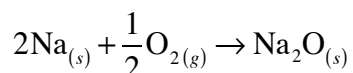


Chapitre 3 : réactions d'oxydo-réduction

1. Généralités

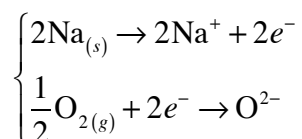
Une réaction d'oxydo-réduction traduit un transfert d'électron(s) entre deux espèces chimiques.

Exemple : oxydation du sodium métallique par le dioxygène



L'équation de la réaction ne faisant pas apparaître le transfert d'électrons entre les deux réactifs, on écrit les demi-réactions mettant en évidence la modification de la structure électronique des constituants.

Exemple :



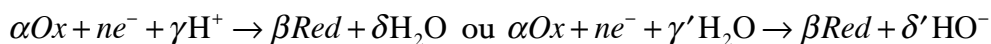
On note les rôles différents et complémentaires des deux réactifs :

- le premier est donneur d'électrons (dans notre exemple, le sodium) ; il s'agit du réducteur
- le second est accepteur d'électrons (dans notre exemple, le dioxygène) ; il s'agit de l'oxydant

Le réducteur qui perd des électrons subit une réaction d'oxydation tandis que l'oxydant, qui gagne des électrons, subit une réaction de réduction. Chaque demi-réaction met en jeu une forme oxydée et une forme réduite d'une même espèce chimique ; on parle de couple redox Ox / Red .

Exemple : la réaction d'oxydation fait intervenir le couple Na^+ / Na et la réaction de réduction le couple $\text{O}_2 / \text{O}^{2-}$.

D'une manière générale, une réaction d'oxydoréduction met en jeu deux couples redox Ox_1 / Red_1 et Ox_2 / Red_2 pour chacun desquels on peut écrire une demi-réaction du type :



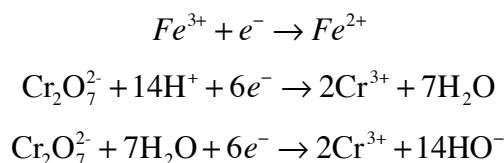
Remarque : comme pour n'importe quelle réaction chimique, l'équation d'une demi-réaction doit vérifier la conservation de la charge électrique et des éléments chimiques ; ces réactions ayant lieu en solution aqueuse, il sera parfois nécessaire de faire intervenir soit des protons (H^+) (ou ions oxonium (H_3O^+)) en milieu acide, soit des ions hydroxyde (HO^-) en milieu basique et des molécules d'eau (H_2O) dans le bilan.

Afin d'équilibrer la demi-réaction, on pourra procéder comme suit :

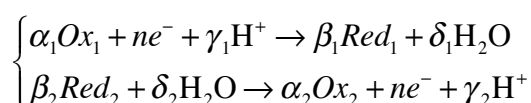
- on choisit α et β de manière à assurer la conservation de l'élément chimique
- on choisit γ et δ (γ' et δ') afin d'assurer la conservation des éléments H et O
- on déduit n afin d'assurer la conservation de la charge électrique

Exercice : écrire les demi-réactions redox des couples $(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$ et $(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+})$ en milieu acide ou basique.

Correction : on a



Afin d'écrire la réaction d'oxydoréduction entre Ox_1 et Red_2 , on écrit les deux demi-réactions en multipliant le cas échéant chacune d'elles afin que le nombre d'électrons échangé soit le même puis on les ajoute.

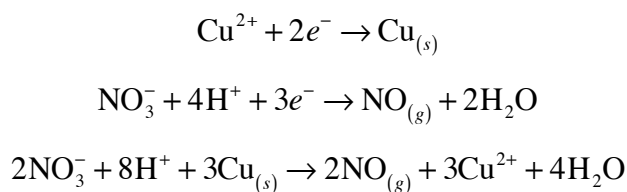


Exercice : écrire en milieu acide, la réaction des ions ferreux Fe^{2+} avec les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Correction : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

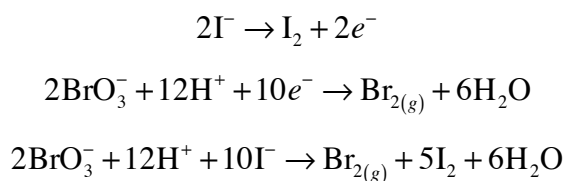
Exercice : écrire en milieu acide, la réaction d'oxydation du cuivre solide $\text{Cu}_{(s)}$ par les ions nitrate NO_3^- . Les couples mis en jeu sont $(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)})$ et $(\text{NO}_3^- / \text{NO}_{(g)})$

Correction : on a



Exercice : écrire en milieu acide, la réaction d'oxydation des ions iodure I^- par les ions bromate BrO_3^- . Les couples mis en jeu sont $(\text{I}_2 / \text{I}^-)$ et $(\text{BrO}_3^- / \text{Br}_{2(g)})$

Correction : on a



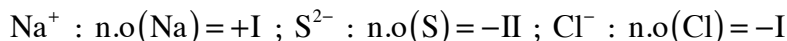
2. Nombres d'oxydation

2.1. Définition

Le nombre d'oxydation (n.o) caractérise l'état d'oxydation d'un élément chimique engagé dans un ion ou une molécule. Il s'agit d'un nombre entier, algébrique, noté le plus souvent en chiffre romain.

