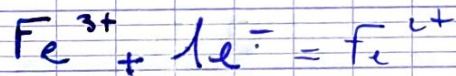
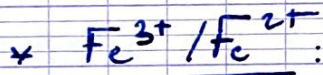
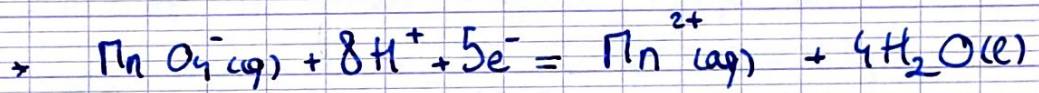
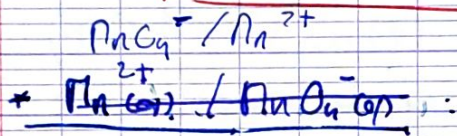


I / Réactions d'oxydoréduction

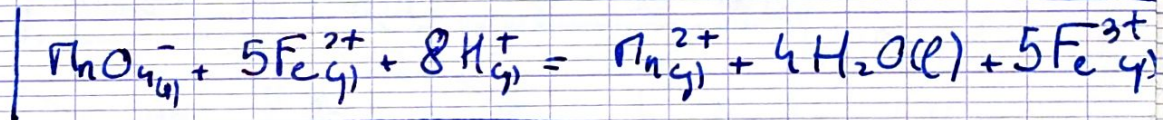
1 / Rappel

→ slide

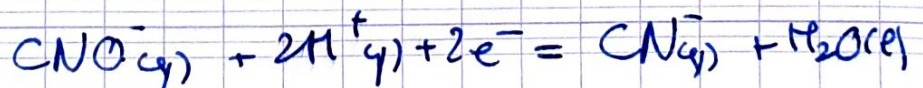
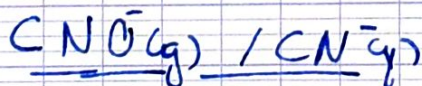
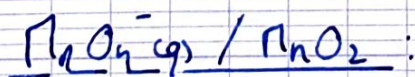
2 / Réaction en milieu acide ou basique

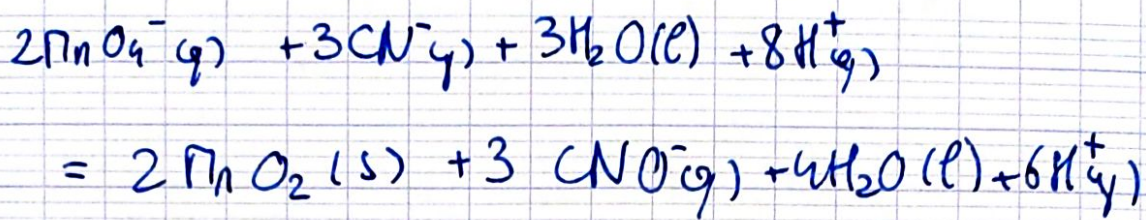


→ Les e^- n'existent pas en solution:

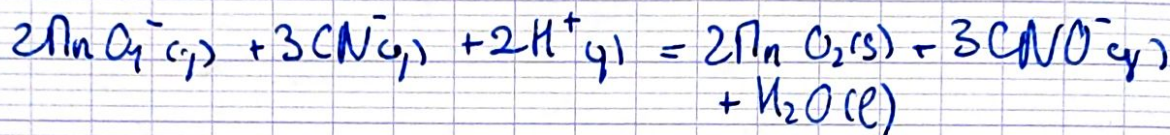


Cette réaction se réalise en milieu acide (nécessite des H^+) mais certaines ont besoin d'être en milieu basique: ex: oxydation de $\text{CN}^- (\text{aq})$ par $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$





→ En simplifiant :



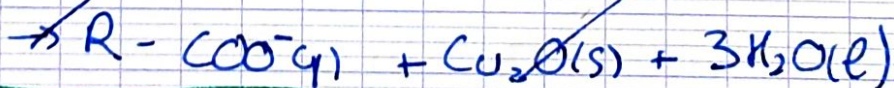
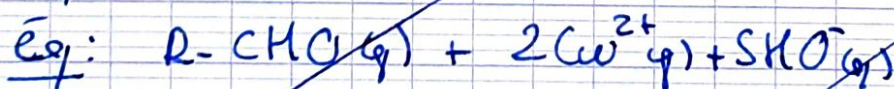
On rajoute autant de $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ qu'il ya de $\text{H}^+ (\text{aq})$:



3 / Application en chimie organique

Test de la liqueur de Fehling :

permet de mettre en évidence la présence d'aldéhyde et plus généralement la présence de sucre réducteur
 et le glucose.



