

Oxydoréduction

Plan du cours

I	Oxydants et réducteurs	2
I.A	Nombre d'oxydation	2
I.B	Couple oxydant-réducteur	3
I.C	Équation de réaction d'oxydoréduction	4
II	Potentiel d'oxydoréduction	5
II.A	Pile électrochimique	5
II.B	Potentiel d'oxydoréduction	7
II.C	Loi de Nernst	8
II.D	Diagrammes de prédominance et d'existence	9
III	Équilibres d'oxydoréduction	10
III.A	Force des oxydants et des réducteurs	10
III.B	Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction	12
III.C	Pile en fin de vie	12

(R) Résultat à connaître par cœur.

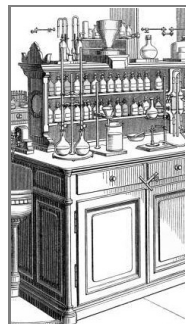
(M) Méthode à retenir, mais pas le résultat.

(D) Démonstration à savoir refaire.

(Q) Aspect qualitatif uniquement.

Les paragraphes sans mention en marge sont là pour faciliter votre compréhension ou pour votre culture mais n'ont pas forcément besoin d'être appris en tant que tel.

Ce chapitre aborde l'oxydoréduction, domaine qui concerne les transformations chimiques par transfert d'électrons, et fait le lien entre la chimie et l'électricité. L'oxydoréduction est au cœur de grands enjeux contemporains : métallurgie (extraction, recyclage, protection contre la corrosion, etc.), transition écologique (batteries, production de dihydrogène par électrolyse, etc.) ... sans oublier de nombreux mécanismes biochimiques, à commencer par la photosynthèse et la respiration.



***Un peu d'histoire :** Dès le XVIII^e siècle, Antoine Lavoisier définit l'oxydation par le rôle de l'oxygène, clarifiant notamment le phénomène de combustion. Au XIX^e siècle, les travaux de Faraday sur l'électrolyse révèlent le lien entre réactions chimiques et électricité, préparant l'essor de l'électrochimie, alors que la loi de Nernst, formulée par Walter Nernst en 1889, fournit une base thermodynamique quantitative reliant potentiel et concentrations. La compréhension s'affine encore au début du XX^e avec la formalisation des demi-équations d'oxydoréduction en termes d'échange d'électrons. Par la suite, les courbes intensité-potentiel permettent d'en étudier la cinétique.*

I - Oxydants et réducteurs

I.A - Nombre d'oxydation

Q

L'état d'oxydation d'un élément chimique dans une structure (ion ou molécule) correspond à son état électronique comparé à l'atome seul : plus l'élément possède d'électrons par rapport à l'atome seul, plus il est dit **oxydé**. Quantitativement, l'état d'oxydation est décrit par le **nombre** ou **degré d'oxydation**, abrégé NO, défini de manière conventionnelle.

• Calcul des NO à partir des schémas de Lewis

Par convention, les NO sont calculés en attribuant tous les électrons d'une liaison à l'atome le plus électronégatif. Si les deux atomes sont identiques, on attribue un électron à chacun. Le NO est alors défini comme la différence entre le nombre d'électrons de valence de l'atome et le nombre d'électrons qui lui a été attribué.

M

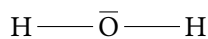
Exemples :

(a) Molécule d'eau H_2O :

O = 6 électrons de valence, H = 1 électron de valence

Dessiner des parenthèses pour attribuer les doublets

Conclusion : $\text{NO}_\text{H} = +\text{I}$ et $\text{NO}_\text{O} = -\text{II}$



Espace 1

(b) Ion chlorure Cl^- :

Le chlore a évidemment un électron de plus que son nombre d'électrons de valence, donc $\text{NO}_\text{Cl} = -\text{I}$.

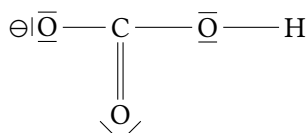
Espace 2

(c) Ion hydrogénocarbonate HCO_3^- :

O = 6 ev, H = 1 ev, C = 4 ev

Dessiner des parenthèses pour attribuer les doublets

Conclusion : $\text{NO}_\text{H} = +\text{I}$, $\text{NO}_\text{C} = +\text{IV}$, $\text{NO}_\text{O} = -\text{II}$



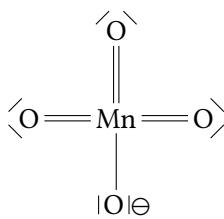
Espace 3

(d) Ion permanganate : Mn compte sept électrons de valence et est moins électronégatif que O.

O = 6 ev, Mn = 7ev

Dessiner des parenthèses pour attribuer les doublets

Conclusion : $\text{NO}_\text{Mn} = +\text{VII}$, $\text{NO}_\text{O} = -\text{II}$



Espace 4

Généralisation :

R



La somme des NO des atomes d'un édifice est toujours égale à la charge totale de l'édifice.

Généralisation (bis) : dans les édifices (= molécules ou ions) usuels, l'oxygène est très souvent l'élément le plus électronégatif de la liaison, et l'hydrogène le moins électronégatif.

