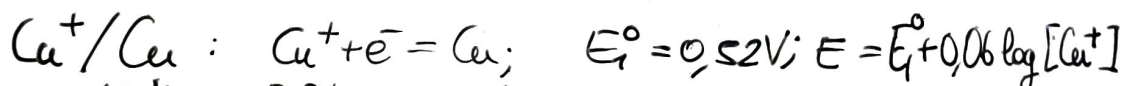



 Média mutation

... de constante K^0_{dismut}

$$10^{\frac{1}{0,06} (E_1^0 - E_2^0)} = 10^{\frac{0,35}{0,06}} \approx 10^6 \gg 1 \quad \text{quasi-totale}$$

On doit considérer Cu^{2+}/Cu , $E^0 = ??$



À l'équilibre on dit qu'il y a unité de potentiel

rap

Si on avait constitué des piles 2 par 2
(3 poss. ici), à l'équilibre \Rightarrow pile morte,
les potentiels sont donc égaux.

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{1eq} = E_{2eq} = E_{eq} \\ E_{1eq} = E_1^{\circ} + 0,06 \log \frac{[Cu^{2+}]_{eq}}{[Cu^+]_{eq}} \\ E_{2eq} = E_2^{\circ} + 0,06 \log \frac{[Cu^{2+}]_{eq}}{[Cu^+]_{eq}} \\ E_{eq} = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]_{eq}}{[Cu^+]_{eq}} \end{array} \right.$$

$$(1) + (2) = 2 \cdot (3)$$

$$E_1^{\circ} + E_2^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[Cu^{2+}]_{eq}}{[Cu^+]_{eq}} \right) = 2E^{\circ} + 2 \cdot \frac{0,06}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]_{eq}}{[Cu^+]_{eq}}$$

$$\Leftrightarrow E_1^{\circ} + E_2^{\circ} = 2E^{\circ}$$

$$\Leftrightarrow E^{\circ} = \frac{E_1^{\circ} + E_2^{\circ}}{2} = 0,345 \text{ V}$$

cf EX SOXRED#4

□

À l'équilibre on dit qu'il y a unité du potentiel

resp

Si on avait constitué des piles 2 par 2
(3 poss. ici), à l'équilibre \Rightarrow pile morte,
les potentiels sont donc égaux

$$\begin{cases} E_{1eq} = E_{2eq} = E_{eq} \\ E_{1eq} = E_1^{\circ} + 0,06 \log [Cu^+]_{eq} \\ E_{2eq} = E_2^{\circ} + 0,06 \log \frac{[Cu^{2+}]_{eq}}{[Cu^+]_{eq}} \\ E_{eq} = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log [Cu^{2+}]_{eq} \end{cases}$$

$$(1) + (2) = 2 \cdot (3)$$

$$E_1^{\circ} + E_2^{\circ} + 0,06 \log \left([Cu^+]_{eq} \frac{[Cu^{2+}]_{eq}}{[Cu^+]_{eq}} \right) = 2E^{\circ} + 2 \cdot \frac{0,06}{2} \log [Cu^{2+}]_{eq}$$

$$\Leftrightarrow E_1^{\circ} + E_2^{\circ} = 2E^{\circ}$$

$$\Leftrightarrow E^{\circ} = \frac{E_1^{\circ} + E_2^{\circ}}{2} = 0,345 \text{ V}$$

cf EX SOXRED#4

□