

OXYDORÉDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE

1 Réaction d'oxydoréduction en solution aqueuse

1.1 Demi-équation redox

Reducteur : espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons

Oxydant : espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons

Demi-équation :



Pour équilibrer la demi-équation :

- équilibrer O avec H_2O
- équilibrer H avec H^+
- équilibrer les e^-

1.2 Réaction d'oxydoréduction

C'est une combinaison linéaire de 2 demi-équations.

2 Nombre d'oxydation

2.1 Définition

Le nombre d'oxydation (no) est déterminé suivant certaines conventions :

- Pour un ion monoatomique : $no_{(elt)} =$ charge de l'ion
- Pour un corps simple : $no_{(elt)} = 0$

En pratique :

- $no_{(O)} = -II$
- $no_{(H)} = I$
- $\sum_{\text{édifice}} no =$ charge de l'édifice

Exceptions :

- Hydrures métalliques $no_{(H)} = -I$
- Peroxydes $no_{(O)} = -I$

2.2 Nombre d'oxydation et oxydant

On a : $no_{(Ox)} > no_{(Red)}$ et $|no_{(Ox)} - no_{(Red)}| =$ nombre d'électrons échangés

2.2.1 Redéfinition

Réducteur : espèce chimique dont le no peut augmenter.

Oxydant : espèce chimique dont le no peut diminuer.

3 Potentiel d'électrode - Formule de Nernst

3.1 Électrode - Potentiel d'électrode

Électrode : association d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique.

Potentiel d'électrode : $V_{(\text{électrode})} = V_{(\text{métal})} - V_{(\text{solution})}$

3.2 Formule de Nernst

$$\beta Red = \alpha Ox + ne^-$$

Potentiel de l'électrode associé au couple :

$$E = E^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$$

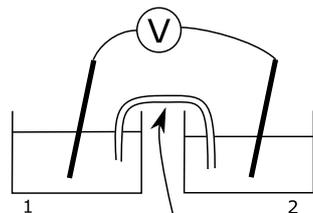
- E^0 : potentiel standard du couple, ne dépend que de T et du couple.
- R : constante des gaz parfaits
- \mathcal{F} : 1 faraday (charge d'une mole de charges élémentaires : $\mathcal{F} = \mathcal{N}_a \times e = 96500C \cdot mol^{-1}$)

On écrira :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$$

4 Piles électrochimiques

4.1 Principes de deux couples redox



$$\begin{aligned} Ox_1 + n_1e^- &= Red_1 \\ Ox_2 + n_2e^- &= Red_2 \\ E_1 &= E_1^0 + \frac{0,06}{n_1} \log \left(\frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} \right) \\ E_2 &= E_2^0 + \frac{0,06}{n_2} \log \left(\frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} \right) \end{aligned}$$

$E_2 > E_1$, on branche une résistance entre les 2 électrodes. Le courant peut circuler et la réaction chimique se produit.



Bilan :

$$n_2Red_1 + n_1Ox_2 = n_1Red_2 + n_2Ox_1$$

Si la pile débite $e = E_2 - E_1$ alors :

Lorsque $e = 0$, l'équilibre chimique a lieu, $E_1 = E_2$ et K est vérifié.

$$\log K = \frac{n_1n_2}{0,06} (E_2^0 - E_1^0) \quad \text{ou} \quad \ln K = \frac{n_1n_2\mathcal{F}}{RT} (E_2^0 - E_1^0)$$

On n'a accès seulement à des différences de potentiel. On fixe alors à 0V le potentiel de l'électrode standard à hydrogène (ESH), associé au couple H^+/H_2 .

$$E_{ESH} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{H^+}}{\sqrt{a_{H_2}}} \right) = 0V \quad \forall T$$

4.2 Détermination de potentiels standard

On construit une pile avec l'électrode standard à hydrogène et l'électrode du couple dont on veut mesurer le potentiel standard. Lorsque $a_{Ox} = a_{Red} = 1$, on aura :

$$E_{mes} - \underbrace{E_{ESH}}_{0V} = E^0$$