

## - Equilibres d'oxydo-réduction en solution aqueuse -

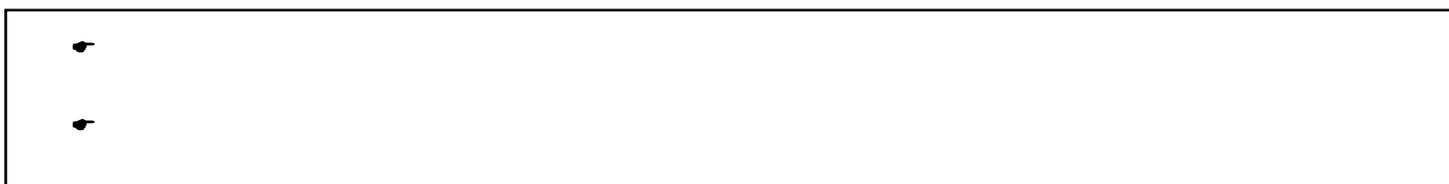
Notions et contenus	Capacités exigibles
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxydants et réducteurs, nombre d'oxydation.</li> <li>- Couple oxydant-réducteur.</li> <li>- Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du dichlore, du peroxyde d'hydrogène, du dioxygène, du dihydrogène, des métaux.</li> <li>- Application à la chaîne d'oxydation des alcools.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant.</li> <li>- Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique. Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pile, tension à vide, potentiel d'électrode, potentiel standard, relation de Nernst.</li> <li>- Réactions électrochimiques aux électrodes.</li> <li>- Diagrammes de prédominance ou d'existence : tracé et exploitation.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Modéliser le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode.</li> <li>- Déterminer la capacité électrique d'une pile.</li> <li>- <b>(TP) Réaliser une pile et étudier son fonctionnement.</b></li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Réaction d'oxydo-réduction.</li> <li>- Constante thermodynamique d'équilibre.</li> <li>- Dismutation et médiamutation.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Identifier une réaction d'oxydo-réduction à partir de son équation.</li> <li>- Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction modélisant une transformation en solution aqueuse et déterminer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre.</li> <li>- Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples mis en jeu.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Exploitation de diagrammes de prédominance ou d'existence.</li> <li>- Composition d'un système à l'état final.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Extraire les données thermodynamiques pertinentes de tables pour étudier un système en solution aqueuse.</li> <li>- Exploiter les diagrammes de prédominance ou d'existence pour identifier les espèces incompatibles ou prévoir la nature des espèces majoritaires.</li> <li>- Déterminer la composition du système dans l'état final pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique, en simplifiant éventuellement les calculs à l'aide d'une hypothèse adaptée.</li> <li>- <b>(TP) Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.</b></li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Influence du pH sur les propriétés d'oxydo-réduction ; potentiel standard apparent en biologie.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Relier le pouvoir oxydant ou réducteur d'un couple à son potentiel standard apparent.</li> </ul>

Le terme « **oxydation** » a été utilisé la première fois par Lavoisier (1743-1794) : il était réservé aux réactions au cours desquelles de l'oxygène se fixait sur des corps purs simples ou composés. Le terme « **réduction** » était quant à lui employé pour désigner les réactions au cours desquelles de l'oxygène était retiré à des corps purs composés. Ce n'est qu'au vingtième siècle, après la découverte de l'électron par Thomson et de l'introduction du modèle atomique de Bohr que l'on a réexaminé les réactions chimiques précédentes et qu'on a constaté qu'un **transfert d'électrons** avait lieu.

La notion d'oxydo-réduction revêt une importance particulière car elle intervient dans de nombreux domaines de la vie quotidienne : le démarrage d'une voiture, la corrosion d'une structure métallique, l'élaboration des métaux en industrie, la photosynthèse, la respiration ... Le but de ce chapitre est de préciser ces notions.

