Chapitre 10 OXYDOREDUCTION

TABLE DES MATIERES

I. Généralités1
II. Définition.
III. Equilibres des réactions rédox3
IV. Potentiel d'oxydoréduction6
V. Application des réactions d'oxydoréduction 15
I. Généralités :

Comme les réactions acido-basiques, les réactions d'oxydoréductions forment une grande catégorie de réactions chimiques. Les termes «oxydation» et «réduction» sont très anciens mais, comme dans le cas des acides et des bases, leurs définitions ont évolué.

Le terme « oxydation » remonte à Lavoisier qui a découvert l'élément oxygène en 1774.

-Dans sa définition initiale, l'oxydation signifie : «combinaison d'un élément avec l'oxygène » exemple :

$$Hg + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow HgO$$

-Le terme « <u>réduction</u> », tiré de la métallurgie, signifie à l'origine : «extraction d'un métal de son oxyde » exemple :

$$FeO + C \rightarrow CO + Fe$$

Pendant longtemps, les chimistes ont utilisé ces termes selon ces significations.

Les réactions d'oxydoréductions sont la base de l'électrochimie c'est-à-dire, entre autre, de la fabrication du chlore et l'aluminium, de la corrosion et de la protection des métaux, du stockage et de la conversion de l'énergie, des méthodes d'analyse très performantes (manganimétrie, iodométrie, potentiométrie, concuctométrie......)^[1]

II. Définition:

Il est apparu que, du point de vue de la théorie réactionnelle, les combinaisons d'un élément avec l'oxygène et les extractions d'un métal de son oxyde ne constituent pas de catégories à part de réactions chimiques.

Ainsi, par exemple, le cuivre réagit de façon comparable avec l'oxygène, le chlore et le soufre. Ces réactions ont toutes un point commun : Le métal se lie à un élément plus électronégatif que lui, auquel il cède des électrons. C'est pourquoi le terme "oxydation" a pris une signification plus étendue.

$$Cu + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CuO$$

$$Cu + Cl_2 \rightarrow CuCl_2$$

$$Cu + \frac{1}{8} S_8 \rightarrow CuS$$

Une réaction d'oxydo-réduction (ou redox) est une réaction qui implique un transfert d'électrons d'un réactif à un autre.

Un oxydant est un accepteur d'électrons.

Un réducteur est un donneur d'électrons. [1]

Tout comme dans le cas des réactions acido-basiques, deux couples sont impliqués dans une réaction redox. On parle des deux <u>demi-réactions</u>.

HA

H⁺ + B

BH⁺

HA + B

Acide 1 base 1

$$OX_1 + ne^ RED_2$$
 $OX_1 + RED_2$
 $OX_1 + RED_2$
 RED_1
 RED_1
 RED_1
 RED_2
 $OX_2 + ne^ OX_1 + RED_2$
 $RED_1 + OX_2$
 $OX_1 + RED_2$
 $OX_2 + ne^ OX_1 + RED_2$
 $OX_2 + ne^ OX_1 + RED_2$
 $OX_2 + ne^ OX_1 + RED_2$
 $OX_2 + ne^ OX_2 + ne^ OX_1 + RED_2$
 $OX_2 + ne^ OX_2 + ne^ OX_1 + RED_2$
 $OX_2 + ne^ OX_2 + ne^ OX_1 + RED_2$
 $OX_2 + ne^ OX_2 + ne^ OX_1 + RED_2$
 $OX_2 + ne^ OX_2 + ne^ OX_2 + ne^ OX_2 + ne^ OX_1 + RED_2$
 $OX_2 + ne^ OX_2 + ne^ OX_1 + RED_2$
 $OX_2 + ne^ OX_2 + ne^ OX_1 + RED_2$
 $OX_2 + ne^ OX_2 + ne^ OX_2 + ne^ OX_3 + ne^ OX_4 + ne^ OX_4$

Notion de couple redox :

Ces pertes ou gains d'électrons sont des processus réversibles. Toutes les transformations qui viennent d'être données comme exemples peuvent être

prises à l'envers, autrement dit, à chaque réducteur correspond un oxydant et vice-versa.

