Résumé de cours Transformation de la matière TM5 Oxydoréduction

Un réducteur est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de donner un ou plusieurs électrons.
Un oxydant est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.
Une demi-équation redox caractérise un couple oxydant-réducteur.
Une oxydation est une perte d'électrons. Une réduction est un gain d'électrons.

Ox /Red $Ox + ne^- \underset{\text{oxydation}}{\overset{réduction}{\rightleftharpoons}} Red$

Le nombre d'oxydation d'un élément dans une entité chimique est la charge qui serait présente sur un atome de cet élément si les électrons des liaisons aboutissant à cet élément étaient attribués à l'atome le plus électronégatif.
Oxyder un élément revient à augmenter son n.o. du nombre d'électrons échangés.
Réduire un élément revient à diminuer son n.o. du nombre d'électrons échangés.
- Corps simple neutre (S, Fe, Cu) : n.o.=0
- Ion simple : n.o.=charge de l'ion. Ex : n.o.(H^+) = +I, n.o.(S^{2-}) = -II.
- Molécule : Σn.o.=0.
- Ion composé : Σn.o.= charge de l'ion.

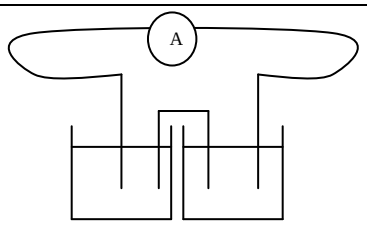
n.o.(H dans H_2O) = +I n.o.(O dans H_2O) = -II pris comme valeurs de référence.
n.o.(H dans H_2) = 0 n.o.(O dans O_2) = 0
Exception: **Eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène $H_2O_{2(aq)}$** n.o.(H) = +I n.o.(O) = -I.

Espèces à connaître : eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène $H_2O_{2(aq)}$
ion hypochlorite ClO^- ion permanganate MnO_4^- ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$

Equilibrage des demi-équations redox :
- Equilibrer l'élément concerné par l'oxydation ou la réduction.
- Equilibrer les atomes O par des molécules d'eau, puis équilibrer les atomes H par des ions H^+.
- Equilibrer les charges par des électrons. Vérifier par les n.o.

Equation bilan Il s'agit d'éliminer entre les deux demi-équations redox les électrons, afin qu'ils n'apparaissent pas dans l'équation bilan. L'équation bilan sera écrite avec des ions hydronium H_3O^+ par défaut (ou avec des OH^- si le milieu est spécifié basique).

Pile Daniell : $Zn^{2+}/Zn_{(s)}$ $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$



Cathode : Borne à laquelle se produit la réduction. Réduction cathodique.
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$
Anode: Borne à laquelle se produit l'oxydation. Oxydation anodique.
$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$

Demi-pile : Association d'une électrode et d'une solution aqueuse.
Force électromotrice : Tension à vide aux bornes de la pile (i=0).
$\mathcal{E}_{CA} = U_{CA}(i=0) = (V_C - V_A)_{(i=0)}$

Le potentiel d'oxydoréduction ou potentiel d'électrode d'un couple oxydant-réducteur est la force électromotrice de la pile constitué de la demi-pile du couple redox considéré et de l'ESH.
$E_{Ox/Red} = (V_{Ox/Red} - V_{ESH})_{(i=0)}$

Si les constituants de la demi-pile sont dans leur état standard (P°= 1,00 bar, c°= 1,00 $mol.L^{-1}$), la fém est le potentiel standard d'oxydoréduction.
$E°_{Ox/Red} = (V_{Ox/Red} - V_{ESH})_{(i=0)}$ où Ox et Red sont dans les conditions standard.

Formule de Nernst : A 25°C, le potentiel d'oxydoréduction d'un couple Ox/Red tel que : $\alpha_i\, Ox + ne^- = \beta_i\, Red$ est donné par la formule : $E_{Ox/Red} = E^\circ_{Ox/Red} + \frac{0.06}{n} log\left(\frac{\prod_{cote\ Ox} a_{ox}^{\alpha i}}{\prod_{cote\ Red} a_{Red}^{\beta i}}\right)$

- Pour un gaz supposé parfait : $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$ P_i est la pression partielle, exprimée en bar.