### I- Le vocabulaire associé à l'oxydo-réduction

#### 1) Les oxydants et les réducteurs



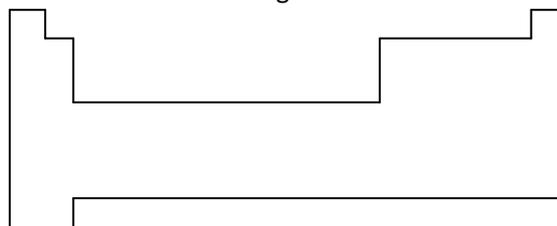
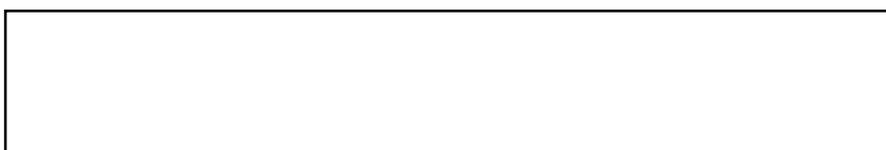
Quand un oxydant gagne un ou plusieurs électrons, il se transforme en **son réducteur conjugué** et inversement, quand un réducteur perd un ou plusieurs électrons, il se transforme en **son oxydant conjugué**. Si on note **Ox** l'oxydant et **Red** son réducteur conjugué, l'écriture **Ox / Red** est appelée **COUPLE Oxydant/Réducteur** (parfois appelé couple redox).

☞ **Exemples :**  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$  ;  $\text{MnO}_4^{-}_{(\text{aq})} / \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$  ;  $\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$  ;  $\text{ClO}^{-}_{(\text{aq})} / \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$  ;

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$  ;  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  ;  $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$  ;  $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) / \text{H}_2(\text{g})$

On observe qu'il existe un **lien entre la position d'un élément chimique dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple\* qu'il forme**, en corrélation directe avec la notion d'électronégativité.

\***corps simple** = corps constitué d'un seul élément chimique



➤ **Application 1** : Donner des exemples de corps simples :

- au caractère oxydant :
- au caractère réducteur :

## 2) L'Oxydation et la Réduction



On écrit symboliquement ce processus de perte ou de gain d'électron par une  **demi-équation électronique**  :

**Demi-équation d'OXYDATION** :

**Demi-équation de REDUCTION** :



🔔 **METHODE « Ohé ! »** : on équilibre une demi-équation électronique en milieu acide en respectant l'ordre ci-dessous :

- ❶ Equilibrer l'**élément autre que O ou H** en ajustant les coefficients stœchiométriques ;
- ❷ Equilibrer l'**élément O** à l'aide de molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  ;
- ❸ Equilibrer l'**élément H** à l'aide d'ions  $\text{H}^+$  ;
- ❹ Equilibrer la charge électrique globale à l'aide d'électrons  $e^-$ , à placer du côté de l'oxydant.

Pour équilibrer en milieu basique, voir l'exercice 1 du TD !

➤ **Application 2** : Ecrire la demi-équation électronique en milieu acide modélisant les processus ci-dessous.

a) Oxydation de  $\text{Al}_{(s)}$  (couple  $\text{Al}^{3+}_{(aq)} / \text{Al}_{(s)}$ ) :

b) Réduction de  $\text{HClO}_{(aq)}$  (couple  $\text{HClO}_{(aq)} / \text{Cl}_2_{(g)}$ ) :

## 3) La Réaction d'oxydo-réduction

Les électrons  $e^-$  n'existent pas à l'état libre dans l'eau : ils ne sont qu'échangés. Autrement dit, le réducteur  $\text{Red}_1$  d'un couple rédox  $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$  ne pourra jouer son rôle de réducteur que s'il existe dans le milieu l'oxydant  $\text{Ox}_2$  d'un autre couple rédox  $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$  susceptible de fixer les électrons libérés par  $\text{Red}_1$ .

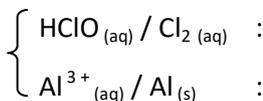
Il se produit alors la  **réaction d'oxydo-réduction**  :  $\alpha \text{Red}_1 + \beta \text{Ox}_2 \rightleftharpoons \gamma \text{Ox}_1 + \delta \text{Red}_2$ .