- slide

II - Potentiel d'un couple oxydant/réducteur

1) Mesure

Chaque couple a un potentiel :
Or on ne peut mesurer que des ddp

→ ~~Electrode standard à hydrogène (ESH)~~

→ nécessité de 2 demi-piles : chaque demi-pile constitue d'un couple redox :

→ Pour avoir une ref dans la mesure de potentiel : ESH
une électrode de platine est plongée dans une solution de $H^+(aq)$ à $1M$ et avec des $O_2(g)$ pur barbote à 1 bar. → potentiel standard du couple $H_2^+(g)/H_2(g)$ fixé à 0V.

$$\text{On note : } f_{\text{emf}} = E(\text{Ox/Red}) - E_{\text{SH}} = \text{CV}$$

→ En pratique : On utilise une électrode de $Ag/AgCl$
 $Ag(s) / AgCl(s)$ où $E = 0,235 \text{ mV}$

2) Potentiel de Nernst Relation de Nernst

→ Calcul du potentiel : $\times \text{Ox} + B B \rightleftharpoons \times \text{Red} + S D$

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{R \times T}{n F} \times \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}^{\times} a_{\text{B}}^{\beta}}{a_{\text{Red}}^{\times} a_{\text{D}}^{\delta}} \right)$$

avec: E° : potentiel standard du couple en V.
 R : constante des g.P, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 T : Température en K
 n : nombre d' e^- échangés.
 F : constante de Faraday: $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

A 25°C:

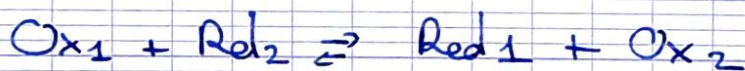
$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{\text{Ox}}^{\alpha} a_{\text{B}}^{\beta}}{a_{\text{Red}}^{\delta} a_{\text{C}}^{\gamma}} \right)$$

Ex: $\text{Co}^{2+}(\text{aq}) / \text{Co(s)}$

$$E(\text{Co}^{2+}(\text{aq}) / \text{Co(s)}) = E^\circ(\text{Co}^{2+}(\text{aq}) / \text{Co(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Co}^{2+}]}{c^\circ} \right)$$

avec $E^\circ(\text{Co}^{2+}(\text{aq}) / \text{Co(s)}) = 0,34 \text{ V}$.

3) Constante d'équilibre



$$K^\circ(T) = 10^{\frac{n}{0,06} \times (E_1^\circ - E_2^\circ)}$$

$= 25^\circ\text{C}$

ex: $E^\circ(\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})) = 1,51 \text{ V}$

$E^\circ(\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) / \text{Fe}^{2+} (\text{aq})) = 0,77 \text{ V}$

$$K^\circ = 10^{646}$$

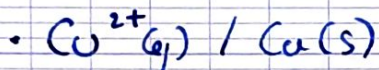
→ slide Ox / Rd fort

$$\log \left(\frac{(Cu^{2+})}{(Zn^{2+})} \right) = \frac{0,4120}{-2}$$

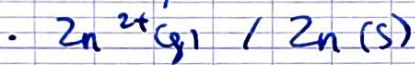
III - Réaction spontanée et forcée

1) Pile : réaction spontanée

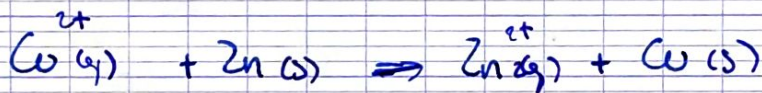
→ en force les e^- à passer dans un circuit élec pour récupérer de l'énergie chimique



$$E^{\circ}(Cu^{2+}(aq) / Cu(s)) = 0,31V$$



$$E^{\circ}(Zn^{2+}(aq) / Zn(s)) = -0,79V$$



$$K^{\circ}(25^{\circ}C) = 4,6 \cdot 10^{36}$$

$$Q_{initial} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \sim 1$$

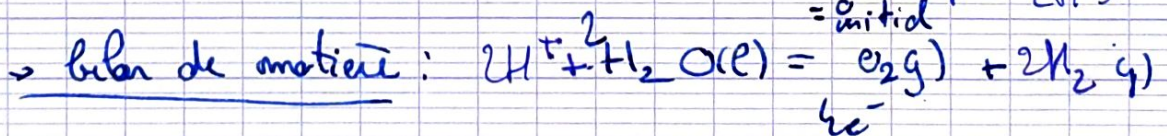
$$\Rightarrow \frac{Q_{initial}}{K^{\circ}} \rightarrow \text{slide}$$

À vide
on a force
= $E(Cu^{2+}/Cu)$
- $E(Zn^{2+}/Zn)$
= $E^{\circ}(Cu)$
= 1,1 V, on
man 1,04V

2) Electrolyse : réaction forcée

→ slide $K^{\circ}(T) = 10^{-82}$

$$Q_F = \frac{P_{H_2}^2 P_{O_2} C^{O_2}}{P_{O_3} [H^+]^2}$$



Charge totale ayant traversé l'électrolyseur:

$$Q = I \cdot t$$

$$A.N \quad Q = \underline{\underline{10199 C}}$$

$$\text{Or } Q = n(e^-) \times F$$

↑
moles d' e^-

$$\text{Or } n_{H_2} = \frac{n(e^-)}{2}$$

$$\text{A.N: } \underline{1 \text{ h } H_2 = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

On peut définir: $\eta = \frac{n_{\text{act}} e^-}{n_{\text{th}}}$

$$\text{A.N: } n_{\text{act}} = \frac{P_0 V_{\text{m}}}{RT} = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol } L^{-1}$$

$$\underline{\eta = 0,79}$$