

Oxydoréduction

I - Oxydants et réducteurs

- **Nombre d'oxydation :**

- à partir d'un schéma de Lewis :
 - affecter tous les électrons de chaque liaison à l'atome le plus électronégatif des deux ;
 - comparer le nombre d'électrons affectés à l'atome d'intérêt et son nombre d'électrons de valence.
- en pratique : équation sur le NO cherché.
 - $\sum NO = \text{charge totale}$;
 - en général $NO_H = +I$, $NO_O = -II$.

💣💣💣 **Attention !** Si liaison O–O et/ou présence d'halogène (F, Cl, Br, I) : revenir au schéma de Lewis.

- **Couple redox :** deux espèces dans lequel un même élément est à deux NO différents.

- NO le plus élevé = oxydant, NO le plus faible = réducteur ;
- ampholyte redox = à la fois oxydant et réducteur.

- **Couples de l'eau :** O_2/H_2O et H_2O/H_2 (équivalent à H^+/H_2).

- **Dismutation et médimutation :**

- dismutation : ampholyte redox réagit avec lui-même ;
- médimutation : formation d'un ampholyte redox à partir de l'oxydant et du réducteur de deux couples auquel il appartient.

II - Potentiel d'oxydoréduction

- **Structure d'une pile :**

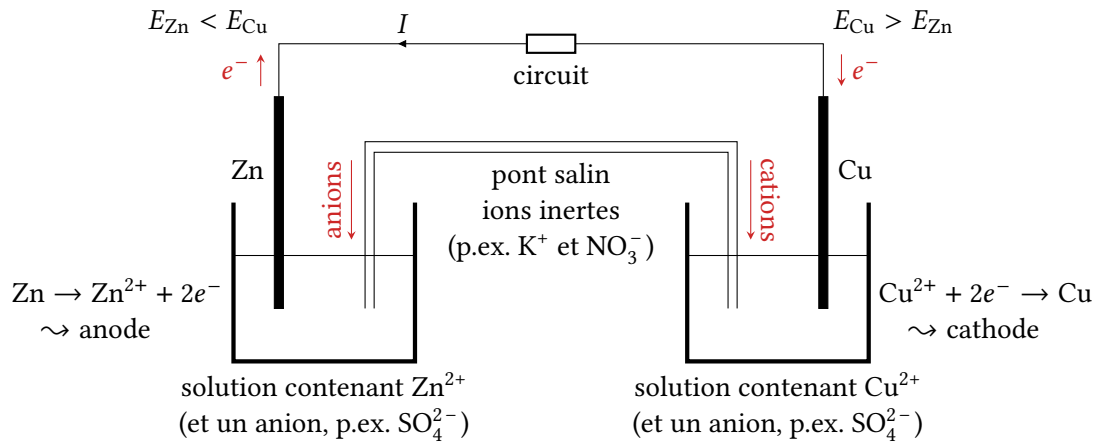
- la réaction de fonctionnement est spontanée, donc les réactifs doivent être séparés dans deux demi-piles ;
- chaque demi-pile contient l'oxydant et le réducteur du couple pour que son potentiel soit stable ;
- les demi-piles sont reliées par un pont salin qui assure l'électroneutralité des solutions.

- **Force électromotrice d'une pile** = tension aux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite aucun courant = différence des potentiels de Nernst des deux couples.

- **Déplacement des porteurs de charge et polarité :** selon ce qu'on connaît ...

- | | |
|---|---|
| ❶ Déterminer la réaction de fonctionnement et les réactions électrochimiques aux électrodes ; | ❶ Déterminer la polarité de la pile par la loi de Nernst appliquée aux deux demi-piles ; |
| ❷ En déduire le sens de déplacement des électrons dans le circuit ; | ❷ En déduire le sens de déplacement des électrons dans le circuit ; |
| ❸ En déduire le sens de déplacement des ions du pont salin ; | ❸ En déduire le sens de déplacement des ions du pont salin ; |
| ❹ En déduire la polarité de la pile sachant que les électrons vont vers l'électrode de potentiel le plus élevé. | ❹ En déduire le sens des réactions électrochimiques par le départ/arrivée des électrons puis la réaction de fonctionnement. |

Anode = lieu de l'oxydation, cathode = lieu de la réduction.



- **Potentiel d'oxydoréduction :**

- défini par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH);
- mesuré par rapport à une électrode de référence, dont le potentiel par rapport à l'ESH est constant.

- **Loi de Nernst :** lorsque aucune réaction n'est en cours,

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{\prod_{\text{côté ox}} a_i^{v_i}}{\prod_{\text{côté red}} a_i^{v_i}}$$

Annotations:

- approx numérique (pointing to 0,06)
- potentiel standard (pointing to E°)
- nbre électrons échangés (pointing to n)
- activité et nbre stœchio (pointing to $a_i^{v_i}$)

- **Diagramme de prédominance et d'existence :**

- Solide = diagramme d'existence, solutés seulement = diagramme de prédominance;
- Domaine de l'oxydant = potentiel élevé, domaine du réducteur = potentiel faible;
- Potentiel frontière : appliquer la loi de Nernst en prenant les concentrations égales à la concentration de tracé ... sauf si l'énoncé dit autre chose.

III - Équilibres d'oxydoréduction

- **Unicité du potentiel :** à l'équilibre chimique le potentiel redox E est le même pour tous les couples, donné par la loi de Nernst.

- **Compatibilité entre espèces :** compatibles $\Leftrightarrow$ domaine de stabilité commun, incompatibles $\Leftrightarrow$ domaines disjoints.

- **Force des oxydants et des réducteurs :** plus le potentiel standard d'un couple est élevé, plus l'oxydant est fort et plus le réducteur est faible.

- **Réaction prépondérante :** entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus faible.

- **Constante d'équilibre d'une réaction redox :** $K^\circ = 10^{\frac{n}{0,06} (E_{\text{ox}}^\circ - E_{\text{red}}^\circ)}$.

$\leadsto$ méthode : deux lois de Nernst pour le même nombre d'électrons échangés puis unicité du potentiel.

- **Fin de vie d'une pile :** la réaction atteint l'équilibre, donc même potentiel de Nernst pour les deux demi-piles, donc fém nulle.

- **Capacité = charge totale (en Coulomb ou Ampère-heure) pouvant passer d'une demi-pile à l'autre.**

$\leadsto$ méthode : bilan de matière + utilisation des réactions électrochimiques pour relier l'avancement au nombre d'électrons échangés.