R



Le nombre d'oxydation de l'hydrogène est presque toujours égal à +I.
Tant qu'il n'y a pas de liaison O-O ni d'halogène (F, Cl, Br, I) dans l'édifice étudié, le nombre d'oxydation de l'oxygène est presque toujours égal à -II.

*** **Attention !** Il y a quelques exceptions : O_2 , H_2 , H_2O_2 , etc.

$$NO_O(O_2) = 0, NO_H(H_2) = 0$$

Faire un dessin pour H_2O_2 et conclure : $NO_H(H_2O_2) = +I$ mais $NO_O(H_2O_2) = -I$

Espace 5

• Calcul des NO en pratique



Pour déterminer le NO d'un élément au sein d'un édifice,

- ▷ on considère par défaut $NO_O = -II$ et $NO_H = +I$;
- ▷ on utilise le fait que la somme des NO est égale à la charge totale pour obtenir une équation sur le NO de l'élément restant, appelé parfois élément principal.

Application 1 : Nombres d'oxydation d'espèces contenant du manganèse

Calculer les NO dans les édifices suivants : Mn , Mn^{2+} , $Mn(OH)_2$, MnO_2 , MnO_4^- .

(M)

• NO extrêmes d'un élément

Seul les électrons de valence peuvent être impliqués dans la formation des liaisons. Les NO extrêmes d'un élément sont donc contraints par son nombre d'électrons de valence : au plus, il ne peut que vider totalement ou remplir totalement sa couche de valence.

Exemples :

Carbone : $1s^2 2s^2 2p^2$ donc NO compris entre $-IV (CH_4)$ et $+IV (CO_2)$.

Chlore : $1s^2 2s^2 2p^5$ donc NO compris entre $-I (Cl^-)$ et $+VII$ (perchlorate ClO_4^-).

I.B - Couple oxydant-réducteur



Deux espèces dans lesquelles un même élément chimique, parfois appelé élément principal, se trouve à deux NO différents forment un couple redox.

L'espèce où le NO est le plus élevé est appelée l'**oxydant**, celle où le NO est le plus faible est appelée le **réducteur**.

Une espèce qui est à la fois l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple est appelée **ampholyte d'oxydoréduction**.

(R)

Comme le NO quantifie le nombre d'électrons qui entoure l'élément, on retrouve les définitions connues :

- ▷ un oxydant est une espèce où le NO de l'élément principal est susceptible de diminuer, il peut donc se charger « plus négativement » en acceptant des électrons ;
- ▷ un réducteur est une espèce où le NO de l'élément principal est susceptible d'augmenter, il peut donc céder des électrons.

On le traduit formellement par une **demi-équation** redox, aussi appelée demi-équation électronique.

Remarques importante sur les demi-équations redox :

- ▷ ces demi-équations sont formelles, au sens où elles ne décrivent pas une réalité chimique : les électrons libres ne peuvent pas exister en solution.
- ▷ l'eau intervient : ces demi-équations ne sont donc valables qu'en solution aqueuse ;
- ▷ H^+ intervient : ces demi-équations ne sont donc valables qu'en milieu acide.

(Q)

M

Application 2 : Couples redox avec du manganèse

- 1 - On considère les mêmes espèces qu'à l'application 1. Identifier les ampholytes redox.
- 2 - Indiquer si les couples suivants sont des couples redox : $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$.
- 3 - Écrire les demi-équations pour les couples $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2$. Interpréter le nombre d'électrons échangés.

Q

Généralisation : Le nombre d'électrons échangés dans une demi-équation redox correspond à l'écart de nombre d'oxydation entre l'oxydant et le réducteur du couple.

- **Exemples importants**

- Les métaux sont toujours des réducteurs.
- *Couples de l'eau :* $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, le dioxygène est un oxydant relativement puissant (principal responsable de tous les phénomènes de corrosion).

écrire les demi-équations : $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$

et $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$

ou $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{HO}^-$

Espace 6

R



Du point de vue de l'oxydoréduction, les couples $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et H^+/H_2 sont équivalents : il s'agit simplement d'un jeu d'écriture en fonction de la nature acide ou basique du milieu.

I.C - Équation de réaction d'oxydoréduction

- **Oxydation et réduction**

R



Un réducteur qui se transforme en un oxydant est dit **oxydé** au cours de la transformation, un oxydant qui se transforme en un réducteur est dit **réduit**.

Une réaction d'oxydoréduction est toujours composée d'une oxydation et d'une réduction.

- **Milieu acide ou milieu basique ?**

Les demi-équations d'oxydoréduction s'écrivent « spontanément » en milieu acide, faisant apparaître des ions H^+ parmi les réactifs ou les produits de la réaction ... ce qui n'a pas toujours de sens chimique.