Afin d'établir le n.o d'un élément, on adopte les conventions suivantes :

- dans le cas d'un ion simple, le n.o est le nombre algébrique de charge de l'ion
exemples :



- dans le cas d'un ion complexe, la somme des nombres d'oxydation doit être égale au nombre algébrique de charge globale de l'ion

$$\sum \text{n.o} = z$$

- dans le cas d'une molécule, la somme des nombres d'oxydation doit être égale au nombre algébrique de charge globale de la molécule soit zéro

$$\sum \text{n.o} = 0$$

dans une molécule, le n.o traduit la déformation limite des liaisons covalentes dues à la polarisation de celle-ci. On attribue ainsi le doublet de liaison à l'atome le plus électronégatif.

exemple : pour H-Cl, l'atome de chlore étant plus électronégatif que celui d'hydrogène, le doublet lui est attribué ce qui équivaut à dire que dans un cas limite, on aurait $\text{H}-\text{Cl} \Leftrightarrow (\text{H}^+, \text{Cl}^-)$ soit $\text{n.o}(\text{H}) = +\text{I}$ et $\text{n.o}(\text{Cl}) = -\text{I}$

Il découle de la dernière convention que :

- pour un corps simple diatomique, la liaison n'étant pas polarisée, on a : $\text{n.o} = 0$
- pour un corps composé usuel, l'hydrogène est à l'état d'oxydation +I et l'oxygène à l'état d'oxydation -II. On retiendra toutefois deux exceptions :
 - les hydrures métalliques pour lesquels $\text{n.o}(\text{H}) = -\text{I}$ (exemples : NaH ou AlH_3)
 - les peroxydes pour lesquels $\text{n.o}(\text{O}) = -\text{I}$ (exemple : $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$)

Exercice : déterminer le n.o

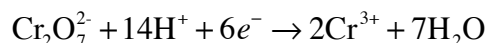
- du carbone pour le dioxyde de carbone CO_2
- du chrome pour l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- du manganèse dans l'ion permanganate MnO_4^-
- de l'azote dans l'acide nitrique HNO_3

Correction :

- $\text{n.o}(\text{C}) + 2\text{n.o}(\text{O}) = \text{n.o}(\text{C}) + 2 \times (-\text{II}) = 0 \Leftrightarrow \text{n.o}(\text{C}) = +\text{IV}$
- $2\text{n.o}(\text{Cr}) + 7\text{n.o}(\text{O}) = 2\text{n.o}(\text{Cr}) + 7 \times (-\text{II}) = -\text{II} \Leftrightarrow \text{n.o}(\text{Cr}) = +\text{VI}$
- $\text{n.o}(\text{Mn}) + 4\text{n.o}(\text{O}) = \text{n.o}(\text{Mn}) + 4 \times (-\text{II}) = -\text{I} \Leftrightarrow \text{n.o}(\text{Mn}) = +\text{VII}$
- $\text{n.o}(\text{N}) + 3\text{n.o}(\text{O}) + \text{n.o}(\text{H}) = \text{n.o}(\text{N}) + 3 \times (-\text{II}) + \text{I} = 0 \Leftrightarrow \text{n.o}(\text{N}) = +\text{V}$

Lors d'une réaction d'oxydation ou de réduction, la variation du nombre d'oxydation correspond au nombre d'électrons perdus ou gagnés par un atome de l'élément chimique oxydé ou réduit.

Par exemple, si on considère la réaction de réduction des ions dichromate



chacun des deux atomes de chrome passe de $\text{n.o}(\text{Cr}) = +\text{VI}$ à $\text{n.o}(\text{Cr}) = +\text{III}$ gagnant ainsi trois électrons.

2.2. Nombre d'oxydation et structure électronique

On s'intéresse ici au cas de l'élément soufre dont la configuration électronique fait apparaître sur la couche de valence six électrons : $3s^2 3p^4$

Afin d'acquiescer la structure électronique d'un gaz noble, il peut :

- gagner deux électrons pour avoir la structure de l'argon ($\text{n.o}(\text{S}) = -\text{II}$)
- perdre six électrons afin d'obtenir la structure du néon ($\text{n.o}(\text{S}) = +\text{VI}$)

Le nombre d'oxydation du soufre peut ainsi varier de $-\text{II}$ à $+\text{VI}$.

