

R8. Chimie. Oxydo-réduction.

I Révisions1.) Les couples oxydant-réducteur

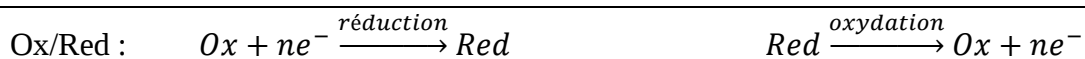
Un réducteur est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de donner un ou plusieurs électrons.

Un oxydant est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

Une demi-équation redox caractérise un couple oxydant-réducteur.

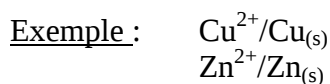
Une oxydation est une perte d'électrons. Une réduction est un gain d'électrons.

Se souvenir : Un **Oxydant** **Ob**tient des électrons/ Un **réduCteur** **Cè**de des électrons.

2.) La réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction au cours de laquelle il y a échange d'électrons entre deux couples.

Remarque : Les électrons n'existent pas à l'état libre en solution. Les demi-équations ne correspondent donc pas à un réel équilibre chimique. Ce ne sont que des intermédiaires d'écriture. Pour trouver l'équation bilan, on combine donc les demi-équations redox de façon à ce que les électrons disparaissent.

3.) Equilibrage des réactions d'oxydoréductiona.) Equilibrage des demi-réactions redox :

- Equilibrer l'élément concerné par l'oxydation ou la réduction.
- Equilibrer les atomes O par des molécules d'eau.
- Equilibrer les atomes H par des ions H^+ .
- Equilibrer les charges par des électrons.

b.) Ecriture de l'équation bilan :

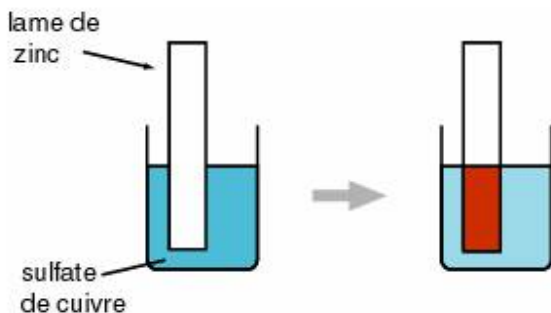
Il s'agit d'éliminer entre les deux demi-équations redox les électrons, afin qu'ils n'apparaissent pas dans l'équation bilan. L'équation bilan sera écrite avec des ions hydronium H_3O^+ (ou des ions hydroxyde OH^- , suivant l'acidité ou la basicité du milieu). Par défaut, on équilibre en milieu acide.

Exemples :

II Transfert spontané d'électrons

1.) Couples directement en contact

Protocole :



Observations :

La lame de zinc se dissout.
Un dépôt rouge se forme à la surface du zinc.
La solution devient incolore.

2.) La pile

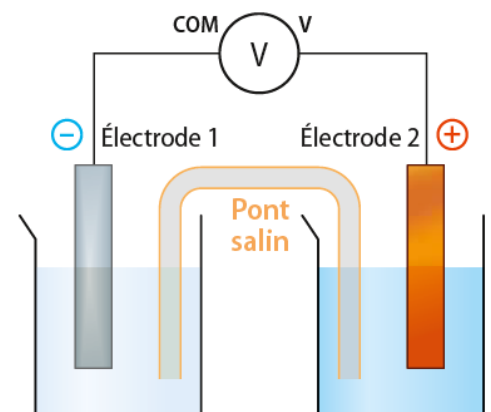
a) Constitution : La pile est constituée de deux demi-piles et d'un pont salin.

Demi-pile : formée de l'oxydant et du réducteur d'un couple oxydant-réducteur et d'une électrode.

Pont électrochimique ou pont salin : Tube en verre (ou simple papier filtre) contenant un électrolyte, c'est à dire une solution contenant des ions permettant le passage du courant dans un gel : K^+ , Cl^- ou NH_4^+ , NO_3^- .

Le pont permet la fermeture du circuit électrique en évitant le mélange des solutions.

Tension à vide : Tension positive U_0 mesurée à vide entre les deux électrodes, c'est à dire quand la pile ne débite pas de courant.

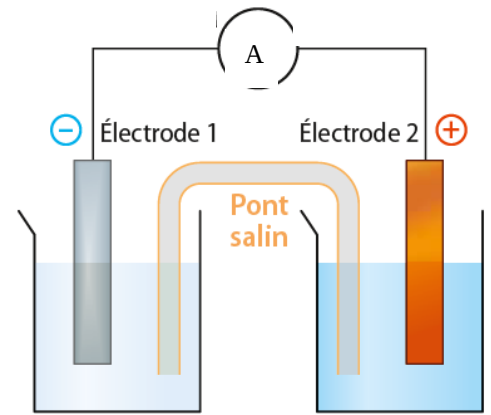


b) Fonctionnement :

