

Oxydoréduction en solution aqueuse

Il y a assez peu de choses à connaître par cœur dans ce chapitre, mais il y a un certain nombre de savoir-faire.

Savoirs :

Définitions à connaître :

Oxydant : espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons

Réducteur : espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons

Ampholyte redox : espèce oxydante dans un couple redox et réductrice dans un autre.

La seule formule de ce chapitre est bien sûr la relation de Nernst :

Pour un couple de demi-équation électronique $\alpha\text{Ox} + n\text{e}^- = \beta\text{Red}$, le potentiel se calcule par

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}^\alpha}{a_{\text{red}}^\beta} \right) \approx E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{a_{\text{ox}}^\alpha}{a_{\text{red}}^\beta} \right) \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

La dernière chose à connaître est l'électrode standard à hydrogène : il faut savoir que c'est elle qui sert de référence absolue ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$ quelle que soit la température) et quel est le montage expérimental correspondant.

Savoir-faire :

Équilibrer une demi-équation électronique :

On commence par équilibrer **l'atome central**, puis les **oxygènes** avec de l'eau, puis les **hydrogènes** avec H^+ puis on ajoute les **électrons**. Dans le cas d'un milieu basique, je conseille d'équilibrer en milieu acide puis d'ajouter à gauche et à droite autant d'ions OH^- que d'ions H^+ .

Équilibrer une réaction redox :

D'abord équilibrer les deux demi-équations électroniques, puis les combiner afin de faire disparaître les électrons de l'équation finale.

Calculer un nombre d'oxydation (ou degré d'oxydation) :

Pour chaque liaison, il faut attribuer le doublet **liant** à l'atome le **plus électronégatif**. La charge de chaque atome correspond à son degré d'oxydation. En général, on peut s'aider du fait que, sauf cas particuliers, $n.o(\text{O}) = -2$ et $n.o(\text{H}) = +1$.

Rmq : - pour une molécule ou un complexe neutre, la somme des n.o. est nulle, et pour les ions et les complexes chargés, elle est égale à la charge
- connaître les cas où $n.o(\text{O}) \neq -2$ et $n.o(\text{H}) \neq +1$.

Un des savoir-faire les plus important est l'étude complète d'une pile électrochimique. Je détaille l'étude chronologique d'une pile (dans le cadre d'un exercice, les questions sont en général posées dans cet ordre).

Dans l'énoncé, on donne la composition des demi-piles :

- commencer par calculer le potentiel de chacune d'elles grâce à la relation de Nernst
- celle de potentiel le plus élevé sera le pôle positif de la pile (donc l'autre sera le pôle négatif)
- le pôle positif est appelé **cathode**. Il s'y passe une réduction : écrire la demi-équation
- le pôle négatif est appelé **anode**. Il s'y passe une oxydation : écrire la demi-équation
- on peut alors calculer la f.é.m. : $e = E^+ - E^-$. (Elle doit être **positive**)
- ensuite, on demande généralement le schéma de la pile : cellules, réactions aux électrodes, sens du courant et des électrons. Ne pas oublier le **pont électrolytique!!!**
- pour le calcul de la constante de réaction, écrire l'égalité des potentiels à l'équilibre et faire apparaître la constante de réaction.
- savoir quelles sont les espèces qui apparaissent, quelles sont celles qui disparaissent.
- savoir que la pile est usée lorsque les deux potentiels sont égaux ($e = 0 \text{ V}$)

Conclusion :

Il y a assez peu de choses dans ce chapitre, mais il peut être couplé à n'importe quel autre chapitre de solution aqueuse (ce qui est généralement le cas) :

- il faut donc savoir exprimer un potentiel en fonction du pH
- dans une pile, on peut faire en sorte qu'il y ait soit de la complexation, soit de la précipitation : dans ce cas, la mesure de la f.é.m. permet des calculs de constantes (β , K_f , $K_s...$)
- pour finir, une notion de deuxième année qui couple l'oxydoréduction à la thermodynamique :

Pour une demi-équation du type $\alpha \text{Ox} + n e^- = \beta \text{Red}$, on a $\Delta_r G^\circ = -n F E^\circ$

Cela permet donc de calculer des constantes de réaction d'une autre manière.