🔔 **METHODE** : on équilibre une réaction d'oxydo-réduction en procédant comme suit :

- ❶ Ecrire les 2 demi-équations électroniques associées aux 2 couples oxydant/réducteur mis en jeu.
- ❷ Vérifier que les 2 demi-équations ont autant d'électrons ; si ce n'est pas le cas, multiplier l'une d'entre elles ou les deux par un nombre entier ;
- ❸ Additionner les réactifs des 2 demi-équations pour connaître les réactifs de la réaction ;
- ❹ Additionner les produits des 2 demi-équations pour connaître les produits de la réaction ;
- ❺ Procéder à des simplifications s'il y a des espèces chimiques identiques des deux côtés.

➤ **Application 3** : Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction entre l'acide hypochloreux  $\text{HClO}$  et l'aluminium  $\text{Al}$ .



Selon la nature des réactifs consommés ou des produits formés, certaines réactions d'oxydoréduction portent un nom particulier.

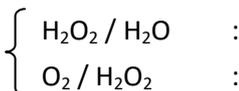


☛ **La DISMUTATION** :



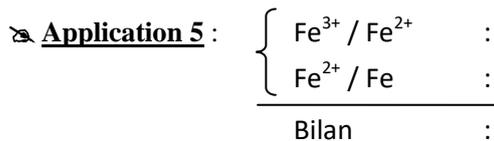
On dit de cette espèce chimique particulière qu'elle est  **AMPHOTERE redox**  (adjectif) ou que c'est  **UN AMPHOLYTE redox**  (nom commun).

➤ **Application 4** :



Bilan :

☛ La MEDIAMUTATION :



**4) Le nombre d'oxydation (ou degré d'oxydation)**

**a/ Définition**

Le nombre d'oxydation (n.o.) d'un élément chimique est un nombre réel ou fictif écrit en chiffres romains qui caractérise son état d'oxydation dans une entité chimique donnée :