Oxydoréduction : processus de transfert d'électrons

Couples rédox :

$$ox + n e^{-}$$
 ---- red $ox/red^{[2]}$

III. Equilibres des réactions rédox :

Toute réaction redox doit être équilibrée, c'est-à-dire que le nombre d'atomes et d'électrons d'une part et d'autre d'une équation d'oxydoréduction doit être constant.

Afin d'équilibrer une réaction redox, il est indispensable de pouvoir déterminer le degré d'oxydation de tous les éléments impliqués dans une réaction redox.

Le <u>degré d'oxydation</u>: appeler encore <u>nombre d'oxydation</u> caractérise l'état d'oxydation d'un élément dans un composé. C'est un nombre entier, positif ou négatif, qui indique l'importance de la perte ou du gain d'électrons de cet élément dans le composé considéré par rapport à l'atome neutre.

Convention d'écriture : En cas de nécessité, le nombre d'oxydation doit être indiqué entre parenthèses et au-dessus du symbole de l'élément dans une formule brute ou développée.

La détermination du degré d'oxydation d'un élément se base sur son électronégativité: si un élément électronégatif est lié à un élément moins électronégatif (électropositif), la liaison est polarisée, et par convention, on attribue les deux électrons de la liaison à l'élément le plus électronégatif.

Règles pour l'attribution du nombre d'oxydation selon la définition
S'appliquant sur les formules développées des composés

- 1) Atomes isolés et neutres : leur nombre d'oxydation est nul par définition (±0)Exemple : He
- 2) Ions mono-atomiques : leur nombre d'oxydation est égal à la valeur algébrique de leur charge ionique. (-1) Exemple : Cl⁻
- 3) Molécules et ions complexes : le nombre d'oxydation de chaque élément est égal à la charge qu'il porterait par comparaison avec l'atome, si on lui attribuait arbitrairement les électrons des liaisons selon le critère d'électronégativité :
- a) Entre deux atomes identiques, on attribue à chacun l'un des électrons du doublet liant.

Exemple : Cl₂

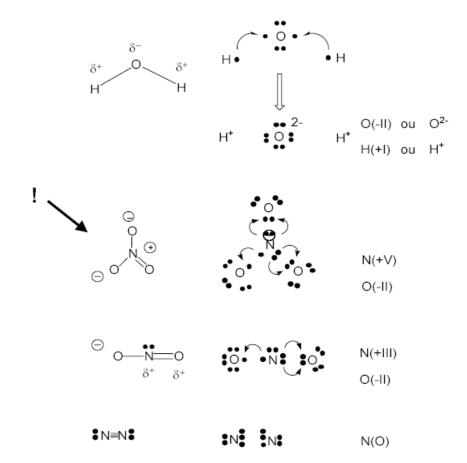
b) Entre deux atomes différents, on attribue tous les électrons de liaison à l'atome le plus

électronégatif.

Exemple: HCl

CONTRÔLE: La somme de tous les nombres d'oxydation dans une molécule doit être nulle et celle d'un ion complexe doit être égale à la valeur algébrique de sa charge ionique.

En appliquant ces règles aux composés moléculaires, on peut attribuer sans ambiguïté un nombre d'oxydation à chaque atome constituant la molécule à la condition unique de connaître sa formule développée (schéma de Lewis Langmuir). [1]



Méthode explicative pour déterminer le nombre d'oxydation

Afin d'équilibrer une réaction redox, il convient de décomposer celle-ci en deux demi-réactions (oxydation et réduction).

On tiendra compte:

- 1) de la nature des espèces;
- 2) du bilan de masse;
- 3) du bilan électronique.

Dans ce dernier cas, il ne suffit pas d'égaliser les charges, mais le nombre total d'électrons doit être le même de part et d'autre de l'équation.

Exemple:

Equilibrer la réaction redox entre le permanganate et le nitrite.

