

Avant de démarrer : on se place dans le cadre de la solution aqueuse, c'est-à-dire ?

I – REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

A – OXYDANTS ET REDUCTEURS

1 – DEFINITIONS

DEFINITION : Un **oxydant** (ou forme oxydée) est une espèce susceptible de **capter** un ou plusieurs électrons. Un **réducteur** (ou forme réduite) est une espèce susceptible de **fournir** un ou plusieurs électrons.

On représente ce transfert électronique symboliquement avec une demi-équation électronique :

Exemple :

Note : Cette demi-équation met en jeu l'espèce hypothétique « électron » : elle est donc purement formelle car cette espèce n'a pas d'existence réelle en solution aqueuse. Il n'y aura donc que des réactions d'échange entre deux membres de deux couples, ou un transfert d'électrons par l'intermédiaire d'un conducteur (cas de la pile ou le l'électrolyse, à l'interface solution-métal).

DEFINITION : Un **couple oxydant-réducteur** est un couple dont les membres sont liés par une relation d'échange électronique. Il est traditionnellement noté sous la forme **Ox / Red**.

Note :

Exemple :

DEFINITION : L'**oxydant d'un couple ox/red subit une réduction** lors de la transformation ci-dessous. Une **réduction** est un gain d'électron(s).

A l'inverse, un **réducteur subit une oxydation** lors de la transformation ci-dessous. Une **oxydation** est une perte d'électron(s).

Note : On dit donc qu'un oxydant se réduit et qu'un réducteur s'oxyde.

Exemple :

2 – EXEMPLES

Couple	Oxydant	Réducteur	Demi-équation
Fe^{2+}/Fe			
H^+/H_2 ou $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$			
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$			
$\text{CrO}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$			
ClO^-/Cl_2			
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$			
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$			

DEFINITION : Un **ampholyte** est un composé **à la fois oxydant et réducteur**. Il peut se **dismuter**, c'est-à-dire qu'il peut à la fois se réduire et s'oxyder dans une même réaction ; il joue à la fois le rôle de l'accepteur et du donneur d'électron(s). C'est une réaction de **dismutation** ou d'amphotérisation, la réaction inverse est appelée **médiamutation**.

Exemples :

- Ion ferreux Fe^{2+}

- L'eau H_2O

3 – REACTION D'OXYDOREDUCTION

Pour modéliser la transformation chimique d'oxydoréduction, il faut **combinaison linéairement deux demi-équations** : une d'oxydation et une de réduction, de deux couples différents. Traditionnellement, une réaction d'oxydoréduction engageant les couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 prend la forme :

Exemple : Une lame de zinc est placée dans une solution contenant des ions Cu^{2+} (bleue), un dépôt de cuivre métallique apparaît sur la lame et un affaiblissement de la teinte bleue est observé.

METHODE 1 : Equilibrer une réaction d'oxydoréduction

Exemple : L'oxydation des ions fer(II) Fe^{2+} par les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Les couples engagés sont $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

1. Identifier les deux couples ox/red mis en jeu.
2. Equilibrer les demi-équations électroniques de chaque couple avec des espèces présentes au besoin (H^+ ou H_3O^+ et H_2O en milieu acide, ou H_2O et OH^- en milieu basique).
3. Combiner les deux demi-équations pour former l'équation de la réaction d'oxydoréduction. Il faut penser à multiplier au besoin les demi-équations pour égaler le nombre d'électrons échangés. Une fois l'équation écrite, on annule les espèces identiques (notamment les électrons).

APPLICATION 1 : Équilibrer la réaction d'oxydoréduction engageant les couples $\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})$ en milieu acide et témoignant de l'oxydation du cuivre $\text{Cu}(\text{s})$ par les ions nitrate.

APPLICATION 2 : Equilibrer la réaction d'oxydoréduction engageant les couples $\text{BrO}_3^-/\text{BrO}^-$ et IO_3^-/I_2 en milieu basique et témoignant de l'oxydation du diiode I_2 par les ions bromate BrO_3^- .