Q

- Une équation de réaction ayant lieu en milieu basique ne peut faire apparaître H^+ ou H_3O^+ ni parmi les réactifs ni parmi les produits.
 - Une équation de réaction ayant lieu en milieu acide ne peut faire apparaître HO^- ni parmi les réactifs ni parmi les produits.
 - Une équation de réaction ayant lieu en milieu neutre ne peut faire apparaître ni H^+ , ni H_3O^+ , ni HO^- parmi les réactifs, mais peut former n'importe laquelle de ces espèces.
- ↪ nécessité de « basifier » l'équation en ajoutant autant de HO^- que nécessaire pour neutraliser les H^+ .

Remarque : Comme avec toutes les règles de ce type, l'usage accorde une certaine liberté ! Ainsi, sans précision sur la nature acide ou basique du milieu, on laissera donc l'équation telle qu'elle s'écrit naturellement, c'est-à-dire avec des ions H^+ .

Application 3 : Oxydation du fer par le permanganate

En milieu basique, l'ion permanganate oxyde le fer métallique en formant du dioxyde de manganèse MnO_2 et de l'hydroxyde de fer (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Écrire l'équation de la réaction. Identifier l'espèce oxydée et l'espèce réduite.

(M)

• Dismutation ou médiamutation

On appelle **dismutation** une transformation d'oxydoréduction au cours de laquelle un ampholyte redox réagit avec lui-même en étant simultanément oxydé et réduit.

(R)

On appelle **médiamutation** une transformation d'oxydoréduction au cours de laquelle un ampholyte redox est formé à partir de l'oxydant et du réducteur de deux couples auquel il appartient.

Les dismutations se rencontrent relativement rarement, car elles signifient que l'ampholyte redox est instable. Dans la plupart des cas rencontrés en pratique, il s'agit de réactions très lentes, qui se manifestent par un vieillissement progressif de l'espèce qui se dismute.

Application 4 : Dismutation de l'eau oxygénée

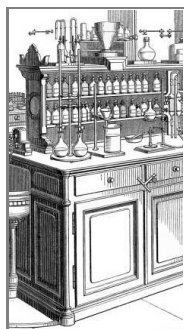
L'eau oxygénée H_2O_2 intervient dans des couples redox avec le dioxygène et avec l'eau. Sa réaction de dismutation est très lente (plusieurs mois), mais impacte sa durée de conservation.

- 1 - Identifier les couples auxquels l'eau oxygénée appartient, et son statut d'oxydant ou de réducteur.
- 2 - Écrire l'équation de sa réaction de dismutation.

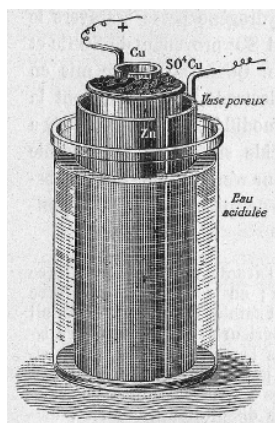
(M)

II - Potentiel d'oxydoréduction

II.A - Pile électrochimique



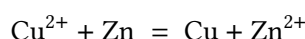
Un peu d'histoire : L'histoire des piles électriques débute à la fin du XVIII^e siècle avec Alessandro Volta, qui met au point en 1800 la première pile, constituée d'une alternance de disques de zinc et de cuivre séparés de tissu imbibé d'eau salée. De nombreuses évolutions viennent en améliorer les performances mais aussi la sécurité. La pile de Daniell (1836) apporte une tension plus stable grâce à la séparation des réactifs dans deux demi-piles, et évite la production de dihydrogène explosif, ce qui permet d'envisager réellement la pile comme une source d'énergie. Citons également la pile de Leclanché (1866), qui marque une étape décisive vers les piles pratiques et portables, en ouvrant la voie aux piles sèches encore utilisées dans les usages courants.



Ce paragraphe sera illustré par l'exemple de la pile Daniell, impliquant les couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu . Elle n'est désormais plus du tout utilisée ... mais elle demeure un très bon exemple pédagogique car elle a le mérite de la simplicité !

• Structure d'une pile

Les ions Cu^{2+} oxydent spontanément le Zn métallique selon la réaction



Si Cu^{2+} et Zn sont réunis dans un même béccher, des électrons sont échangés directement à la surface du zinc. Le principe fondamental d'une pile consiste à *séparer* les deux réactifs pour que les électrons transitent de l'un à l'autre par l'intermédiaire d'un circuit électrique.

(R)



Le caractère spontané de la réaction de fonctionnement d'une pile impose de séparer les réactifs dans deux **demi-piles**, qui contiennent chacune l'oxydant et le réducteur du même couple.

Les demi-piles sont reliées d'une part par un circuit électrique, permettant le transport des électrons ; et d'autre part par un **pont salin** qui assure l'électroneutralité des solutions par migration d'ions inertes.

Chaque demi-pile est constituée d'une **électrode** métallique plongeant dans une **électrolyte**, c'est-à-dire une solution contenant des ions. Le métal constituant l'électrode fait souvent partie du couple redox, mais ce n'est pas systématique.

