

# Equilibre d'oxydoréduction

## I Réaction d'oxydoréduction

*Couple oxydant réducteur*

**Réducteur** : espèce capable de **céder** des électrons

**Oxydant** : espèce capable de **capter** des électrons

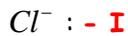
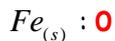
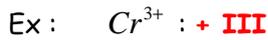
**Réduction** : **Gain d'électron**

**Oxydation** : **perte d'électron**

Ox / red : couple redox

*Nombre d'oxydation (no)*

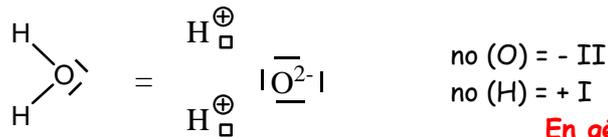
Le no d'une espèce monoatomique est égal à sa charge.



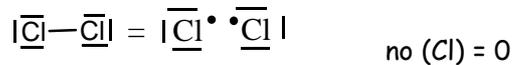
### Espèce poly atomique :

La somme des no de tous les atomes est égale à la charge de l'espèce.

On attribut formellement tous les électrons à l'atome le plus électronégatif



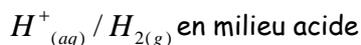
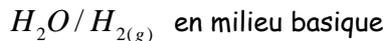
En général, attention au cas particulier  $O_2$ ,  $H_2$ , et  $H_2O_2$



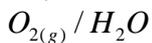
Une réaction redox change les no tandis qu'une réaction de [précipitation / complexation / acido-basique] ne le modifie pas.

Couples de l'eau :

- Réduction de l'eau → Dihydrogène



- Oxydation de l'eau → Dioxygène



*Réaction d'oxydoréduction :*

Equations de la réaction :



Il ne doit pas rester l'électron dans l'équation bilan.

## II Potentiel d'électrode

**O**xydation à l'**A**node et **R**éduction à la **C**athode.

Exemple de la pile Daniell.

*Réaction chimique* : pas d'apparition d'électron

*Réaction électrochimique* : même bilan mais les électrons doivent passer par un circuit pour changer de béccher.

Quantité d'électricité débitée pendant un temps  $\Delta t$  :  $Q = i\Delta t = n(e^-) \times \mathcal{F}$

$n(e^-)$  = nombre d'électrons qui ont parcouru le circuit pendant  $\Delta t$

$\mathcal{F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$  : constante de Faraday

Trois types d'électrodes.

Electrode de référence : électrode dont le potentiel prend une valeur fixe.

*Potentiel d'électrode :*

On ne mesure que des différences de potentiel :

→ Electrode de travail dont on veut mesurer le potentiel  $E_{el}$

→ Electrode de référence de potentiel connu  $E_{ref}$

$$\Delta E = E_{EL} - E_{REF}$$

ESH ou ESC : 2 électrodes de références.

*Potentiel standard :*

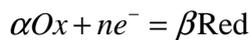
**Potentiel standard d'oxydoréduction : force électromotrice d'une cellule donc l'électrode de gauche est l'ESH et dont les constituants sont dans leur état standard.**

$P^0 = 1 \text{ bar}$  ;  $T^0 = 293 \text{ K}$  ...

Le potentiel standard d'un couple est noté  $E^0_{Ox/red}$  ; dépend de la température (valeur algébrique).

### III Relation de Nernst

Couple Ox/Red



*Formule à retenir :*

$$T = 293 \text{ K} ; R = 8,314 ; F = 96500 \text{ C.mol}^{-1} ; \ln 10 \approx 2,3 \quad \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06 \quad (0,059)$$

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

Mettre toutes les espèces du coté Oxydant et du coté

Réducteur si il y en a plusieurs dans l'équation.

*Exemple : Ecrire le potentiel de Nernst pour :*

$$Fe^{2+} / Fe^{3+} : Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad \text{et} \quad E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$$

**Attention lorsqu'on a des solides / liquides seuls dans leur phase :  $a(X) = 1$  avec un gaz,  $a(X) = P_X/P^0$ .**

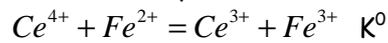
## IV Application à la prévision de réactions redox

### *Equilibre et évolution :*

Equilibre pour  $E_1 = E_2$  sinon, le système évolue | dans un système à l'équilibre, tous les couples redox présents ont le même potentiel.

### *Lien entre constante d'équilibre $K^0$ et potentiel standard $E^0$*

Avec un exemple :



$$E_1 = E_2 \text{ et } K^0 = Q$$

On écrit E en fonction de K.

### *Détermination de potentiel standard*

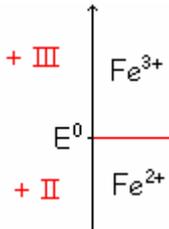
- A partir d'un potentiel standard

On exprime  $E_1$  et  $E_2$  pour trouver  $E_3$  par exemple avec Cu, Cu<sup>+</sup> et Cu<sup>2+</sup>.

- A partir de potentiels standard et de constantes d'équilibres

### *Domaine de prédominances*

Valable seulement dans des cas particuliers



## V Facteurs influençant les réactions d'oxydoréduction

- La concentration des espèces

(Dans la formule de Nernst)

- Le pH

- Couplage avec des réactions [acide base / complexation / précipitation]

Oxydant complexé :  $E_{app}^0$  diminue

Réducteur complexé :  $E_{app}^0$  augmente

## VI Titrage complexométrique

Voir TP