$-\text{II}$	0	$+\text{II}$	$+\text{IV}$	$+\text{VI}$
Sulfures (H_2S , S^{2-})	Soufre naturel (S_8)	Thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	Sulfite (SO_3^-)	Sulfate (SO_4^{2-})

Si on considère l'exemple de l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et qu'on détermine le nombre d'oxydation du soufre, on obtient :

$$2\overline{\text{n.o}}(\text{S}) + 3\text{n.o}(\text{O}) = 2\overline{\text{n.o}}(\text{S}) + 3 \times (-\text{II}) = -\text{II} \Leftrightarrow \overline{\text{n.o}}(\text{S}) = +\text{II}$$

Il ne s'agit pourtant que du nombre d'oxydation moyen du soufre car les deux atomes de soufre ne jouent pas le même rôle dans l'ion thiosulfate. Pour s'en convaincre, il suffit d'examiner l'ion sulfate.



L'atome de soufre terminal ne joue pas le même rôle que l'atome de soufre central analogue à celui intervenant dans l'ion sulfate. La double liaison $\text{S}=\text{S}$ n'étant pas polarisée, pour l'atome terminal, on a $\text{n.o}(\text{S}) = 0$. On a alors pour l'atome central :

$$0 + \text{n.o}(\text{S}) + 3\text{n.o}(\text{O}) = \text{n.o}(\text{S}) + 3 \times (-\text{II}) = -\text{II} \Leftrightarrow \text{n.o}(\text{S}) = +\text{IV}$$

Pour l'ion thiosulfate, on a donc un atome de soufre avec $\text{n.o}(\text{S}) = 0$, l'autre avec $\text{n.o}(\text{S}) = +\text{IV}$.

Il arrive parfois que le calcul conduise à un nombre d'oxydation rationnel. Une fois de plus, il ne s'agit que du nombre moyen.

C'est le cas pour l'ion tétrathionate ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$). On a :

$$4\overline{\text{n.o}}(\text{S}) + 6\text{n.o}(\text{O}) = 4\overline{\text{n.o}}(\text{S}) + 6 \times (-\text{II}) = -\text{II} \Leftrightarrow \overline{\text{n.o}}(\text{S}) = +\frac{\text{V}}{\text{II}}$$

Il faut alors considérer la molécule pour déterminer le rôle et le nombre d'oxydation des différents atomes de soufre. On obtient deux atomes centraux de soufre au degré $\text{n.o}(\text{S}) = 0$ et deux (les atomes finaux de la chaîne « soufre ») au degré $\text{n.o}(\text{S}) = +\text{V}$.

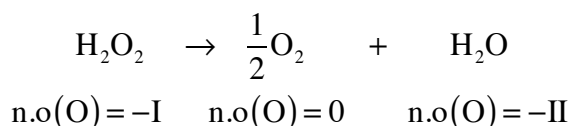
2.3. Cas particuliers

Certaines espèces présentent la particularité d'appartenir à plusieurs couples redox en tenant le rôle d'oxydant pour l'un et de réducteur pour l'autre. On parle alors d'ampholyte redox.

exemple : les ions Fe^{2+} appartiennent à la fois au couple $(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$ et au couple $(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)})$.

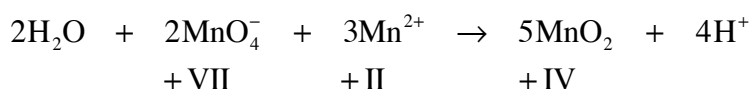
Dans certaines réactions, un même élément peut subir à la fois une réaction d'oxydation et réaction de réduction. Dans ce cas, le nombre d'oxydation de l'élément va simultanément augmenter et diminuer. On parle alors de réaction de dismutation.

exemple : dismutation de l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène)



La réaction inverse transformant un élément chimique présent sous deux nombres d'oxydation différents en une espèce contenant l'élément chimique à un nombre d'oxydation intermédiaire est appelée une rétrodismutation ou médiamutation.

exemple : médiamutation du manganèse

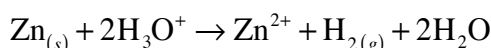


3. Piles électrochimiques

3.1. Principe

Une pile est un dispositif susceptible de fournir de l'énergie électrique via une circulation d'électrons, ceux-ci provenant d'une réaction d'oxydoréduction

Expérience à réaliser : si on plonge une barre de zinc dans un bécher contenant de l'acide chlorhydrique, on a la réaction d'oxydoréduction

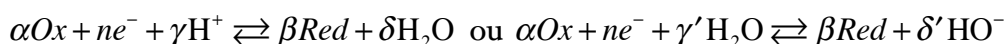


On observe ainsi un dégagement gazeux de dihydrogène. Toutefois, l'échange d'électrons s'effectue à l'interface solide-liquide c'est-à-dire au niveau de la surface de la lame de zinc. Il n'est ainsi pas possible de récupérer l'énergie électrique.