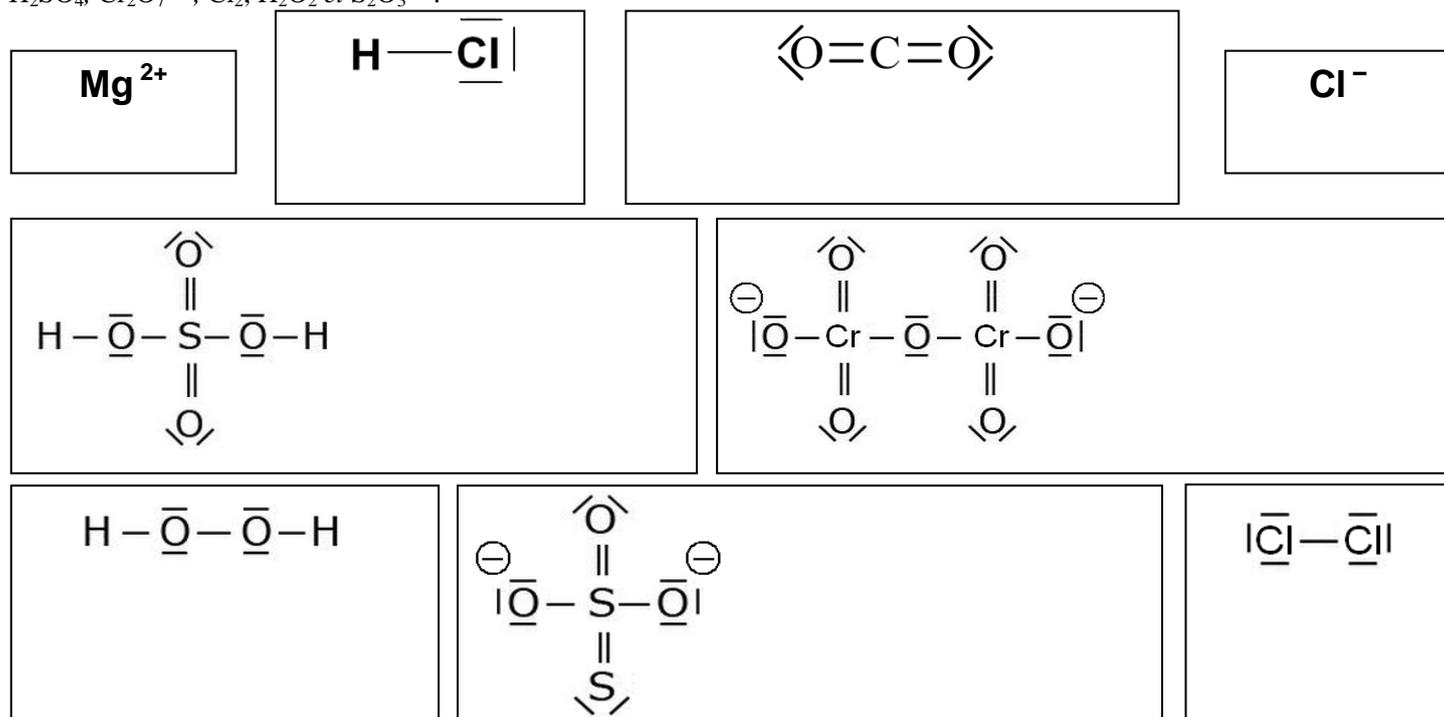


☛ **METHODE** : Pour attribuer un n.o. à un élément chimique dans une entité polyatomique, attribuer virtuellement les électrons de chaque liaison à l'élément le plus électronégatif.

**Quelques cas particuliers :**

- ♦ Dans un corps simple (ex : N<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, ...) : le n.o. d'un élément chimique est nul ;
- ♦ Dans un ion monoatomique : le n.o. de l'élément est égal à la charge algébrique de l'ion ;
- ♦ Dans un édifice polyatomique : la somme des n.o. des éléments chimiques est égale à la charge de l'espèce ;

☛ **Application 6** : Déterminer les n.o. des différents éléments chimiques rencontrés dans les espèces Mg<sup>2+</sup>, HCl, CO<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>.



**Petit raccourci utile !** On constate que la plupart du temps, dans un édifice polyatomique :

- ♦ Le nombre d'oxydation de l'**hydrogène** vaut :
- ♦ Le nombre d'oxydation de l'**oxygène** vaut :

☛ **Application 7** : Appliquer ce « raccourci » pour trouver le nombre d'oxydation du soufre dans l'acide sulfurique puis du chrome dans l'ion dichromate Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>.

## b/ Nombres d'oxydation extrêmes

Les exemples précédents montrent que le nombre d'oxydation d'un élément chimique peut prendre des valeurs différentes selon l'entité chimique dans laquelle il est présent : par exemple, l'élément chlore a un nombre d'oxydation égal à - I dans l'ion chlorure ou dans le chlorure d'hydrogène ; en revanche, il est égal à 0 dans le dichlore. Mais **le nombre d'oxydation d'un élément chimique donné ne peut pas prendre n'importe quelle valeur** : il existe une **valeur minimale** et une **valeur maximale** pour chaque élément chimique, en lien direct avec sa position dans le tableau périodique.

Pour les éléments chimiques des trois premières périodes du tableau périodique :

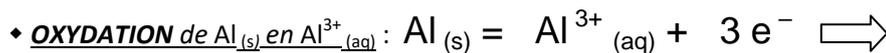
♦ **n.o. maximal** :

♦ **n.o. minimal** :

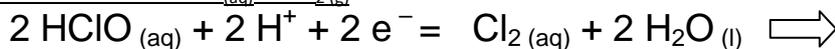
➤ **Application 8** : Déterminer les nombres d'oxydation extrêmes du chlore ( $Z_{Cl} = 17$ ).