Remarque : On pourrait penser que Cu^{2+} et Zn suffisent au bon fonctionnement de la pile, alors que la présence de Cu et Zn^{2+} est inutile puisqu'ils sont formés lors de la réaction. C'est exact du strict point de vue du bilan de matière, en revanche le maintien d'une tension stable dans le temps entre les deux bornes de la pile nécessite la présence des deux membres du couple redox dans chaque demi-pile. Il s'agit d'une conséquence de la loi de Nernst que nous énoncerons par la suite.

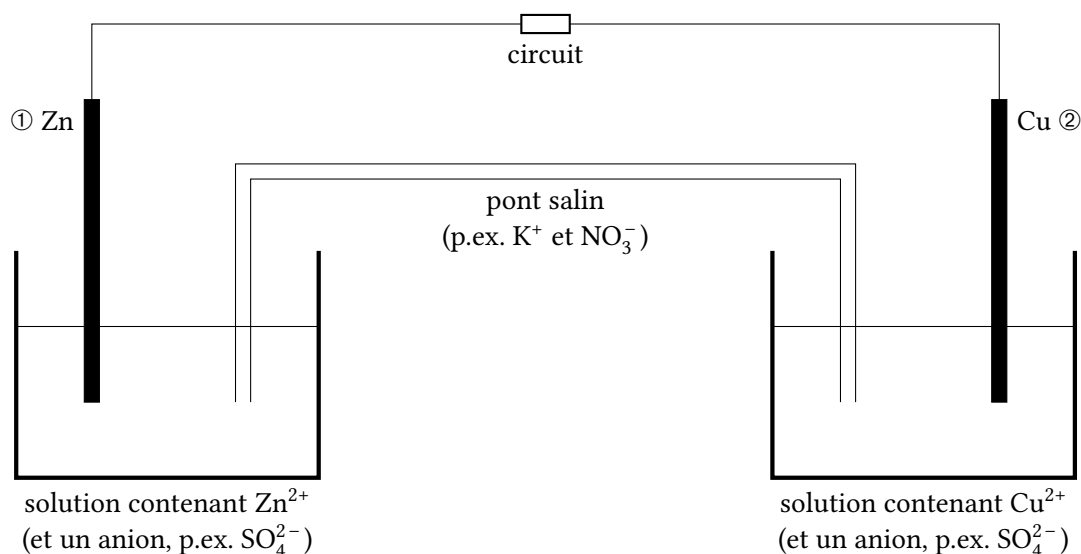


Figure 1 – Schéma de principe d'une pile Daniell.

• Réactions électrochimiques aux électrodes

Connaissant la réaction de fonctionnement de la pile, on en déduit les réactions électrochimiques qui ont lieu aux électrodes. Ces dernières produisent ou consomment des électrons qui sont libérés ou captés dans les métaux.

(M)

À l'électrode de zinc : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

Espace 7

À l'électrode de cuivre : $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$

Espace 8

Remarque : même si l'équation d'une réaction électrochimique ressemble à s'y méprendre à la demi-équation d'un couple redox, les électrons qui apparaissent y ont cette fois un réel sens physique puisqu'ils peuvent exister librement dans le métal.

(R)



On appelle **anode** une électrode où a lieu une oxydation, et **cathode** une électrode où a lieu une réduction.

Pour la pile Daniell :

anode = électrode de zinc, cathode = électrode de cuivre

Espace 9

• Déplacement des porteurs de charge et sens du courant

Dans le circuit : les porteurs de charge sont les électrons, qui se déplacent de l'anode (où ils sont produits) vers la cathode (où ils sont consommés).



→ on en déduit le sens du courant, opposé au sens de déplacement des électrons.

Dans le pont salin : les porteurs de charge sont les ions, qui migrent afin de maintenir l'électroneutralité des deux demi-piles.

→ les anions migrent vers l'anode car le départ des électrons crée un déficit de charges négatives, alors que les cations migrent vers la cathode car l'arrivée des électrons crée au contraire un excédent.

• Force électromotrice

Rappel : nous avons montré dans le cours sur le mouvement des particules chargées que les électrons, chargés négativement, sont attirés par l'électrode de plus haut potentiel.

Pour la pile Daniell : $V_{\text{Cu}} > V_{\text{Zn}} \iff U = V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}} > 0$.



Espace 10

→ dans une pile, le potentiel de la cathode est toujours supérieur à celui de l'anode.

⚡⚡⚡ **Attention !** Ce résultat peut être retenu ... mais avec prudence : le résultat est inversé dans les électrolyseurs que vous étudierez l'an prochain.

On appelle **force électromotrice** (abrégée fém) ou **tension à vide** d'une pile la tension à ses bornes lorsqu'elle ne débite aucun courant, c'est-à-dire lorsque le circuit est ouvert.

$$e = V_{\text{cath}}(i=0) - V_{\text{an}}(i=0)$$

La réaction étant à l'arrêt, ces potentiels sont donnés par la loi de Nernst.