D'une manière générale, il est ainsi nécessaire de séparer les deux couples redox (ox_1/red_1) et (ox_2/red_2) c'est-à-dire de réaliser les réactions d'oxydation et de réduction dans deux compartiments différents. On crée ainsi un mouvement d'électrons d'une cellule à une autre via un circuit extérieur.

3.2. Demi-piles et électrodes

Une demi-pile est constituée d'une électrode plongeant dans une cellule contenant les deux membres d'un couple (ox/red). La demi-pile est alors le siège d'une demi-réaction redox



L'électrode assure quant à elle la connexion de la demi-pile avec le circuit extérieur.

On définit une électrode comme un système constitué de deux phases conductrices mises en contact et pouvant être le siège d'un transfert de charge. Ces deux phases diffèrent par la nature des porteurs de charge :

- pour l'une, la conduction est assurée par des électrons ; il s'agit le plus souvent d'un métal mais peut aussi être constitué de graphite
- pour l'autre, la conduction est assurée par des ions ; c'est un électrolyte

Le transfert d'électrons s'effectue à l'interface entre les deux phases. Si l'électrode est le siège d'une oxydation (production d'électrons ; borne -), elle est appelée anode. Si elle est le siège d'une réduction (réceptrice d'électron ; borne +), elle est appelée cathode.

Les éléments constitutifs d'une électrode sont toujours indiqués séparés par un trait vertical.

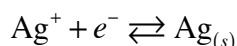
Exemple : électrode $Pt|Fe^{3+}|Fe^{2+}$

On distingue plusieurs types d'électrodes :

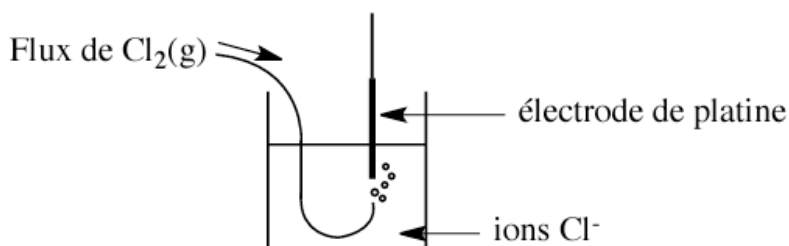
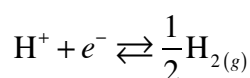
- les électrodes de première espèce : il peut s'agir d'un métal plongé dans une solution contenant un de ses ions ou d'un gaz barbotant dans une solution contenant un de ses ions

exemples :

- électrode d'argent $Ag_{(s)}|AgNO_3$: fil d'argent plongé dans une solution de nitrate d'argent

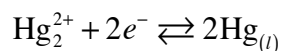


- électrode à hydrogène $Pt|H_{2(g)}|H^+$: on associe au dihydrogène gazeux et à l'acide au platine, inerte du point de vue redox et siège des échanges d'électrons (donc de la réaction).

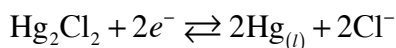


- les électrodes de deuxième espèce : il s'agit d'un métal en contact avec un sel peu soluble et un autre sel à anion commun

exemple : électrode au calomel $\text{Hg}_{(l)} | \text{HgCl}_{2(s)} | \text{K}^+, \text{Cl}^-$: le calomel ($\text{HgCl}_{2(s)}$) étant très peu soluble dans l'eau, il n'y a pratiquement pas d'ions Hg_2^{2+} libres. Ainsi, au lieu d'écrire



on écrit plutôt

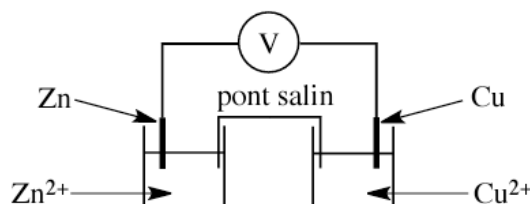


- les électrodes de troisième espèce : il s'agit d'un métal inerte plongé dans une solution contenant les deux membres d'un couple redox.

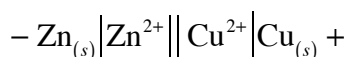
exemple : électrode $\text{Pt} | \text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$

3.3. Premier exemple de pile : la pile Daniell

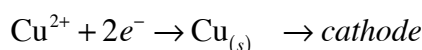
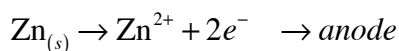
Expérience à réaliser : on fabrique une pile Daniell qui fait intervenir les couples ($\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$) et ($\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$) ; pour cela, on utilise deux béchers contenant respectivement 100 mL d'une solution de sulfate de zinc et 100 mL d'une solution de sulfate de cuivre de concentration 1 mol.L^{-1} dans lesquels on plonge respectivement une lame de zinc et une lame de cuivre.