$P_i = x_i P$ où $x_i = \frac{n_i}{n_{tot.gaz}}$ est la fraction molaire de l'espèce étudiée. $n_{tot.gaz} = \sum_{gaz.i} n_i$

P°= 1,00 bar est la pression standard de référence (1bar = 10^5 Pa)

- Pour un corps pur condensé, (solide ou liquide), seul dans sa phase, $a_i = 1$.
- Pour les équilibres en phase liquide :

Solutions diluées $a_i = 1$ pour le solvant $a_i = 1$ pour tout précipité $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$ pour les solutés

c_i est la concentration molaire, supposée faible, de l'espèce en solution, exprimée en mol.L^{-1}.
c°= 1,00 mol.L^{-1} est la concentration standard de référence

Solutions non diluées $a_i = x_i$.

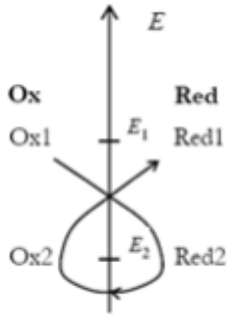
Couples de l'eau : E°($H^+/H_{2(g)}$) = 0V E°($O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$) = 1,23V.

Prévision d'une réaction redox : fém de la pile $\mathcal{E}_{12} = E_1 - E_2 > 0$

On a la réaction : Ox1 + Red2 → Ox2 + Red1
(Ox de plus fort potentiel sur Red de plus faible potentiel).

A l'équilibre, $E_1 = E_2$, on peut en déduire la constante d'équilibre.

On peut comparer directement les E°.



Classement des potentiels

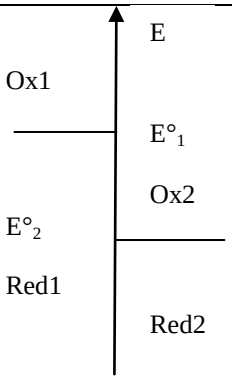
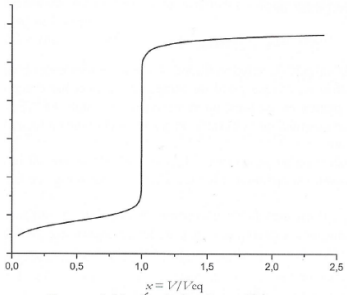
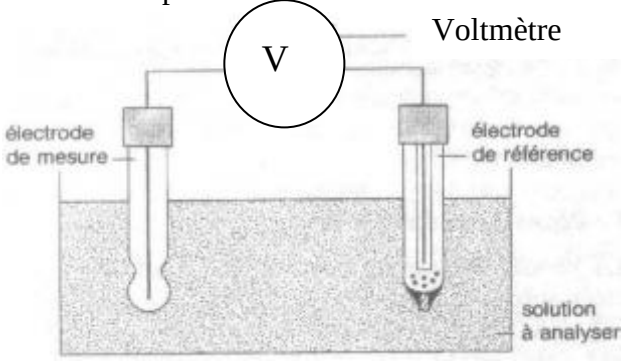


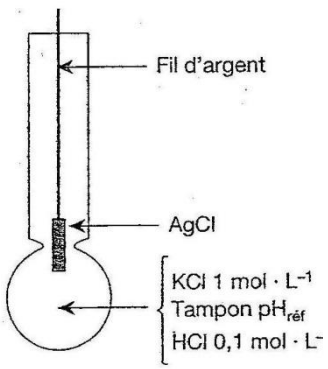
Diagramme de prédominance en solution aqueuse

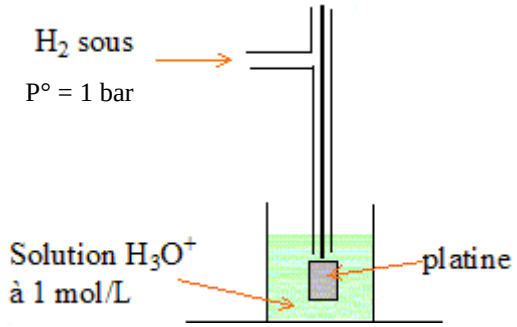
Dosage redox : Fe^{2+} par Ce^{4+} à connaître
(couples Ce^{4+}/Ce^{3+} et Fe^{3+}/Fe^{2+}).



Application à la mesure de pH: Electrode de mesure = électrode de verre (Electrode au chlorure d'argent)
Electrode de référence = électrode au calomel saturé $Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)}$ ou électrode au chlorure d'argent (avec un bouchon poreux à l'extrémité au lieu de la boule en verre).







Electrode standard à hydrogène ESH