Cette réaction donne du Mn(II) et du nitrate.

a) reduction:

Nature des espèces et bilan de masse: l'oxygène du MnO₄ est transformé en H₂O. Pour contrebalancer cette réaction, 4H₂O sont formés. Il faut donc ajouter 8H⁺ à gauche.

$$MnO_4^- + 8H^+ - Mn^{2+} + 4H_2O$$

Bilan de charge: Mn(+VII) est réduit à Mn(+II), il faut donc ajouter 5e⁻ à gauche de la demi-réaction.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- - - - Mn^{2+} + 4H_2O$$

b) oxydation:

Nature des espèces et bilan de masse : Il manque un oxygène à gauche de la demi-réaction qui est fourni par H₂O. Deux H⁺ sont nécessaires à droite de la demi-réaction pour équilibrer celle-ci.

$$NO_{2}^{-} + H_{2}O - - - NO_{3}^{-} + 2H^{+} + 2e^{-}$$

bilan électronique:

$$NO_{2}^{-}N(+III)$$
 $NO_{2}^{-}+H_{2}O-----NO_{3}^{-}+2H^{+}+2e^{-}$
 $NO_{3}^{-}N(+V)$

Ayant équilibré les deux demi-réactions séparément, il faut combiner celles-ci en les multipliant par des coefficients appropriés afin d'obtenir une équation redox globale.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- - Mn^{2+} + 4H_2O$$
 $\times 2$
 $NO_2^- + H_2O - NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \times 5$

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e^- - - 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$5NO_2^- + 5H_2O$$
----- $5NO_3^- + 10H^+ + 10e^-$

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5NO_2^- - - - 2Mn^{2+} + 3H_2O + 5NO_3^{-[2]}$$

<u>Dismutation et commutation</u> <u>Dismutation :</u>

$$(\pm 0)$$
 (-1) $(+5)$

$$3 Br_2(aq) + 6OH^-(aq) ------5 Br^-(aq) + BrO_3^-(aq) + 3 H_2O$$

Dans cette réaction, le brome se dismute car il réagit de façon à ce que son degré d'oxydation augmente pour un produit (BrO₃⁻) et diminue pour l'autre (Br⁻). Par conséquent, la molécule de dibrome joue un double rôle, elle est oxydante et réductrice.

Commutation:

Le cas inverse, où deux réactifs comportant le même élément dans des états d'oxydation différents réagissent pour former un produit dans lequel cet élément se trouve à un état d'oxydation intermédiaire, s'appelle : commutation.

Exemple:

$$(+7) \qquad (+2) \qquad (+4)$$

 $2 \text{ MnO}_4(aq) + 3 \text{ Mn}^{2+}(aq) + 4 \text{ OH}^-(aq) ------ 5 \text{ MnO}_2(s) + 2 \text{ H}_2O^{[1]}$

IV. Potentiels d'oxydoréduction:

Que se passe-t-il si un expérimentateur trempe une barre de fer de masse connue dans de l'eau? (Afin de simplifier la situation, considérons que l'expérience est effectuée en l'absence d'oxygène).

On observe un **dégagement de gaz** qui correspond à la formation d'**hydrogène moléculaire**. Après une semaine, l'expérimentateur détermine la masse de la barre de fer et constate une perte de masse.

Ces deux observations suggèrent que le fer métallique réagit avec des protons pour former de l'hydrogène moléculaire et du fer dissout à l'état Fe(II).

L'équation globale donne donc:

$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$$

Comme toute réaction, les réactions redox sont des réactions d'équilibre pour lesquelles on peut établir une **constante d'équilibre** K:

$$K = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [H_2]}{[H^+]^2 \cdot [Fe]} = \frac{[Fe^{2+}]}{[H^+]^2} = 10^{14.7}$$

On constate que l'équilibre de cette réaction se situe à droite et que par conséquent, pour autant que l'on attente assez longtemps, tout le fer sera consommé. (Distinction cinétique—thermodynamique).