Afin de permettre les échanges électroniques entre les deux demi-piles, on utilise un pont salin. La pile est ainsi notée



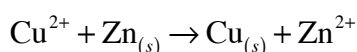
Par convention, on note les séparations de phase par un trait vertical et les jonctions par pont ou paroi poreuse par un double trait vertical. En outre, on indique la polarité de chaque demi-pile.

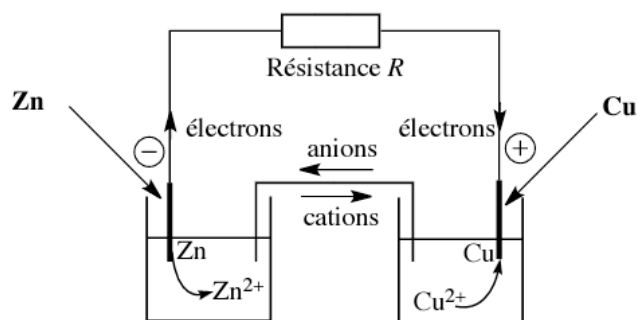


A l'aide d'un voltmètre, on constate expérimentalement qu'il existe une différence de potentiel entre les deux électrodes de la pile. En branchant la borne COM sur l'électrode de zinc, on mesure : $U_0 \simeq 1,1 \text{ V}$ ce qui prouve expérimentalement la polarité de la pile.

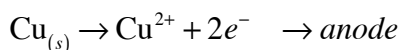
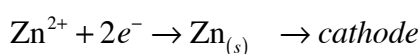
Cette pile possède deux modes de fonctionnement :

- fonctionnement en générateur (pile) : on remplace le voltmètre par une résistance. L'énergie chimique est transformée en énergie électrique, elle-même transformée en énergie calorifique par la résistance (effet Joule). La pile est le siège de la réaction (sens naturel) :

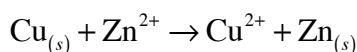




- fonctionnement en récepteur (électrolyseur) : on remplace la résistance par un générateur monté en opposition (+ sur l'électrode de cuivre et - sur l'électrode de zinc) et de f.e.m supérieure à U_0 . Le générateur impose ainsi un courant en sens inverse du cas précédent. L'énergie électrique fournie par le générateur est ainsi transformée en énergie chimique. On a alors pour chaque demi-pile les réactions :



soit la réaction totale :



La réaction s'effectue dans le sens non-naturel.

On retiendra :

	Pile	Electrolyseur
Mode	générateur	récepteur
Réaction	spontanée	non-spontanée
Cathode	réduction au pôle +	réduction au pôle -
Anode	oxydation au pôle -	oxydation au pôle +

3.4. Potentiel d'électrode - Formule de Nernst

L'étude précédente a mis en évidence l'importance de la différence de potentiel entre les deux électrodes de la pile. Il convient de s'intéresser maintenant au potentiel de chaque électrode.

Tout comme en électricité, le potentiel d'une électrode est défini à une constante additive près. Il est ainsi nécessaire de définir un potentiel de référence (équivalent de la masse pour les circuits électriques). Pour cela, on utilise une électrode standard à hydrogène (ESH) : il s'agit d'une électrode de platine plongée dans une solution acide ($[\text{H}_3\text{O}^+] = C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$) et soumise à un courant gazeux ($P_{\text{H}_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$). On prend par convention :

$$E_{ESH}^\circ = 0 \text{ V}$$

On définit ainsi le potentiel d'une électrode ou d'un couple (*ox/red*) comme la f.e.m d'une pile formée avec une ESH à gauche (considérée arbitrairement comme la borne - et donc reliée à la borne COM du voltmètre) et l'électrode étudiée à droite

$$U = E_{ox/red} - E_{ESH}^{\circ} = E_{ox/red}$$

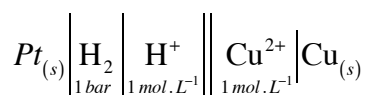
Remarque : U peut être positive ou négative (si l'ESH s'avère correspondre en réalité à la borne -) ; le potentiel d'une électrode est donc une grandeur algébrique.

Lorsque l'électrode est réalisée de telle façon que $a(ox) = a(red) = 1$, alors le potentiel mesuré est égal au potentiel standard :

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^{\circ}$$

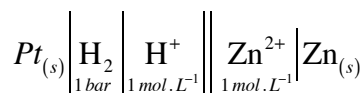
Retour sur la pile Daniell (étudiée à 25°C) :

- avec la pile suivante



on mesure : $E_{Cu^{2+}/Cu_{(s)}}^{\circ} = +0,34\text{ V}$

- avec la pile suivante

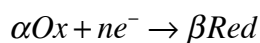


on mesure : $E_{Zn^{2+}/Zn_{(s)}}^{\circ} = -0,76\text{ V}$

- on retrouve bien les résultats de la pile Daniell

$$U = E_{Cu^{2+}/Cu_{(s)}}^{\circ} - E_{Zn^{2+}/Zn_{(s)}}^{\circ} = 0,34 - (-0,76) = 1,1\text{ V}$$