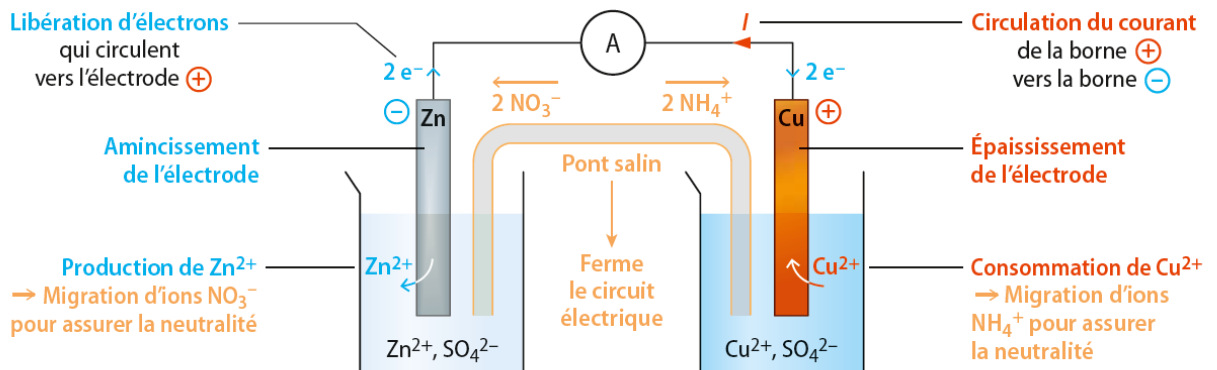
On remplace le voltmètre par un ampèremètre : un courant circule entre les deux électrodes.

A la borne positive se produit la réduction : $\text{Ox}_2 + n_2 e^- = \text{Red}_2$

A la borne négative se produit l'oxydation : $\text{Red}_1 = \text{Ox}_1 + n_1 e^-$



Exemple :



c) Evolution :

Une pile est un système chimique initialement hors équilibre qui va évoluer spontanément vers un état d'équilibre. Les quantités initiales de Ox1 et Red2 diminuent. Lorsque l'équilibre est atteint, la réaction s'arrête. L'intensité du courant délivré et la tension à vide à ses bornes sont nulles : la pile est usée.

Exemple : Réaction de $\text{Zn}_{(s)}$ sur Cu^{2+} constante d'équilibre $K(25^\circ\text{C}) = 1,9 \times 10^{37}$,

À l'état initial dans une pile cuivre-zinc :

- L'électrode de zinc de masse $m_{\text{Zn},i} = 13,1 \text{ g}$, soit $n_{\text{Zn},i} = \frac{m_{\text{Zn},i}}{M_{\text{Zn}}} = 0,20 \text{ mol}$

plonge dans un litre de solution dont la concentration initiale est $[\text{Zn}^{2+}]_i = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- L'électrode de cuivre de masse $m_{\text{Cu},i} = 12,7 \text{ g}$ soit $n_{\text{Cu},i} = \frac{m_{\text{Cu},i}}{M_{\text{Cu}}} = 0,20 \text{ mol}$

plonge dans un litre de solution dont la concentration initiale est $[\text{Cu}^{2+}]_i = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

d) Capacité en charge d'une pile Q_{max} :

C'est la charge électrique qui circule pendant la durée complète de son fonctionnement, de l'état initial à l'état final. Si l'intensité de fonctionnement I est constante, $Q_{max} = I \cdot \Delta t$

$$Q_{max} = n(e^-) \cdot N_A \cdot e$$

$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ charge élémentaire = charge en valeur absolue d'un électron.

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ constante d'Avogadro.

$F = N_A \cdot e = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ Constante de Faraday : c'est la charge en valeur absolue d'une mole d'électrons.

$n(e^-)$ est le nombre de moles d'électrons échangés.

Exemple : Al^{3+}/Al et Cu^{2+}/Cu : on considère la réaction de Al sur Cu^{2+} .

Dans une pile aluminium-cuivre, la constante d'équilibre à 25°C est tellement grande qu'on peut considérer la réaction comme totale.

l'aluminium est en excès dans la pile et $n_{\text{Cu}^{2+},i} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$ à l'état initial.

Remarque : Transfert forcé d'électrons

L'électrolyse est un procédé électrochimique au cours duquel une réaction d'oxydo-réduction est forcée grâce à un générateur électrique : elle évolue dans le sens contraire au sens d'évolution spontanée.

Un électrolyseur est formé d'une cuve dans laquelle on verse une solution électrolytique (ou électrolyte). Deux électrodes, faites d'un matériau inerte chimiquement, ou d'un métal participant à la réaction d'oxydoréduction, baignent dans cette solution et sont reliées aux bornes d'un générateur électrique.

Un accumulateur est un système électrochimique qui agit comme un dispositif de stockage d'énergie électrique sous forme chimique. Il peut fonctionner suivant deux modes :

- générateur : il fonctionne comme une pile et convertit l'énergie chimique en énergie électrique (= décharge).

- récepteur : il fonctionne comme un électrolyseur et convertit l'énergie électrique en énergie chimique (= charge).