- Question: Si l'on met deux composés susceptibles de donner une réaction redox, est-il possible de prédire dans quelle direction la réaction redox se produira?
- **Réponse :** *OUI*. Pour ce faire, il faut introduire le concept de potentiel redox E pour chacune des demi–réactions et comparer celles-ci. Néanmoins, il est impossible de mesurer un potentiel électrique absolu, on mesure toujours une différence de potentiel.

Par conséquent, on défini une **« demi-cellule de référence »** à laquelle on attribue arbitrairement la valeur 0.0V. Ce système est l'électrode standard à hydrogène ESH (NHE en anglais). [2]

Cellule électrochimique :

Une réaction rédox peut se dérouler de façon réversible ou irréversible.

Réversible :

S'il l'on plonge une tôle en zinc métallique dans un solution aqueuse de sulfate de cuivre, une réaction rédox se produit entre Zn et Cu²⁺

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

$$Zn$$

$$CuSO_4$$

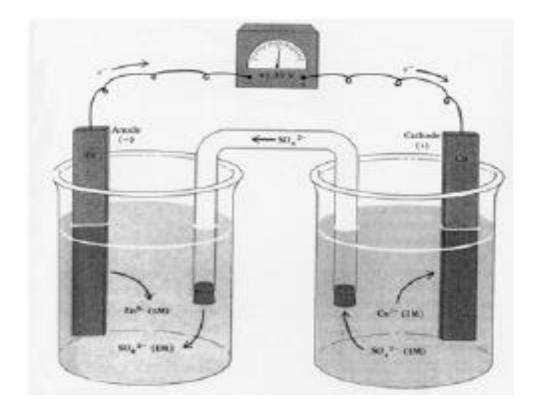
$$Zn^{2+}$$

$$Zn^{2+}$$

$$Cu$$

Irréversible:

Il est possible de séparer les deux demi-réactions dans l'espace. Ceci se fait dans <u>une cellule électrochimique.</u>

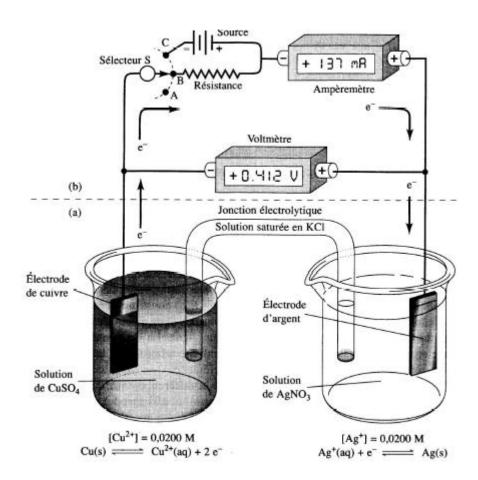


Une cellule électrochimique est constituée de deux chambres qui s'appellent **demi-cellule** et qui sont équipées chacune d'une électrode plongeant dans une solution.

- 1)L'oxydation réside dans l'une des chambres \Rightarrow chambre anodique.
- 2)La réduction se situe dans l'autre⇒ chambre cathodique.

Il faut que les deux chambres soient en double contact pour former un circuit fermé. Les deux électrodes sont liées par un fil métallique qui assure le transfert des électrons et les deux solutions par un **pont salin**(le <u>chlorure de potassium</u> KCl ou <u>nitrate de potassium</u> KNO₃ avec du Agar-Agar) (ou **jonction ionique**) qui assure l'équilibrage des anions. Le pont salin peut-être remplacé par une paroi semi-perméable (ou diaphragme) entre les deux solutions. [1]

Une cellule électrochimique peut fonctionner de 3 manières différentes:



1) à courant nul (ce qui permet de déterminer le potentiel redox d'une des demicellules).

(S-A)

- 2) en mode pile. (S-B)
- 3) en mode électrolyse.(S-C)

Un voltmètre possède une résistance infinie et ne consomme pas de courant. La valeur affichée sur le voltmètre est POSITIVE si le potentiel appliqué à la borne + est le plus positif: les électrons circulent du – vers le +. Un ampèremètre mesure l'intensité du courant sans le perturber car sa résistance est quasi nulle. Lorsque le signe est positif, les électrons circulent du – vers le +. [2]

Convention. ON PLACE TOUJOURS LA BORNE POSITIVE À DROITE (POUR UN VOLTMETRE ET/OU UN AMPEREMETRE).