## c/ Utiliser les nombres d'oxydation pour repérer une oxydation ou une réduction

On peut constater que lorsqu'un élément chimique subit une oxydation (ou une réduction), son nombre d'oxydation varie de manière particulière. Prenons les deux exemples ci-dessous :

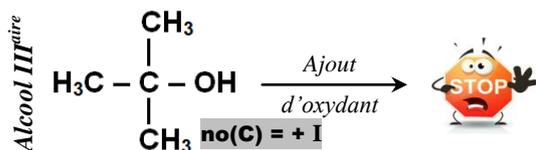
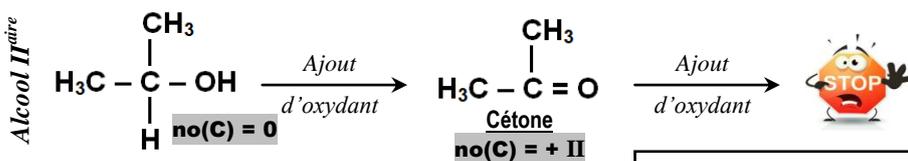
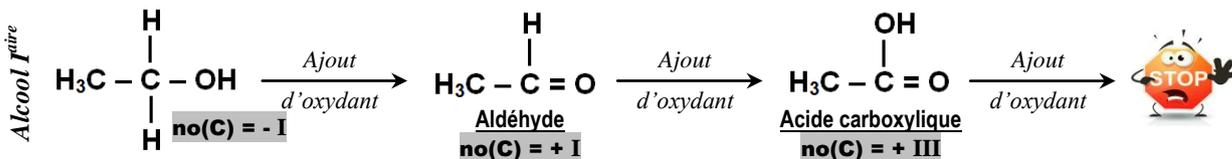
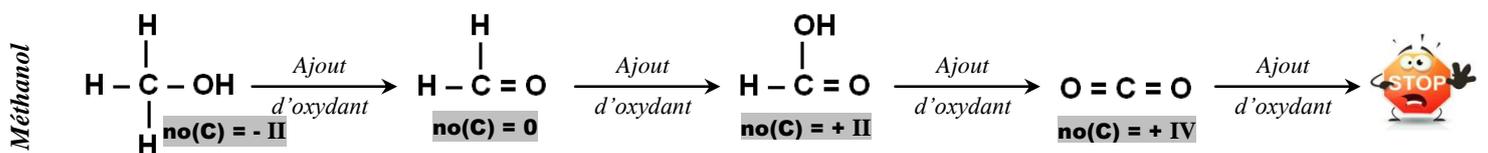


♦ **REDUCTION** de  $HClO_{(aq)}$  en  $Cl_{2(g)}$  :



### ➔ Application à la CHAÎNE D'OXYDATION MENAGÉE DES ALCOOLS :

Une réaction d'**oxydation ménagée** est une réaction d'oxydation au cours de laquelle le squelette carboné de la molécule est conservé (contrairement aux *oxydations complètes* – ou combustions – qui conduisent à la formation de  $CO_2$  et de  $H_2O$ ). Prenons l'exemple du méthanol, des alcools primaires (le carbone portant le groupe hydroxyle est lié directement à un seul carbone), des alcools secondaires (le carbone portant le groupe hydroxyle est lié directement à 2 carbones) et des alcools tertiaires (le carbone portant le groupe hydroxyle est lié directement à 3 atomes de carbone). Quand on rajoute un oxydant sur ces alcools, ceux-ci évoluent selon les schémas d'oxydation ménagée ci-dessous :



## II- Une application des réactions d'oxydoréduction : les piles

### 1) Un transfert indirect d'électrons

Lors d'une réaction d'oxydo-réduction, le transfert d'électrons entre le réducteur  $\text{Red}_1$  d'un premier couple et l'oxydant  $\text{Ox}_2$  d'un deuxième couple peut avoir lieu de deux manières :