II.B - Potentiel d'oxydoréduction

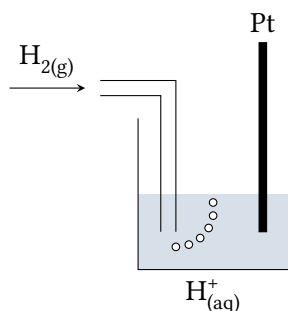
Les potentiels d'électrode à courant nul sont propres à chaque demi-pile, c'est-à-dire qu'ils ne dépendent ni de la deuxième demi-pile ni du pont salin.

→ raisonnable : sans courant, la demi-pile ne peut pas être affectée par ce à quoi elle est reliée.

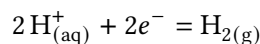
Une demi-pile contenant l'oxydant et le réducteur du couple, on va ainsi pouvoir définir un potentiel d'oxydoréduction propre à chaque couple redox.

• Électrode standard à hydrogène

Un potentiel électrique n'est pas mesurable dans l'absolu, seules des différences de potentiel, c'est-à-dire des tensions, le sont. Définir un potentiel sans ambiguïté nécessite donc une référence arbitraire, comme l'est la masse en électronique.



L'**électrode standard à hydrogène**, abrégée ESH, est une demi-pile mettant en jeu le couple H^+/H_2 :



- ▷ H_2 est sous pression $p^\circ = 1 \text{ bar}$ et se comporte gaz parfait ;
- ▷ H^+ est en concentration $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et se comporte comme dans une solution infiniment diluée ;
- ▷ l'électrode de platine est inerte chimiquement.

Par convention, le potentiel de l'ESH est nul à toute température.

Remarque : Comme la définition le laisse entendre, l'ESH est une électrode théorique sans réalisation pratique. Cependant, des valeurs de potentiel mesurés par rapport à l'ESH peuvent s'obtenir à partir d'extrapolation de valeurs expérimentales, ce qui justifie sa pertinence comme référence des potentiels d'oxydoréduction.

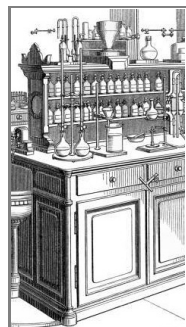
On appelle **potentiel d'oxydoréduction** E d'un couple le potentiel d'une demi-pile contenant l'oxydant et le réducteur de ce couple mesuré par rapport à l'ESH.

• Électrodes de référence

Compte tenu de la nature théorique de l'ESH, les potentiels d'oxydoréduction se mesurent en pratique par rapport à des **électrodes de référence**, dont le potentiel E_{ref} défini par rapport à l'ESH est constant et tabulé.

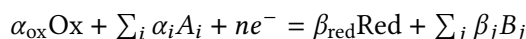
Remarque : En toute rigueur il faudrait parler de demi-pile de référence, dont l'électrode ne serait que le métal plongeant dans l'électrolyte. Néanmoins, l'abus de langage se justifie d'autant plus que ces « demi-piles » de référence se présentent sous forme compacte, contenant à la fois l'électrode, l'électrolyte et l'analogue d'un pont salin.

II.C - Loi de Nernst



Un peu d'histoire : Walther Nernst (1864-1941) est un chimiste et physicien allemand, figure majeure de l'électrochimie et de la thermodynamique appliquée à la chimie. Après des études à Leipzig et Berlin, il devient professeur à Göttingen puis à Berlin, où il développe des recherches sur la théorie thermodynamique des équilibres chimiques d'une part et la chimie des solides d'autre part. Il formule en 1889 la loi qui porte désormais son nom, reliant le potentiel d'une électrode aux concentrations des ions, et prédit les comportements électrochimiques de nombreuses réactions. Ses travaux sont récompensés par le prix Nobel de chimie 1920, décerné « en reconnaissance de son travail en thermodynamique chimique ».

Lorsque aucune réaction électrochimique n'est en cours, et que l'oxydant et le réducteur sont tous les deux présents dans la solution, alors le potentiel d'oxydoréduction d'un couple décrit par la demi-équation



est donné par la **loi de Nernst** :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^{\alpha_{\text{ox}}} \prod_i a_i^{\alpha_i}}{a_{\text{Red}}^{\beta_{\text{red}}} \prod_j a_j^{\beta_j}} \simeq E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^{\alpha_{\text{ox}}} \prod_i a_i^{\alpha_i}}{a_{\text{Red}}^{\beta_{\text{red}}} \prod_j a_j^{\beta_j}}$$

- ▷ a_q désigne l'activité de l'espèce chimique q ;
- ▷ $E_{\text{Ox/Red}}^\circ$ est le **potentiel standard** du couple, de signe quelconque, dépendant de la température ;
- ▷ n est le nombre d'électrons échangés dans la demi-équation ;
- ▷ R est la constante des gaz parfaits, T la température ;
- ▷ $\mathcal{F} = N_A e = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}$ est la **constante de Faraday**, qui représente la charge de 1 mol d'électrons.

L'approximation numérique $RT \ln 10 / \mathcal{F} \simeq 0,06 \text{ V}$ est valable à 298 K.

Attention ! La loi de Nernst ne s'applique pas lorsqu'une réaction a lieu, et en particulier pour une pile en train de débiter un courant non nul.