- <u>Définition d'une pile</u>: c'est une cellule chimique qui transforme l'énergie chimique en énergie électrique récupérable à l'extérieur
- Coment shématiser une pile ?:

Pt,
$$H_2$$
 (p = 1 atm) | H^+ ($a_{H^+} = 1.00M$) || Ag^+ ($a_{Ag^+} = 1.00M$) | Ag .

$$pH = 0!$$

$$ESH \parallel Ag^{+}(a_{Ag}+=1.00M) \mid Ag$$

$$E_{Ag} + /Ag = 0.799V^{[2]}$$

Différents types de piles :

- Piles galvaniques : exemple pile Daniell(En <u>physique</u> et <u>chimie</u>, il s'agit de la création d'un courant électrique par réaction chimique, typiquement entre deux composés chimiques d'électronégativités différentes.)

-Piles à combustible. (La pile à combustible fonctionne à l'inverse de l'<u>électrolyse</u> de l'<u>eau pure</u>. Elle transforme l'énergie <u>chimique</u> en <u>énergie</u> <u>électrique</u> directement. C'est un générateur.

- Elle est semblable à une pile ordinaire. Elle possède une <u>cathode</u> et une <u>anode</u> séparées par un <u>électrolyte</u> qui assure entre autres le passage du courant par transfert ionique des charges.
- Comme une pile classique, elle consomme son oxydant (ici le dioxygène **O**₂) et son réducteur (ici le dihydrogène **H**₂). Elle continue de fonctionner tant qu'elle est approvisionnée en dihydrogène et dioxygène. Le réducteur peut être aussi du <u>méthanol</u> ou du gaz naturel.
- 1. À l'anode, a lieu la réaction d'oxydation suivante : $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
- 2. Il y a donc production de deux électrons par molécule de dihydrogène.
- 3. L'ion H⁺ passe de l'anode à la cathode et provoque un courant électrique par transfert des électrons dans le circuit électrique.
- 4. À la cathode, les ions H^+ sont consommés suivant la réaction de réduction: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

A chaque pile correspond une tension électrique appeler force électromotrice ou f.e.m qui correspond à la différence potentiel des deux électrodes qui la constitue

$$f.e.m = E_1-E_2 = \Delta E$$

Cependant le potentiel d'une électrode n'est pas mesurable. Mais il est rendu possible quand une des électrodes est une électrode de référence standard.

<u>Définition de potentiel d'électrode</u>: ou potentiel d'oxydo-réduction est celui qu'affiche le voltmètre si l'on accroche une demi-cellule (dont le potentiel est à déterminer) à sa borne positive et une électrode ESH à sa borne négative.

Le potentiel standard d'électrode E° d'une demi-réaction est défini comme celui qui s'établit lorsque les activités de tous les réactifs et produits sont unitaires (solutés, gaz et corps purs). On parle de condition normale lorsque la température est fixée à 25°C.

Les électrodes de référence : est une demi-cellule dont le potentiel est connu et reste constant, indépendamment de la composition de l'analyte. Les électrodes de référence idéale possède un potentiel (rapporté à l'électrode standard à hydrogène) constant,

Les différents types d'électrode de référence :

- Electrode au calomel. :

L'électrode au <u>calomel</u> saturée (en KCl) est composée de <u>mercure</u> métallique (Hg) en contact avec du <u>calomel</u> $Hg_2Cl_{2(s)}$ lui-même en équilibre avec une solution de chlorure de potassium (KCl) saturée

Elle est symbolisée par $Hg, Hg_2Cl_{2(s)}|Cl^-$ (solution KCl saturée).