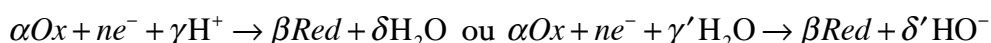
Nous admettrons la formule de Nernst du potentiel de l'électrode constituée du couple (*ox/red*). Si la réaction s'écrit :



alors, à 25°C , le potentiel a pour expression :

$$E_{(ox/red)} = E_{(ox/red)}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a^{\alpha}(ox)}{a^{\beta}(red)} \right)$$

Si, dans l'écriture de la réaction, des ions hydroxyde ou oxonium interviennent



alors le formule de Nernst s'écrit :

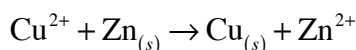
$$E_{(ox/red)} = E_{(ox/red)}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a^{\alpha}(ox) a^{\gamma}(H^+)}{a^{\beta}(red)} \right) \text{ ou } E_{(ox/red)} = E_{(ox/red)}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a^{\alpha}(ox)}{a^{\beta}(red) a^{\delta'}(HO^-)} \right)$$

3.5. Force électromotrice d'une pile

On s'appuie sur l'exemple de la pile Daniell dont la force électromotrice s'écrit :

$$\begin{aligned}
 e = U &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu}_{(s)})} \right) - \left(E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Zn}_{(s)})} \right) \right) \\
 &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Zn}^{2+})} \right) \\
 &= e^{\circ} - 0,03 \log(Q_r)
 \end{aligned}$$

Comme la réaction d'oxydoréduction de la pile s'écrit :



on a :

$$Q_r = \frac{a(\text{Zn}^{2+})a(\text{Cu}_{(s)})}{a(\text{Cu}^{2+})a(\text{Zn}_{(s)})}$$

e° est appelée f.e.m standard. Durant le fonctionnement de la pile, on a : $a(\text{Cu}^{2+}) \searrow$ et $a(\text{Zn}^{2+}) \nearrow$ donc $Q_r \nearrow$. Il arrive ainsi un moment où

$$e = 0$$

Dans ce cas, l'équilibre est atteint, équilibre électrique mais aussi équilibre chimique. On a alors :

$$Q_{r_{eq}} = K^{\circ}(T)$$

On peut ainsi écrire :

$$e^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}}^{\circ} = 0,03 \log(K^{\circ}(T))$$

D'une manière générale, pour une pile donnée, on peut écrire :

$$e = e^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log(Q_r)$$

où Q_r est le quotient réactionnel de la réaction d'oxydoréduction et n le nombre d'électrons échangés

3.6. Capacité d'une pile

On appelle capacité d'une pile la quantité d'électricité débitée par celle-ci entre le début du fonctionnement de la pile et son équilibre chimique.

Notons ξ_{eq} (en mol) l'avancement à l'équilibre chimique. La quantité d'électrons échangés a pour expression :

$$N_{\text{electrons}} = n \xi_{eq} \mathcal{N}_a$$

La charge électrique ainsi transférée s'écrit :

$$Q = n\xi_{eq} \mathcal{N}_a e = n\xi_{eq} \mathcal{F}$$

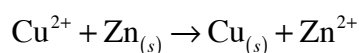
On introduit le faraday comme la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons

$$\mathcal{N}_a e = \mathcal{F} = 96500 \text{ C}$$

On utilise couramment une autre unité, l'ampère-heure : $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$

Exercice : calculer la capacité de la pile Daniell étudiée précédemment et la comparer à celle d'une pile alcaline AA 1,5V – 2600 mAh

Correction : on a

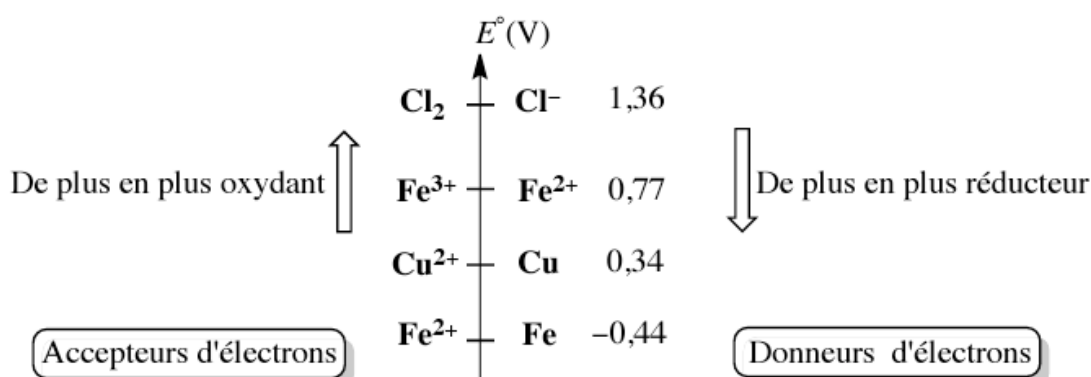


$$\begin{array}{ccccccc} t = 0 & 0,1 & \text{excès} & \text{excès} & \text{donc } Q = n\xi_{eq} \mathcal{F} = 2 \times 0,1 \times 96500 = 5360 \text{ mAh.L}^{-1} \\ \text{à l'eq} & - & \text{excès} & \text{excès} & 0,1 \end{array}$$

