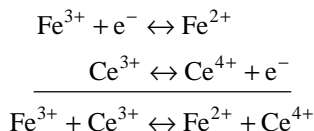


L'oxydo-réduction

I - Les réactions redox. Définitions

Une réaction chimique qui modifie le degré d'oxydation d'un des éléments est une réaction redox. On définit l'oxydant: il capte des électrons pour se réduire, par exemple : $Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$. On a donc un couple redox: *oxydant/réducteur* (Fe^{3+}/Fe^{2+}). Chaque couple redox est représenté par la demi-réaction : Oxydant + $ne^- \leftrightarrow$ Réducteur

- Une réaction redox engage toujours 2 couples redox suivant le schéma : $ox_1 + red_2 \leftrightarrow red_1 + ox_2$; par exemple :



- La dismutation : C'est l'éclatement d'un degré d'oxydation instable en degrés d'oxydation plus stables (l'un plus grand, l'autre plus faible); par exemple: $Mn^{VI}O_4^{2-} \rightarrow Mn^{VII}O_4^- + Mn^{IV}O_2$ ou $2N^{IV}O_2^- \rightarrow N^V O_3^- + N^{II}O$. La retrodismutation est la réaction inverse.

II - La pile électrochimique, le potentiel redox

Une pile électrochimique est constituée par 2 demi-piles (2 couples redox) reliées par un pont ionique ou une membrane (permettant la circulation des ions). On mesure une force électromotrice ($fem=E_{12}$) aux bornes de la pile. On convient de représenter la chaîne d'électrolytes constituant la pile en disposant à gauche le pôle - et à droite le pôle +. Une pile décrite par la séquence: $- Zn|Zn^{2+}||KCl|Cu^{2+}|Cu \oplus$ ou $- Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu \oplus$ correspond à la demi-pile Zn^{2+}/Zn associée à la demi-pile Cu^{2+}/Cu par l'intermédiaire d'un pont ionique de KCl.

1. L'équation de Nernst

Dans les conditions standard ($25^\circ C$, $P=1atm = TPN$) l'enthalpie libre d'un système (état initial - état final) s'écrit: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ avec ΔG^0 Enthalpie (ou énergie) libre, ΔH^0 Enthalpie, ΔS^0 Entropie et T la température. D'autre part : $\Delta G^0 = -RT \log K = -nFE^0$. Pour une réaction électrochimique, on écrit :

⊕ Pour $ox_1 + red_2 \leftrightarrow red_1 + ox_2$ avec $Q = \frac{[red_1] \cdot [ox_2]}{[ox_1] \cdot [red_2]}$ et si E est la fem de la pile

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E = \Delta G^0 + RT \cdot \text{Log } Q = -n \cdot F \cdot E^0 + RT \cdot \text{Log } \frac{[red_1] \cdot [ox_2]}{[ox_1] \cdot [red_2]}$$

on obtient $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \text{Log } \frac{[ox_1] \cdot [red_2]}{[red_1] \cdot [ox_2]}$

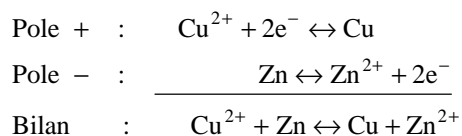
⊕ Pour une demi réaction: $ox_1 + ne^- \leftrightarrow red_1$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \text{Log } \frac{[ox_1]}{[red_1]} = E^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{[ox_1]}{[red_1]}$$

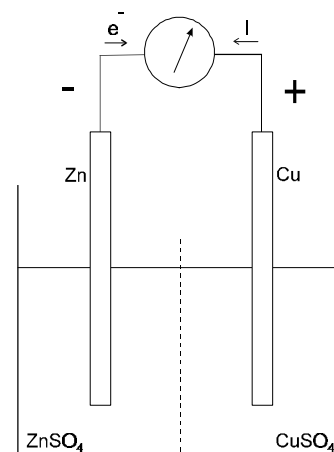
Equation de NERNST

2. La pile DANIELL

Elle est formée par les couples Cu/Cu^{2+} et Zn/Zn^{2+} (l'électrode du métal plonge dans une solution d'un de ses sels). On mesure une fem de 1.1 Volt dans les conditions standard ($25^\circ C$) si les concentrations des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} sont égales (mélange équimoléculaire). On constate que l'électrode de zinc est attaquée (dissolution) et que du cuivre se dépose sur l'électrode de cuivre (augmentation de sa masse), ce qui correspond aux demi-réactions et au bilan réactionnel suivants :



La pile débite jusqu'à disparition de l'électrode de zinc, mais son potentiel varie car la concentration des ions évolue.



3. Echelle des potentiels standards E^0 :

On choisit comme référence l'électrode à hydrogène normale formée par une électrode de platine plongeant dans une solution normale d'ions H^+ balayée par de l'hydrogène gazeux sous une pression de 1 atmosphère ($[H^+]=1M$, $p_{H_2}=1atm$): $H^+ + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2}H_2$ $E_{H^+/H_2}^0 = 0.0$ Volt

Le potentiel standard E^0 d'un couple redox est le potentiel de la chaîne électrochimique constituée par la demi-pile formée par la solution de concentration unitaire ($[Ox]=[Red]$) et la demi-pile H^+/H_2 (c'est donc la fem de cette pile):

Les tables rassemblent les valeurs des potentiels standards; le signe du potentiel est celui pris par l'électrode dans la pile réalisée avec l'électrode à hydrogène.