Attention ! Les potentiels standard des couples sont tabulés de telle façon que les demi-équations doivent toujours être équilibrées avec des ions H^+ pour que la loi de Nernst s'applique.

Ordre de grandeur : les potentiels standard sont très généralement compris entre -2 et 2 V .

Remarque : Par définition de l'électrode standard à hydrogène,

$$E_{\text{ESH}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{déf}}}{=} 0 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Nernst}}}{=} E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{([\text{H}^+]/c^\circ)^2}{P_{\text{H}_2}/p^\circ} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ$$

Le potentiel standard du couple H^+/H_2 est donc nul à toute température.

Fém d'une pile : puisque la fém d'une pile est définie lorsqu'elle ne débite aucun courant, le potentiel des deux demi-piles est donné par la loi de Nernst.



La fém d'une pile est égale à la différence des potentiels de Nernst des deux couples présents.



→ on comprend la nécessité d'inclure l'oxydant *et* le réducteur dans une demi-pile, sans quoi son potentiel ne serait pas fixé, et dépendrait surtout de réactions parasites mal contrôlées.

Mise en pratique :

Application 5 : Écritures de la loi de Nernst



Écrire la loi de Nernst pour les couples Mn^{2+}/Mn , $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

II.D - Diagrammes de prédominance et d'existence

Le potentiel redox E est la variable naturelle pour étudier des systèmes où ont lieu des transformations d'oxydoréduction.

• L'oxydant et le réducteur sont deux solutés

Lorsque l'oxydant et le réducteur sont tous les deux des espèces en solution, ils ne peuvent disparaître complètement, et le diagramme est un diagramme de *prédominance*, comme pour un couple acide-base.

Application 6 : Diagramme de prédominance du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$



Construire le diagramme de prédominance du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en fonction du potentiel redox E .

Donnée : $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = 0,77 \text{ V}$.

Généralisation :



L'oxydant d'un couple redox prédomine toujours aux potentiels élevés, le réducteur aux potentiels faibles. Le potentiel frontière est souvent de l'ordre du potentiel standard du couple (mais en général pas égal).



► **Pour approfondir :** Les calculs ne se simplifient pas toujours, et il est parfois nécessaire de définir une convention de frontière. Prenons l'exemple du couple I_2/I^- , pour qui la loi de Nernst s'écrit

$$E = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}.$$

Une première possibilité consiste à poser qu'à la frontière les deux concentrations sont égales à une concentration de tracé fixée, $[\text{I}_2] = [\text{I}^-] = c_T$, ce qui donne alors

$$E_{\text{fr}} = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ - 0,03 \log c_T.$$

Un second choix classique consiste à définir la concentration de tracé c_T comme la concentration totale en élément iode et à poser qu'à la frontière celui-ci est équiréparti entre les deux formes oxydée et réduite. Comme I_2 compte deux fois plus d'atomes d'iode que I^- ,

$$2[\text{I}_2] + [\text{I}^-] = c_T \quad \text{et} \quad 2[\text{I}_2]_{\text{fr}} = [\text{I}^-]_{\text{fr}} = \frac{c_T}{2}.$$

La loi de Nernst donne alors pour le potentiel à la frontière

$$E_{\text{fr}} = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ + 0,03 \log \frac{c_T/4}{c_T^2/4} = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ - 0,03 \log c_T.$$

Les deux conventions donnent ici le même potentiel à la frontière, mais ce n'est pas systématique. Cependant, les différences restent faibles en termes de valeur numérique et ne modifient pas l'interprétation qualitative pouvant être faite de ces diagrammes. ■

- **L'oxydant et le réducteur sont un solide et un soluté**

Q

Ce cas est très important, car il concerne tous les métaux. Un solide pouvant disparaître totalement, le diagramme est alors un diagramme d'*existence*, comme pour un précipité. Le tracer nécessite de définir une concentration de tracé (aussi appelée concentration de travail).

Méthode : Si le solide est présent, alors la loi de Nernst s'applique et une partie des ions a été consommée pour former le solide, donc la concentration est inférieure à la concentration de tracé.

→ démarche analogue à la construction du diagramme d'existence d'un précipité.

Pour déterminer le potentiel à la frontière sans chercher à établir d'inégalité, il suffit d'appliquer la loi de Nernst (le solide existe) en prenant une concentration en ion égale à la concentration de tracé (presque aucun ion n'a été consommé).

M

Application 7 : Diagramme d'existence du fer

Construire le diagramme d'existence du fer en fonction du potentiel redox E pour une concentration de tracé $c_T = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Conclure sur le diagramme complet pour les espèces Fe, Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Donnée : $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ = -0,34 \text{ V}$.

- **L'oxydant ou le réducteur est un gaz**

M

Application 8 : Diagramme de stabilité du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

Construire le diagramme du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ à $\text{pH} = 7$, en supposant à la frontière une pression partielle égale à la pression standard.

Donnée : $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1,23 \text{ V}$.

III - Équilibres d'oxydoréduction

R



Lorsque l'équilibre chimique est atteint, le potentiel redox prend la même valeur pour tous les couples présents, donnée par la loi de Nernst.