4. Équilibre redox en solution aqueuse

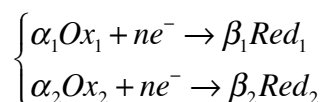
4.1. Classification des couples redox

Si on regroupe sur un axe les potentiels standards de différents couples (ox/red), on peut comparer la force des différents oxydants et des différents réducteurs.



4.2. Équilibre redox

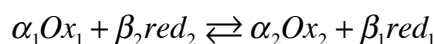
Soient deux couples (ox_1/red_1) et (ox_2/red_2) tels que :



Pour chaque couple, la formule de Nernst s'écrit :

$$E_{\text{ox}_i/\text{red}_i} = E_i = E_i^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a^{\alpha_i}(\text{ox}_i)}{a^{\beta_i}(\text{red}_i)} \right)$$

On a pour équation de l'équilibre redox associé :



La loi d'action de masse implique pour l'équilibre l'existence d'une constante d'équilibre ne dépendant que de la température d'expression :

$$K^\circ(T) = \frac{a_{eq}^{\alpha_2}(ox_2) \times a_{eq}^{\beta_1}(red_1)}{a_{eq}^{\alpha_1}(ox_1) \times a_{eq}^{\beta_2}(red_2)}$$

Or, l'équilibre des espèces en présence implique l'unicité du potentiel, c'est-à-dire :

$$E_{1eq} = E_{2eq}$$

soit :

$$E_1^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{eq}^{\alpha_1}(ox_1)}{a_{eq}^{\beta_1}(red_1)} \right) = E_2^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{eq}^{\alpha_2}(ox_2)}{a_{eq}^{\beta_2}(red_2)} \right)$$

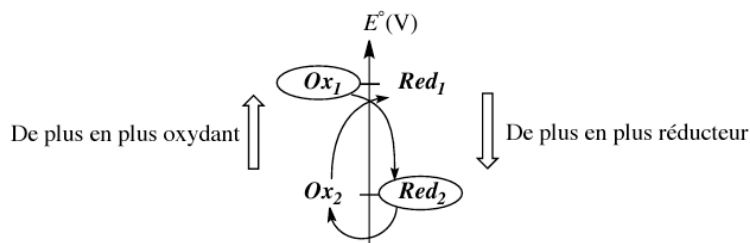
Il s'ensuit que l'on a la relation :

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

Il est ainsi possible de calculer la constante d'équilibre à l'aide des potentiels standards des deux couples mis en jeu.

On remarque alors que :

- $K^\circ(T) \geq 1$ si $E_1^\circ \geq E_2^\circ$: dans ce cas, la réaction a lieu de manière privilégiée dans le sens $\rightleftharpoons$
- $K^\circ(T) \leq 1$ si $E_1^\circ \leq E_2^\circ$: dans ce cas, la réaction a lieu de manière privilégiée dans le sens $\leftleftharpoons$
- d'une manière générale, on a ainsi que l'oxydant le plus fort oxydera le réducteur le plus fort (règle du gamma). Par exemple, si $E_1^\circ \geq E_2^\circ$, on aura :

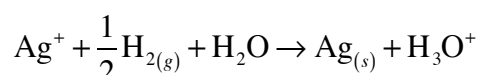


- la réaction sera d'autant plus proche d'une réaction totale que l'écart entre les potentiels standards des deux couples est important ; dans le cas de potentiels standards proches (quelques mV d'écart), on aura une réaction limitée et la règle du gamma n'indique plus que le sens privilégié.

Exercice : est-il possible d'oxyder une lame d'argent avec un acide ? Avec une solution contenant des ions Fe^{3+} ?

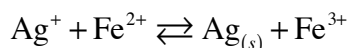
On donne : $E_{Ag^+/Ag(s)}^\circ = 0,8 V$, $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ = 0,77 V$ et $E_{H_3O^+/H_2(g)}^\circ = 0 V$

Correction : d'après la règle du gamma, la réaction de $Ag_{(s)}$ avec $H_3O_{(aq)}^+$ n'est pas possible, la réaction thermodynamiquement favorisée étant :



On vérifie bien que $K^\circ(T) = 2,15 \times 10^{13} \gg 1$

Dans le cas d'une réaction avec les ions Fe^{3+} , l'écart des E° est trop faible ; on a une réaction limitée d'équation :



avec $K^\circ(T) = 3,16$. Si la réaction avec les ions Fe^{3+} n'est pas le sens privilégié, elle est toutefois thermodynamiquement possible.

