

UE1 - Chimie Générale : Etats d'équilibre - Redox

OXYDATION : perte d'électron # **REDUCTION** : gain d'électrons

Oxydant : espèce susceptible de gagner des électrons # **Réducteur** : espèce susceptible de perdre des électrons

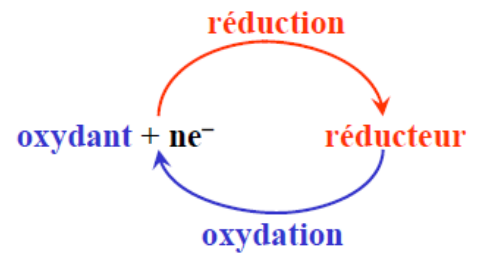
Nombre d'oxydation

Etat ou degré d'oxydation d'un élément est caractérisé par un nombre d'oxydation : c'est un nombre entier positif, négatif ou nul, représenté en chiffres romains. Ils indiquent l'importance de la perte ou du gain d'électrons.

DETERMINATION DU NOMBRE D'OXYDATION

- Atome isolé neutre : NO = 0
- Combinaison de mêmes éléments : NO = 0
- Ions monoatomiques : NO = charge portée par l'ion
- Somme algébrique des NO des atomes constituant un groupement atomique = charge global du groupement
- NO du fluor = -I
- NO de oxygène = -II
- NO de hydrogène = + I
- Dans molécule complexe : le nbre d'e- virtuellement « donnés » ou « captés » par un atome

Ce nombre est compté négativement lorsque l'atome considéré est plus électronégatif que l'atome auquel il est lié, positivement dans le cas contraire et nul si les deux atomes sont identiques.



Réalisation d'une pile

Association de 2 électrodes de potentiels différents constitue une pile.

- A l'électrode dont le potentiel est le plus élevé, il y a gain d'électrons (réduction) : pôle (+)
- A l'électrode dont le potentiel est le plus faible, il y a perte d'électrons (oxydation) : pôle (-)

Loi de Nernst

$a \text{Ox}_1 + b \text{Red}_2 \rightleftharpoons c \text{Red}_1 + d \text{Ox}_2$ Pour un état d'avancement donné on a : $\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = -nFE$

n = nbre d'e- mis en jeu

E = force électromotrice de la pile

F = constante de Faraday = 96500 C

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{red}1}^c a_{\text{ox}2}^d}{a_{\text{red}2}^b a_{\text{ox}1}^a}$$

Loi de Nernst : $E = E^\circ + \frac{0.06}{n} * \log \frac{a_{\text{red}1}^c a_{\text{ox}2}^d}{a_{\text{red}2}^b a_{\text{ox}1}^a}$

Formule de Nernst

On peut écrire : $E = E_1 - E_2$

$a \text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons c \text{Red}$ $E = E^\circ + \frac{0.06}{n} * \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^c}$

Différentes électrodes

ELECTRODE DE REFERENCE : électrode standard à hydrogène : $E^\circ = 0 \text{ V}$

ELECTRODE TYPE MÉTAL^{x+}/MÉTAL_(s) : $E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.06 \log [\text{Ag}^+]$

Prévision du sens des réactions

$\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \xrightleftharpoons{-1} \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$ L'oxydant le plus fort Ox_1 réagit avec le réducteur le plus fort Red_2

Si $E^\circ_1 > E^\circ_2 \Rightarrow K > 1 \Rightarrow$ sens 1 $\Delta_r G^\circ = -nF(E^\circ_1 - E^\circ_2) = -RT \ln K$

Si $E^\circ_1 < E^\circ_2 \Rightarrow K < 1 \Rightarrow$ sens -1 $(E^\circ_1 - E^\circ_2) \approx \frac{0.06}{n} \log K$

Influence du pH sur le potentiel d'électrode

$E = E^\circ - 0.06 * \frac{p}{n} * \text{pH} + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^c}$
 E°_{pH} ou E°

$a \text{Ox} + n e^- + p \text{H}^+ \rightleftharpoons c \text{Red} + q \text{H}_2\text{O}$

↑
Pouvoir oxydant

Couple redox	E° (volts)
F_2/F^-	2,87
$\text{HClO}/\text{Cl}_2(\text{g})$	1,63
Cl_2/Cl^-	1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1,33
$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}$	0,80
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$	0,34
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	0,17
H^+/H_2	0
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(\text{s})}$	-0,14
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$	-0,44
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,76
$\text{Li}^+/\text{Li}_{(\text{s})}$	-3,03