Elle fait intervenir les réactions suivantes ²:

$$2Hg \to Hg_2^{2+} + 2e^-$$

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_{2(s)}$$

Soit:

$$2Hg + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^-$$

Elle fait donc intervenir le couple redox $Hg_2Cl_{2(s)}/Hg$

Le potentiel pris par l'électrode dépend uniquement de la concentration en ions chlorures. Le potentiel de l'électrode au calomel est donc fixé par la concentration de la solution de KCl dans laquelle elle baigne: concentration molaire, décimolaire, ou saturée.

Le <u>potentiel</u> de l'ECS à 25 <u>°C</u> par rapport à l'<u>électrode normale à hydrogène</u> est : $E = 0.248V^{\perp}$

Une telle <u>électrode</u> (ou demi-<u>pile</u>) sert en particulier, comme toutes les <u>électrodes de référence</u>, à déterminer le <u>potentiel électrochimique</u> (inconnu) d'une autre demi-<u>pile</u>.

La demi-équation d'oxydo-réduction associée au couple $Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)}$ est

$$Hg_2Cl_{2(s)} + 2.e^- = 2.Hg_{(l)} + 2.Cl^-$$

L'équation de Nernst qui en dérive est

$$E_{ref} = E^{\circ}(Hg_2Cl_2/Hg) - \frac{R.T}{2.F} \ln a(Cl^-)^2 \approx E^{\circ}(Hg_2Cl_2/Hg) - 0,059 \log \left(\frac{[Cl^-]}{C^{\circ}}\right)$$

où le potentiel standard vaut $E^{\circ}(Hg_2Cl_2/Hg)=0,271V$

Dès qu'il y a précipitation du chlorure de potassium, l'équilibre

$$KCl_{(s)} \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$$
 Est réalisé.

Ainsi, la loi d'action de masse (ou loi de Guldberg et Waage), donne:

$$K_s(KCl_{(s)}) = 7, 0 = a(K^+)_{sat}.a(Cl^-)_{sat} = a(Cl^-)_{sat}^2 = \left(\frac{[Cl^-]}{C^\circ}\right)^2$$

et donc la concentration en Cl- est fixée:

$$E_{ref} \approx E^{\circ}(Hg_2Cl_2/Hg) - \frac{0,059}{2}\log\left(K_s(KCl_{(s)})\right) \approx 0,24V$$

- Electrode argent – chlorure d'argent.

Equation de Nerst:

Toutes les réactions que nous avons considérées ont utilisé des systèmes avec une activité unitaire.

Le principe de Le Châtelier prédit que la concentration (ainsi que la température et la pression) ont un effet sur la position de l'équilibre de toute réaction et donc d'une réaction redox (Walther Nernst (Deutschland), Prix Nobel en 1920).

Envisageons l'équilibre suivant:

$$aA + bB + ... + ne^- \longrightarrow cC + dD + ...$$

 $Ox + ne^- \longrightarrow Red$

Toujours mettre les électrons à gauche de l'équation.

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \dots}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \dots} = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[red]}{[ox]}$$

ssi

$$E = E^{0} - \frac{0.0592}{n} \cdot \log \frac{[C]^{c} \cdot [D]^{d} \dots}{[A]^{a} \cdot [B]^{b} \dots} = E^{0} - \frac{0.0592}{n} \cdot \log \frac{[red]}{[ox]}$$

ou

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \cdot \log \frac{[ox]}{[red]}$$
 Equation de Nernst

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$
 Equation Haselbalch-Henderson

Exemple:

$$Fe^{3+} + e^{-} \longrightarrow Fe^{2+}$$

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$
 Bien que l'on devrait utiliser les activités, on prend le plus souvent les concentrations!