4 – NOMBRES D'OXYDATION ET UTILISATIONS

DEFINITION : Le **nombre d'oxydation** (no ou degré d'oxydation do) caractérise l'état d'oxydation d'un élément chimique engagé dans un soit simple ou composé, moléculaire ou ionique. C'est un nombre algébrique entier, noté en chiffres romains. Il sert à déterminer dans quel état d'oxydation se trouve l'élément au sein de l'édifice, permet d'analyser quelle espèce est réduite ou oxydée dans une réaction et pourra servir dans l'équilibrage des réactions d'oxydoréduction.

METHODE 2 : Règles d'obtention du no

1. La somme des nombres d'oxydation de tous les éléments d'un corps est égale à la charge de l'espèce. Conséquences :
 - Le no d'un corps monoatomique est 0 : Na, Fe, Hg...
 - Le no d'un élément dans un ion monoatomique est égal à sa charge :
2. Le no d'un élément, dans un édifice, est la charge qu'il aurait si toutes les liaisons polaires étaient totalement ioniques. Plus simplement : dans un édifice, pour deux éléments unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif : charge -1 pour le plus électronégatif et +1 pour l'autre. Pour déterminer le nombre d'oxydation d'un élément, on ajoute ces charges fictives et éventuellement la charge formelle qu'il porte d'après la structure de Lewis. Conséquences :
 - Le no d'un élément d'un corps simple diatomique est 0 : O_2 , H_2
 - Pour déterminer le no d'un élément dans un édifice polyatomique, il faut nécessairement établir la formule de Lewis de cet édifice.

Exemples :

- HCl
- Eau
- Dioxyde de carbone
- Peroxyde d'hydrogène
- Ion sulfate SO_4^{2-}
- Ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Remarques :

- Dans la plupart des composés oxygénés, l'**oxygène**, élément divalent et fortement électronégatif, a pour no -II ; sauf pour les peroxydes (ROOR), où il vaut -I, et dans O_2 où il est nul.
- Dans la plupart des composés hydrogénés, l'**hydrogène**, élément monovalent relativement peu électronégatif, a pour no +I ; sauf dans H_2 où il est nul et dans les hydrures où il faut -I (LiH, NaH...)

Conséquence : on n'a pas toujours besoin d'écrire la structure de Lewis ; si on est sûr du no de O et de H, on procède par simple calcul algébrique.

Exemple :

- SO_4^{2-}
- MnO_4^-
- NO_3^-
- HClO

APPLICATION 3 : Déterminer le nombre d'oxydation de chacun des atomes dans : UO_2 , UO_3 , U_3O_8

APPLICATION 4 : Déterminer le nombre d'oxydation de chacun des atomes dans les édifices suivants : HClO_4 , ClO_4^- , ClO_3^- .

5 – NO EXTREMES ET CLASSIFICATION PERIODIQUE

Les valeurs extrêmes des nombres d'oxydation envisageables pour un élément chimique peuvent être déterminées à partir de **la position de l'élément chimique dans la classification périodique** des éléments (et donc à partir de l'écriture de la configuration électronique de l'atome correspondant à l'élément chimique étudié, dans son état fondamental).

Ainsi, un élément chimique pourra être présent sous une forme oxydée correspondant, au maximum, à la perte de l'intégralité des électrons de valence de l'atome.

Ce même élément chimique pourra être présent sous une forme réduite correspondant, au maximum, à la saturation de la couche de valence de l'atome.

Remarque : Parmi les différentes possibilités offertes (oxydation ou réduction de l'atome), certaines sont évidemment privilégiées, et toutes ne sont pas observées.

Exemples :

- Atome de fluor F ($Z = 9$)

- Atome d'oxygène O ($Z = 8$)

- Atome de phosphore ($Z = 15$), de soufre ($Z = 16$) et chlore ($Z = 17$)

6 – UTILISATION DES NO

Une réaction d'oxydoréduction étant une réaction de transfert d'électrons, elle s'accompagne de **la variation du nombre d'oxydation** de plusieurs éléments chimiques.