- le transfert peut être **DIRECT**, c'est-à-dire qu'un contact entre  $\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2$  a lieu et permet l'échange d'électrons entre ces deux espèces. Prenons l'exemple de l'expérience de l'arbre de Diane qui consiste à tremper un fil de cuivre  $\text{Cu}_{(s)}$  dans une solution contenant des ions  $\text{Ag}^+_{(aq)}$  : les atomes de cuivre libèrent des électrons et se transforment ainsi en ions  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  qui colorent la solution en bleu ; les ions  $\text{Ag}^+_{(aq)}$  situés à proximité récupèrent ces électrons et se transforment en argent solide  $\text{Ag}_{(s)}$  qui se dépose sous forme d'aiguilles sur le fil de cuivre (<https://www.youtube.com/watch?v=eUncaVtLzrY>). Mais l'énergie chimique libérée par cette réaction ne permet pas d'obtenir d'énergie électrique car le transfert d'électrons s'est fait directement au sein de la solution.



- il peut aussi être **INDIRECT**, c'est-à-dire que les espèces  $\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2$  sont présentes dans 2 compartiments séparés et ne se rencontrent jamais. Pour que  $\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2$  s'échangent des électrons, ces derniers n'ont pas d'autre choix que de passer par un circuit électrique extérieur, donnant lieu à un mouvement ordonné d'électrons ; on récupère ainsi de l'énergie électrique. Ce principe est utilisé dans les piles électrochimiques dont le principe est développé ci-dessous.

### 2) Constitution d'une pile

Une pile électrochimique est constituée de deux compartiments appelés **DEMI-PILES**, chacune contenant les deux espèces conjuguées d'un couple redox. Selon la nature de ces espèces, on distingue principalement deux types de demi-piles :

♦ **1<sup>er</sup> type de demi-pile (Figure a)** : association d'une solution aqueuse contenant l'espèce oxydée d'un couple redox avec une électrode métallique constituée de l'espèce réduite conjuguée plongeant dans la solution ;

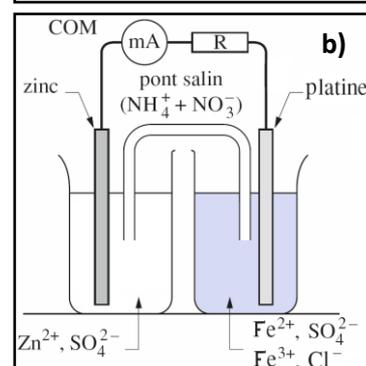
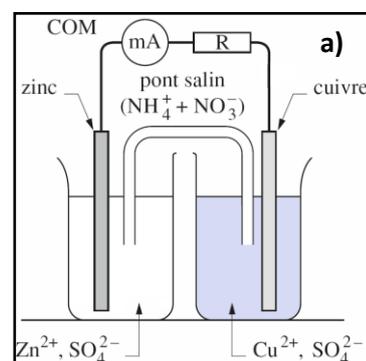
♦ **2<sup>ème</sup> type de demi-pile (Figure b)** : association d'une solution aqueuse contenant à la fois l'espèce oxydée et l'espèce réduite d'un couple redox avec une électrode inerte (platine, graphite ...) plongeant dans la solution.

☞ **Application 9** : Quels sont les couples redox mis en jeu dans les piles ci-contre ?

♦ **Pile (a)** :

♦ **Pile (b)** :

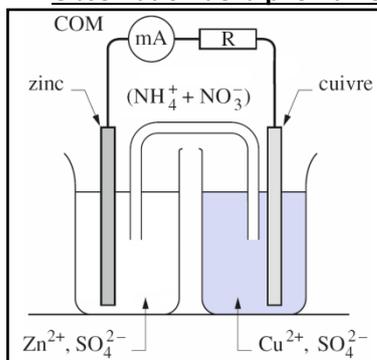
Une pile électrochimique est le siège d'une réaction d'oxydoréduction, les deux demi-piles s'échangeant des électrons via un circuit électrique extérieur (d'où le **transfert « indirect » d'électrons**). Les deux demi-piles sont reliées par une **JONCTION ELECTROLYTIQUE** qui peut être un pont salin (celui-ci contient par exemple un gel à base d'ions nitrate  $\text{NO}_3^-_{(aq)}$  et ammonium  $\text{NH}_4^+_{(aq)}$ ) ou une paroi poreuse.