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$

$$E = E^{0} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{p_{H_2}}{[H^{+}]^2}$$

Puisqu'il s'agit d'un gaz dissout, on utilise la pression partielle de $\rm H_2$ dissout dans $\rm H_2O$, soit ca. $\rm 10^{-3}M$

 E^0 [V] ox red La forme oxydée est un oxydant fort. \Rightarrow Mn²⁺_(aq) + 4 H₂O + 1,51 $MnO_{4(aq)} + 5 e^{-} + 8 H^{+}_{(aq)}$ métaux Ag⁺_(aq) + e⁻ + 0,81 $Ag_{(s)}$ Cu²⁺(aq) + 2 e⁻ précieux $Cu_{(s)}$ + 0.35 ≒ H⁺_(aq) + e⁻ 1/2 H_{2(q)} 0,00 standard - 0.76 $2 SO_3^{2^-}_{(aq)} + 2 H_2O + 2 e^- \qquad \leftrightarrows \qquad S_2O_4^{2^-}_{(aq)} + 4 OH^-_{(aq)} - 1,12$ $Na^+_{(aq)} + e^- \qquad \leftrightarrows \qquad Na_{(s)} - 2,71$ métaux communs

La forme réduite est un réducteur fort.

[1]

$$Ox_2 + Red_1 \longrightarrow Ox_1 + Red_2$$

$$\Delta E = E_2^0 + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[ox_2]}{[red_2]} - E_1^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[ox_1]}{[red_1]}$$

$$\Delta E = E_2^0 - E_1^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[ox_2] \cdot [red_1]}{[red_2] \cdot [ox_1]}$$

$$Ni|Ni^{2+}$$
 (a_H+ = 0.2 M) || Cl⁻ (a_{Cl}- = 0.2 M) | Cl₂ (p_{Cl2} = 1 bar), Pt

A priori, il n'est pas possible de prédire quelle est l'anode et quelle est la cathode: on suppose que le Ni est oxydé...

Dès lors
Ni +
$$Cl_2 \longrightarrow Ni^{2+} + 2Cl^{-}$$

$$\Delta E = E_2^0 - E_1^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[ox_2] \cdot [red_1]}{[red_2] \cdot [ox_1]}$$

remplaçons

$$\Delta E = E_{Cl^{-}/Cl_{2}}^{0} - E_{Ni/Ni^{2+}}^{0} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Cl_{2}] \cdot [Ni]}{[Ni^{2+}] \cdot [Cl^{-}]^{2}}$$

Le signe obtenu pour la force électromotrice (>0) nous donne raison: le nickel est oxydé et le chlore est réduit. Par conséquent, le nickel est l'anode et le platine la cathode.

■ Facteurs influençant les réaction d'oxydoréduction

Diverses réactions d'équilibre influencent la concentration d'un ou plusieurs réactifs impliqués dans une réaction redox.

Ceci a pour effet indirect d'influencer le potentiel redox de la réaction considérée.

Les réactions les plus courantes qui influencent le potentiel redox sont:

- 1) une précipitation due à un produit de solubilité minime;
- 2) une réaction acide-base;
- 3) une formation de complexes.

Précipitation:

Envisageons la formation de chlorure d'argent par réaction entre l'argent métallique et les ions chlorures:

$$M + X^{-} \xrightarrow{MX + e^{-}} MX + e^{-}$$

$$MX \xrightarrow{M^{+} + X^{-}} M^{+} + X^{-}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0592}{1} \log[M^{+}] = E^{\circ} + 0.06 \log K_{PS} - 0.06 \log X^{-}$$

$$= E^{\circ} + 0.06pKs - 0.06\log[X^{-}]$$

Exemple:

$$Ag_{(s)} + Cl^{-}$$
 $AgCl + e^{-}$ $K_{PS} = 10^{-9.8}$ $E = 0.8 - 0.06 \cdot 9.8 - 0.06 \cdot log[Cl^{-}]$ $E^{\circ\prime} = 0.800 V - 0.588 V = 0.212 V$

Réaction acido-basique :

Une fois de plus, c'est le principe de Le Châtelier qui permet de rationaliser l'effet du pH sur une réaction redox, pour autant que des H⁺ soient impliqués dans la réaction. L'équilibre est déplacé de manière à minimiser l'effet du pH.

Règle générale:

Si des ions H⁺ sont impliqués dans une équation redox,

Un oxydant est plus fort si le milieu est plus acide

Un **réducteur** est plus fort plus le milieu est basique.

