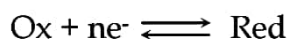


Chapitre I : Rappel sur les réactions d'oxydo-réduction

I- Réactions d'oxydo-réduction

C'est une réaction qui consiste à un échange d'électrons.



1. L'oxydant : (Ox)

- C'est une espèce capable de gagner des électrons, pour se transformer en son réducteur conjugué.
- Son rôle est d'oxyder un réducteur d'autres couples ; il subit donc une réduction.

2. Le réducteur : (Red)

- C'est une espèce capable de perdre des électrons, pour se transformer en son oxydant conjugué.
- Son rôle est réduire un oxydant d'autres couples ; il subit donc une oxydation.

3. Nombre d'oxydation :

C'est la charge de l'entité chimique après rupture de toute liaison, cette rupture peut être réelle ou fictive.

- Le n.o de H :
 - 0 : dans H_2
 - +I : (souvent) Exp : HCl
 - -I : dans le cas des alcalins qui ont tendance à perdre des électrons.
- Le n.o de O :
 - +II : dans le cas où l'oxygène est lié au fluor car $\chi_{\text{F}} > \chi_{\text{O}}$
 - 0 : dans la molécule d' O_2
 - -II : (souvent), dans H_2O par exemple
 - -I : par exemple dans H_2O_2
- La somme des degrés d'oxydation est égale à la charge algébrique de l'espèce

Exemple : H_2O

+I -II

NaCl

+I -I

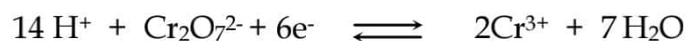
Pour le $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $2 x_{\text{Cr}} + 7(-\text{II}) = -2$ donc $x_{\text{Cr}} = +\text{VI}$

4. Equilibrage d'une équation d'oxydoréduction :

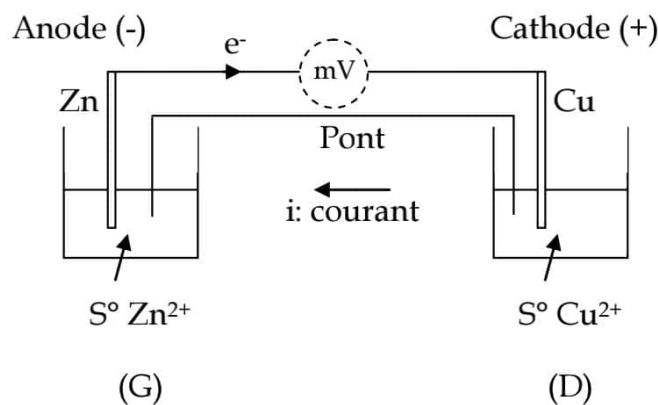
Les étapes de l'équilibrage sont :

- Déterminer le nombre d'oxydation
- Equilibrer l'entité qui subit la réduction
- Déterminer le nombre d'électrons nécessaires à l'équilibre
- Equilibre de la charge par l'ajout des H^+
- Equilibre des éléments par l'ajout des H_2O

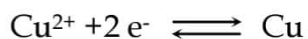
Exemple : le couple ox/red $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$



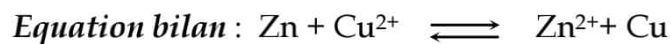
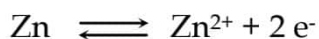
II- Pile Daniel :



- Demi-équation à (D) : écriture dans le sens de réduction



- Demi-équation à (G) : écriture dans le sens d'oxydation



- Par convention, le symbole de la pile : $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}(\text{C}_1)//\text{Cu}^{2+}(\text{C}_2)/\text{Cu}$
- Sens de la réaction : La variation de l'enthalpie libre $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(\Pi)$

Ou encore : $\Delta_r G = -n F \cdot E$ (*)

Avec $\Delta_r G$: énergie

F : charge d'une mole d'électron = Faraday

E : la f.e.m (différence de potentiel)

n : le nombre d'électrons échangés.

On a aussi : $\Delta_r G^\circ = -n F \cdot E^\circ$

Donc (*) devient : $-n F \cdot E = -n F \cdot E^\circ + RT \cdot \ln(\Pi)$

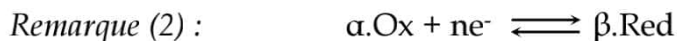
$$\rightarrow E_D - E_G = E^\circ_D - E^\circ_G - [2,3RT/nF] \cdot \log(\Pi)$$

$$\rightarrow E_D - E_G = E^\circ_D - E^\circ_G - (0,06/n) \cdot \log([\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}])$$

$$\rightarrow E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + (0,06/n) \cdot \log([\text{Cu}^{2+}]) - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - (0,06/n) \cdot \log([\text{Zn}^{2+}])$$

Remarque (1) :

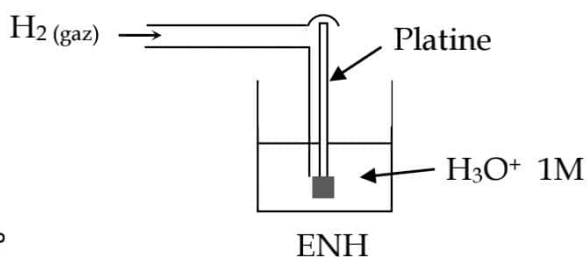
Si on a : $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ c.à.d. $E > 0$ donc $\Delta_r G < 0$: la réaction évolue dans le sens direct.



$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + (0,06/n) \cdot \log(a^\alpha_{\text{Ox}}/a^\beta_{\text{Red}})$$

Potentiel d'électrode :

C'est la f.e.m de la pile constituée de cette électrode placée à droite et de l'électrode normale à l'hydrogène (ENH ou ESH avec $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0\text{V}$) placée à gauche.



Potentiel standard : E°

C'est la f.e.m de la pile constituée de cette électrode placée à droite prise dans le cas où tous les constituants sont à l'état standard ($P^\circ = 1 \text{ atm}$) de l'électrode normale à l'hydrogène placée à gauche.