→ logique compte tenu de la définition expérimentale de E : qu'une tension dépende du couple considéré n'aurait pas de sens.

III.A - Force des oxydants et des réducteurs

Q



Un oxydant est dit d'autant plus fort qu'il est susceptible d'oxyder des réducteurs différents.
Un réducteur est dit d'autant plus fort qu'il est susceptible de réduire des oxydants différents.

💣💣💣 **Attention !** Même si les conséquences seront analogues, la définition n'est pas du tout la même qu'en acido-basicité puisqu'elle ne fait pas du tout appel à une réaction avec l'eau.

- **Compatibilité entre espèces**

Q

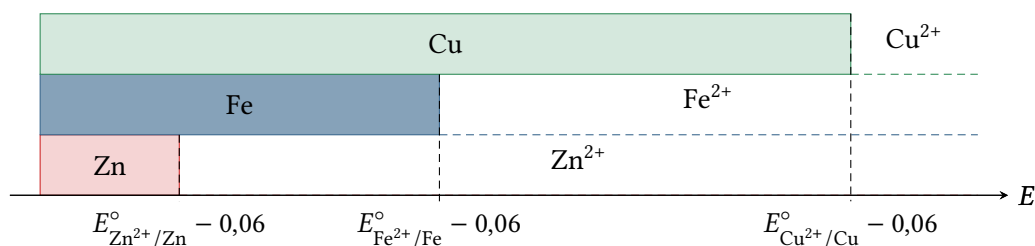
▷ Deux espèces sont dites **compatibles** s'il existe un domaine de potentiel pour lequel elles sont simultanément stables (existence pour un solide, prédominance pour un ion).

→ elles réagissent « peu » ($K^\circ < 1$) lorsqu'elles sont mises en présence l'une de l'autre.

▷ Réciproquement, deux espèces sont **incompatibles** s'il n'existe pas de domaine de potentiel pour lequel elles sont simultanément stables.

→ elles réagissent « beaucoup » ($K^\circ > 1$) lorsqu'elles sont mises en présence l'une de l'autre.

Exemple : à partir du diagramme de stabilité ci-dessous, tracé pour une concentration de tracé égale à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, indiquer quel(s) ion(s) peuvent oxyder les différents métaux.



M

Cu^{2+} est incompatible avec Fe et Zn, donc les oxyde tous les deux.

Fe^{2+} est incompatible avec Zn donc l'oxyde, en revanche il est compatible avec Cu donc ne l'oxyde pas.

Zn^{2+} est compatible avec Fe et Cu donc n'oxyde ni l'un ni l'autre.

Espace 11

• Force relative et potentiel standard

Exemple : reprenons les couples cation/métal précédents.

▸ force relative des différents oxydants : $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$

Espace 12

▸ force relative des différents réducteurs : $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu}$

Espace 13

▸ classement des potentiels standard : $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} > E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$

Généralisation :

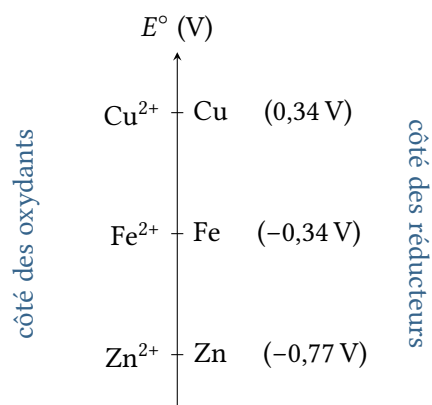


Plus le potentiel standard d'un couple est élevé, plus l'oxydant est fort et plus le réducteur est faible.

Q

• Échelle des potentiels standard

L'échelle des potentiels standard consiste à placer les couples sur un axe vertical par potentiel standard croissant, en positionnant toujours les oxydants à gauche et les réducteurs à droite. Elle s'utilise exactement comme l'échelle des pK_a .



Exemples :

- (a) Fe^{2+} peut oxyder le zinc, mais pas le cuivre
- (b) Si une lame de zinc est placée dans un mélange Cu^{2+} et Fe^{2+} , elle sera préférentiellement oxydée par les ions Cu^{2+}

Espace 14

Règle du gamma : prévision rapide de la nature quantitative ou peu déplacée d'une réaction.

- ❶ Souligner l'oxydant et le réducteur intervenant dans la réaction ;
- ❷ Former un gamma en partant de l'oxydant pour aller vers le réducteur ;
- ❸ S'il est dans le bon sens, la réaction est quantitative, sinon elle est peu déplacée.

Identification de la réaction prépondérante :



Lorsque plusieurs réactions sont en compétition, la réaction prépondérante est celle entre le plus fort des oxydants et le plus fort des réducteurs initialement présents.

En pratique, les effets cinétiques sont considérables en oxydoréduction, si bien que nombre de réactions pourtant quantitatives n'ont en fait jamais lieu car elles sont infiniment lentes : les prévisions thermodynamiques (c'est-à-dire sur les constantes de réaction) doivent toujours être considérées avec prudence.