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^ 2H_2O$$
 E^0 1.776V
 $HO_2^- + H_2O + 2e^ 3HO^ E^0$ 0.880V
 $O_2 + 2H^+ + 2e^ H_2O_2$ E^0 0.682V
 H_2O_2 $O_2 + 2H^+ + 2e^ O_2 + 2H^+ + 2e^ O_2 + 2H^+$ $O_2 + 2H^+$ O_2

Les conditions acides favorisent cette réaction

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- - Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{5} log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}$$

E =
$$E^{\circ}$$
-0,9472 pH - $\frac{0,0592}{5}$. $\frac{[Mn2+]}{[MnO-4]}$

pH normal apparent

Le potentiel normal apparent diminue lorsque le pH augmente.

<u>La formation des complexes :</u>

En présence d'un ligand, deux possibilités peuvent se présenter:

- a) le ligand ne forme de complexe qu'avec une espèce.
- b) le ligand forme des complexes avec la forme réduite et la forme oxydée du métal.

a) Une seule espèce forme un complexe.

Ce cas est très fréquent lorsque la réaction redox implique un métal à l'état d'oxydation zéro et un métal cationique.

Exemple:

b) Les deux états d'oxydation forment des complexes.

Exemple :
$$[Fe^{III}(NTA)] + e^{-} \longrightarrow [Fe^{III}(NTA)]^{-} \qquad E^{\circ I} = _{0,32V}$$

$$Fe^{3+} + e^{-} \longrightarrow Fe^{2+} \qquad E^{\circ} = 0.77V$$

prévision des réactions :

Considérons 2 systèmes solubles 1 et 2 de potentiel redox différent :

$$Ox_1 + qe^- - Red_1$$

 $Red_2 - pe^- + Ox_2$

Si le potentiel normal du système Ox_1/Red_1 est plus élevé que le potentiel normal du système Ox_2/Red_2 , lorsque p molécules de Ox_1 réagiront sur q molécules de Red_2 un équilibre s'établira, équilibre qui est fonction du potentiel redox de chacun des systèmes.

$$pOx_1 + pqe^- ---- pRed_1$$
 $qRed_2 ---- pqe^- + qOx_2$

$$pOx_1 + qRed_2 \text{-----} pRed_1 \text{+} \ q \ Ox_2$$

À cette réaction, correspond une constante d'équilibre K :

$$\frac{[Red_1]^p [Ox_2]^q}{K=}$$

$$[Ox_1]^p [Red_2]^q$$

Pour chaque système le potentiel est donné par la loi de Nernst. Les potentiels E correspondant à chaque système sont égaux, puisque ces systèmes sont en équilibre, E°_{1} et E°_{2} étant respectivement les potentiels normaux de chacun des systèmes :

$$0,059 \qquad [Red_1]^p [Ox_2]^q$$

$$E^{\circ}_{1} - E^{\circ}_{2} = \frac{}{pq} \qquad [Ox_1]^p [Red_2]^q$$

$$0,059$$

$$E^{\circ}_{1}-E^{\circ}_{2}=\frac{1}{1-1}\log K$$

$$pq$$

Calcul de la constante d'équilibre :

$$(E^{\circ}_{1}-E^{\circ}_{2}) p q$$

$$\log K = 0.059$$

Avec p, q est le nombre d'électrons mis en jeu

Une réaction peu t être considérée comme totalement déplacée dans un sens si K est de l'ordre de 10000 ou 1/10000. Par exemple pour un échange monoélectronique, la différence des potentiels normaux de chacun des systèmes doit être supérieure ou égale à 0,30V. [3]

V. Application des réactions d'oxydoréduction :

- 1) Industrie chimique par exemple fabrication du dichlore et de l'hydrogène de sodium, électrosynthèse de composés organique
- 2) Métallurgie : fabrication de l'aluminium, de métaux alcalins
- 3) la lutte contre la corrosion
- 4) Stockage et conversion de l'énergie (pile et accumulateur)
- 5) Élucidation des mécanismes biologique par exemple la conduction nerveuse, la photosynthèse, la chaîne d'oxydation......
- 6) Les méthodes d'analyses électrochimique ou non [4]