Une réaction d'oxydation s'accompagne de **l'augmentation du nombre d'oxydation** d'un atome, tandis qu'une réduction s'accompagne de **la diminution du nombre d'oxydation** d'un atome.

La variation du nombre d'oxydation constatée est égale au nombre d'électrons échangés.

Exemple :

METHODE 3 : Equilibrer une équation d'oxydoréduction

Exemple : Les ions fer(II) Fe^{2+} sont oxydés par les ions permanganate MnO_4^- . Les couples oxydant-réducteur engagés sont $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

1. Ecrire les réactifs et les produits.
2. Déterminer le no des différents éléments concernés (souvent à l'exception de O et H).

3. Calculer la variation de no pour chaque élément concerné (correspondant au nombre d'électrons échangés), et écrire les demi-équations correspondantes. Equilibrer les charges avec des ions oxonium ou hydroxyde selon le pH du milieu et des molécules d'eau pour l'élément O.

4. Combiner linéairement les deux demi-équations en multipliant bien au besoin pour avoir le bon nombre d'électrons échangés.

APPLICATION 5 : Déterminer l'équation bilan de l'oxyde de plomb PbO_2 et du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en dioxygène et en ion Pb^{2+}

APPLICATION 6 : Déterminer l'équation bilan de l'ion hypochlorite ClO^- avec l'hydroxyde de fer II en chlorure et hydroxyde de fer III.

APPLICATION 7 : Déterminer l'équation bilan de dismutation du diiode I_2 en iodure I^- et en iodate IO_3^-

II – POTENTIEL D'ÉLECTRODE

A – ÉLECTRODE ET DEMI-PILE

1 – DEFINITION

DEFINITION : Une **demi-pile** est l'ensemble constitué d'un couple Ox/Red, d'une solution aqueuse et d'un **conducteur** plongé dans cette solution.

Le conducteur métallique peut être l'une des espèces Red.

DEFINITION : Rigoureusement, l'**électrode** est le **conducteur** qui permet d'assurer le contact électrique. Mais il y a souvent assimilation entre l'électrode et la demi-pile : électrode à hydrogène, électrode d'argent, électrode au calomel...

Dans le cadre d'une pile ou d'une électrolyse :

- Une électrode où a lieu une oxydation est une **anode**.
- Une électrode où a lieu une réduction est une **cathode**.

2 – TYPES D'ÉLECTRODES

On classe les électrodes selon 3 types suivant l'état physique des espèces Ox, Red et la nature du conducteur métallique.

- **Électrode de première espèce**

Elle correspond à deux cas, celui :

1. du métal en contact avec l'un de ses ions : **couple M^{n+} / M** . Le conducteur est le métal réducteur.

Exemple : électrode d'argent

Avantages / désavantages :

2. de l'électrode à gaz : gaz barbotant dans une solution contenant l'un de ses ions. Le conducteur métallique doit être un métal inerte, inattaquable : le platine Pt. Le réducteur, seul, appartient à une phase différente de la phase aqueuse.

Exemple : électrode à hydrogène **ESH**

Avantages / désavantages :

- Electrode de deuxième espèce

C'est le cas d'une électrode métallique en contact avec un sel peu soluble de cet élément : **couple M_xA_y / M**

Exemple : électrode au calomel ou chlorure mercureux **ECS**



Avantages / désavantages :

Exemple : électrode au chlorure d'argent

- Electrode de troisième espèce

L'électrode est constituée d'un métal inerte, inattaquable (platine Pt) trempant dans une solution contenant les espèces Ox et Red du couple.

Exemples :

B – POTENTIEL D'OXYDOREDUCTION

1 – DEFINITION ET EXPRESSION : RELATION DE NERNST (ADMISE)

Soit une demi-pile constituée d'un couple Ox/red tel que :



DEFINITION : Le potentiel d'oxydoréduction, ou **potentiel d'électrode**, noté **E**, est la **force électromotrice de la pile formée par cette demi-pile et de l'électrode standard à hydrogène (ESH)**, cette dernière étant l'anode. Son unité est le volt (V). Pour une solution à l'équilibre, **ce potentiel est unique**.