III.B - Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

Méthode : écrire la loi de Nernst pour les deux couples participant à la réaction **pour le même nombre d'électrons échangés**, et utiliser l'unicité du potentiel à l'équilibre pour conclure.

Application 9 : Constante d'équilibre d'une réaction redox

Calculer la constante d'équilibre de la réaction d'oxydation des ions fer (II) par les ions permanganate en milieu acide.

Données : $E_1^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ et $E_2^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

Généralisation :



La constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction est reliée au nombre d'électrons échangés et à l'écart entre les potentiels standard des couples,

$$K^\circ = 10^{\frac{n}{0,06}(E_{\text{ox}}^\circ - E_{\text{red}}^\circ)}.$$

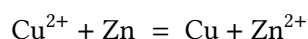
→ en pratique : on pourra retenir $K^\circ = 10^{\frac{n}{0,06}\Delta E^\circ}$ et retrouver le signe de ΔE° à partir de la nature quantitative ou peu déplacée de la réaction obtenue par la règle du gamma.

III.C - Pile en fin de vie



Une pile est en fin de vie lorsque sa réaction de fonctionnement atteint son état d'équilibre.

Évolution de la fém : reprenons l'exemple de la pile Daniell, dont la réaction de fonctionnement est



$$\begin{array}{c} E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + 0,03 \log[\text{Zn}^{2+}] \\ = E_{\text{an}} \end{array} \quad \begin{array}{c} \xrightarrow{\hspace{10em}} E \\ E_{\text{cat}} \\ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + 0,03 \log[\text{Cu}^{2+}] \end{array}$$

Au fur et à mesure que la réaction avance, la fém diminue jusqu'à s'annuler quand l'équilibre est atteint : la pile est usée.

Capacité d'une pile :

On appelle **capacité d'une pile** la charge électrique totale passant d'une demi-pile à l'autre au cours de la vie de la pile.

La capacité d'une pile s'exprime en coulomb C ou en ampère-heure Ah.

(R)

Conversion :

$$1 \text{ Ah} = 1 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1} \times 3600 \text{ s} = 3600 \text{ C}$$

Espace 16

Méthode : bilan de matière, et utilisation des équations de réaction électrochimique pour relier la quantité de matière d'électrons échangée à l'avancement.

Application 10 : Capacité d'une pile Daniell de TP

(M)

On considère une pile Daniell de TP. Les deux demi-piles sont réalisées à l'identique à partir d'un volume $V_0 = 200 \text{ mL}$ de solutions de concentration initiale $[\text{Zn}^{2+}]_0 = [\text{Cu}^{2+}]_0 = C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Calculer la capacité de la pile, en coulomb puis en ampère-heure. Compte tenu de l'écart entre potentiels standard, on peut supposer la transformation quasi-totale.



On appelle **constante de Faraday** la charge d'une mole d'électrons,

$$\mathcal{F} = N_A e = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Correction des applications de cours

Application 7 : Diagramme d'existence du fer

Lorsque le solide est présent, la loi de Nernst pour le couple Fe^{2+}/Fe s'écrit

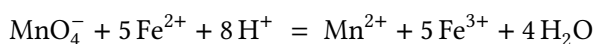
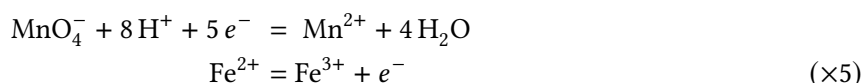
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]$$

et $[\text{Fe}^{2+}] < c_T$, ce qui conduit à

$$E < E^\circ + 0,03 \log c_T = -0,40 \text{ V}.$$

Application 9 : Calcul d'une constante d'équilibre

Équation de la réaction :



Loi de Nernst pour cinq électrons échangés :

$$\begin{aligned} E &= E_1^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \\ E &= E_2^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \end{aligned}$$

Unicité du potentiel :

$$\begin{aligned} E_1^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} &= E_2^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \\ \frac{5}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) &= \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} - \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \\ \frac{5}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) &= \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \end{aligned}$$

ce qui permet d'identifier

$$\log K^\circ = \frac{5}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) \quad \Longleftrightarrow \quad K^\circ = 10^{\frac{n}{0,06} \Delta E^\circ}.$$

Application 10 : Capacité d'une pile Daniell de TP

Dans une pile les métaux sont forcément en excès ... sinon on ne pourrait même plus la brancher ☺

	Cu^{2+}	+	Zn	=	Zn^{2+}	+	Cu
état initial	n_0		excès		n_0		excès
état final	$n_0 - \xi_F \simeq 0$		excès		$n_0 + \xi_F \simeq 2n_0$		excès

On a $n_0 = C_0 V_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, et la réaction met en jeu le transfert de DEUX électrons donc $n_e = 2\xi_F = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. On en déduit la capacité :

$$Q = e \times n_e \times N_A = 2n_0 \mathcal{F} = 386 \text{ C}$$

Conversion : environ $0,11 \text{ A} \cdot \text{h}$.