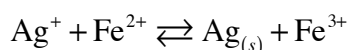
- si l'ensemble des espèces des deux couples redox sont présentes, afin de connaître le sens d'évolution, on compare le quotient réactionnel initial à la constante d'équilibre.

Exercice : on plonge une lame d'argent dans une solution contenant

$$[\text{Ag}^+]_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Quelle réaction va se produire et dans quel sens ?

Correction : on a une réaction limitée d'équation :



avec $K^\circ(T) = 3,16$.

On a par ailleurs : $Q_{r_0} = 10 > K^\circ(T)$ donc la réaction s'effectue dans le sens de consommation des produits ($\rightleftharpoons$) pour rétablir l'équilibre.

4.3. Calcul d'un potentiel standard inconnu

Soient trois couples présentant un même élément chimique sous trois nombres d'oxydation différents.

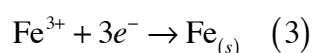
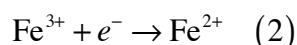
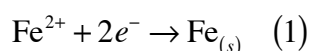
Exemple : $(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$, $(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)})$ et $(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}_{(s)})$

Il est alors possible de déterminer le potentiel standard d'un couple connaissant les potentiels standards des deux autres.

Exemple : on sait que $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}}^\circ = E_1^\circ = -0,44 \text{ V}$ et $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$ et on cherche

$$E_3^\circ = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{(s)}}^\circ$$

✓ On commence par écrire les demi-réactions des trois couples mis en jeu.



✓ Puis, on écrit les potentiels des couples :

$$E_1 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}} = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C^\circ} \right)$$

$$E_2 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

$$E_3 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{(s)}} = E_3^\circ + \frac{0,06}{3} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{C^\circ} \right)$$

✓ Du point de vue réactionnel, on constate que l'on a : (3) = (2) + (1)

En multipliant chaque potentiel par le nombre d'électrons échangés, on obtient la relation

$$3 \times E_3 - 2 \times E_1 - E_2 = 3 \times E_3^\circ - 2 \times E_1^\circ - E_2^\circ$$

Remarque : en fait, il s'agit de trouver une combinaison linéaire afin de faire disparaître les logarithmes. Pour cela, on s'aide de la relation obtenue via la réaction.

$$(3) - ((2) + (1)) = 0$$

✓ Dans le cas où les trois espèces chimiques coexistent au sein d'un même système physico-chimique, on a unicité du potentiel. Ainsi, on peut écrire : $E_1 = E_2 = E_3$

On obtient alors :

$$3 \times E_3^\circ - 2 \times E_1^\circ - E_2^\circ = 0 \Leftrightarrow E_3^\circ = \frac{2 \times E_1^\circ + E_2^\circ}{3} \simeq -0,04 \text{ V}$$

5. Diagramme de prédominance ou d'existence

Un diagramme de prédominance indique en fonction du potentiel E , la forme oxydoréductrice majoritaire.

5.1. Cas de formes « ox » et « red » en solution

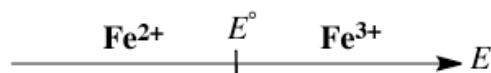
Considérons tout d'abord une solution contenant les deux membres du couple ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$). Le potentiel a pour alors pour expression :

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

On note que :

- si $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} > E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ$ alors $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$: l'oxydant prédomine
- si $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} < E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ$ alors $[\text{Fe}^{3+}] < [\text{Fe}^{2+}]$: le réducteur prédomine

On a ainsi le diagramme suivant :



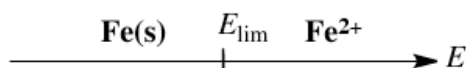
Dans le cas où les coefficients stoechiométriques des deux espèces ne sont pas égaux, la frontière du domaine de prédominance peut dépendre de la concentration totale de l'élément.

5.2. Cas de la présence d'une forme solide

Considérons cette fois le couple $(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)})$. Soit une solution d'ions fer (II) de concentration C_0 . L'équilibre entre les deux espèces se produit dès l'apparition des premières traces de fer solide ; le potentiel prend alors une valeur limite ayant pour expression :

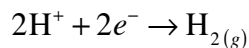
$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}} = E_{\text{lim}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log([\text{Fe}^{2+}]) = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log(C_0)$$

On obtient ainsi le domaine d'existence de la forme solide (et non plus de prédominance) suivant :



5.3. Cas de la présence d'une forme gazeuse

On peut s'intéresser au cas du couple $\text{H}^+ / \text{H}_{2(g)}$. On a



Soit pour expression du potentiel

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}}^{\circ} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2 P^{\circ}}{C^{\circ} P_{\text{H}_2}} \right)$$

En règle générale, on fixe la pression de l'espèce gazeuse à 1 bar. On est alors ramené au cas précédent où la frontière dépend de la concentration (le *pH* dans cet exemple).