Il peut être mesuré par différence de potentiel à l'aide d'un **voltmètre** ou d'un **potentiomètre**.

Relation de Nernst :

2 – APPLICATIONS ET NOTION D'ÉLECTRODE DE RÉFÉRENCE

- Electrode de première espèce

Exemple : électrode d'argent

Exemple : électrode à hydrogène **ESH**

DEFINITION : Une **électrode de référence** est une électrode dont le **potentiel est fixé**. Il ne varie pas.

DEFINITION : L'**électrode standard à hydrogène (ESH)** est constituée d'une lame de platine trempant dans une solution infiniment diluée de **pH = 0** dans laquelle barbote du dihydrogène à pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Cette électrode n'existe pas, c'est une électrode théorique résultat d'une extrapolation (un modèle), car une solution de $\text{pH} = 0$ ne peut être infiniment diluée.

C'est une électrode de référence idéale, de potentiel :

- Electrode de deuxième espèce

Exemple : électrode au calomel ou chlorure mercureux **ECS**

C'est une électrode de référence réelle.

Exemple : électrode au chlorure d'argent

- Electrode de troisième espèce

Exemple : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

**C – RELATION ENTRE LES POTENTIELS STANDARD D'UN MEME
ELEMENT : RELATION DE LATIMER**

III – LES PILES

A – GENERALITES ET DEFINITIONS

DEFINITION : Une **cellule électrochimique** est l'association de **deux demi-piles** (dont les espèces chimiques sont séparées) par une jonction électrolytique. Chaque demi-pile contient les deux membres d'un couple oxydant/réducteur.

Une cellule électrochimique peut fonctionner de deux manières :

- En générateur : c'est une **pile** ;
- En récepteur : c'est un **électrolyseur**, un accumulateur.

La **jonction électrolytique** permet la séparation physique des deux demi-piles, tout en assurant le passage du courant par migration des porteurs de charge (ions).

Exemple :

SCHEMATISATION :

NOTATION :

Exemples :

- Demi-pile constituée d'une électrode de platine trempant dans une solution contenant un mélange des ions fer (III) Fe et fer (II).
- Pile Daniell : demi-pile (électrode de zinc trempant dans une solution d'ions zinc (II)) reliée à une deuxième demi-pile (électrode de cuivre trempant dans une solution d'ions cuivre (II)).

B – TENSION A VIDE

DEFINITION : La **tension à vide** est la différence de potentiel aux bornes de la pile à **courant nul**. On l'appelle aussi force électromotrice.

APPLICATION 1 : Déterminer la valeur en volts de la tension à vide d'une pile Daniell, où $C_1 = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_2 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})) = E^\circ_1 = -0,76 \text{ V}$;

$E^\circ(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})) = E^\circ_2 = +0,34 \text{ V}$

C – FONCTIONNEMENT D'UNE PILE EN CIRCUIT FERME

Cette fois, on va brancher un **circuit électrique extérieur**. La pile va alors débiter du courant pour alimenter des récepteurs (ampoule, moteur...)

SCHEMATISATION :

Réaction de fonctionnement :

Note : Lorsque la pile débite, la tension à ses bornes, noté U , n'est plus égale à la tension à vide.

Note : Dans la pile usée, la réaction de fonctionnement n'évolue plus. Si tous les constituants sont encore présents, c'est donc une situation équivalente à un **équilibre chimique** de la réaction de fonctionnement.

DEFINITION : La **capacité électrique Q** d'une pile est la **quantité maximale de charge électrique** qu'elle peut fournir au cours d'une utilisation nominale (décharge telle que prévue par le fabricant). Elle correspond au produit du courant qui sera fourni par le nombre d'heures d'utilisation.

Exemple : pile Daniell