☞ **Rôles de la JONCTION ELECTROLYTIQUE :**

### 3) Principe de fonctionnement

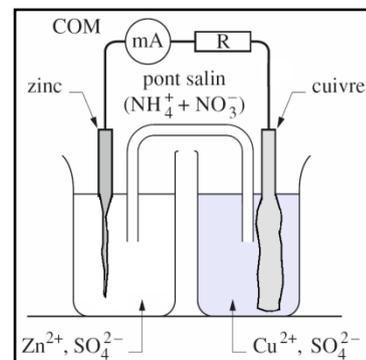
☞ **Observation de la pile Daniell :**



**Après quelques minutes ...**



- Décoloration de la demi-pile de droite ;
- La lame de cuivre s'épaissit (dépôt d'un solide rouge) ;
- La lame de zinc s'amincit ;
- L'ampèremètre mesure un courant positif ;



☞ **Interprétations :**

**Réaction d'électrode**

➤ **Application 10** : Quelles sont les réactions d'électrode observées dans le cas de la pile Daniell ?

◆ Demi-pile de gauche :

◆ Demi-pile de droite :

**Réaction de pile**

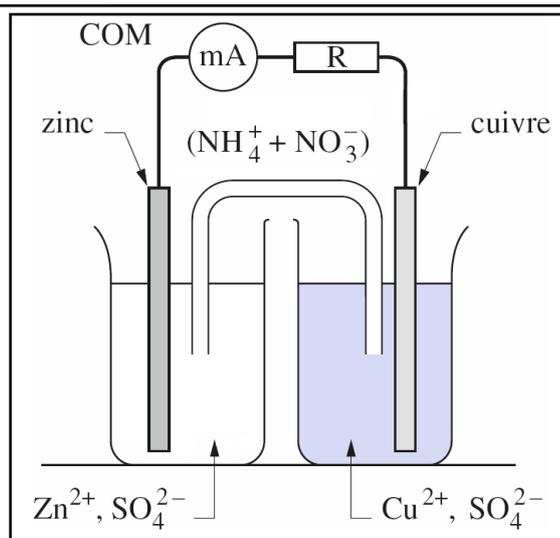
➤ **Application 11** : Quelle est la réaction de pile de la pile Daniell ?

**Déplacements à l'échelle microscopique**

◆ **Les électrons**

◆ **Le courant électrique**

◆ Écriture conventionnelle de la pile :



Les électrons n'existant pas en solution, ce sont les ions qui y sont présents qui prennent le relais (les anions se dirigent vers l'anode, les cations vers la cathode).

#### 4) Caractéristiques électriques de la pile

**Force électromotrice (fem) ou Tension à vide**



Cette force électromotrice est **MAXIMALE** dans l'état initial et elle est **NULLE** quand l'état d'équilibre est atteint (plus familièrement, quand la pile est « morte »).

**Capacité de la pile**

☛ Définition :

☛ Formules :

# **I** = Intensité du courant électrique débitée par la pile (en A)

# **Δt** la durée de fonctionnement de la pile (en s) ;

# **n(e<sup>-</sup>)** la quantité de matière d'électrons correspondante (en mol) ;

# le **Faraday** :  $F = N_A \times e = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$  représente la valeur absolue de la charge électrique transportée par une mole d'électrons ;

➤ **Application 12** : Une pile Daniell est initialement constituée de :

- d'une électrode de cuivre de masse 100 g, soit  $n_1(\text{Cu}) = 1,57 \text{ mol}$  ;
- d'une électrode de zinc de masse 100 g, soit  $n_2(\text{Zn}) = 1,53 \text{ mol}$  ;
- de 100 mL d'une solution de sulfate de zinc ( $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ) à  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ , soit  $n_3(\text{Zn}^{2+}) = 0,001 \text{ mol}$  ;
- de 100 mL d'une solution de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ) à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ , soit  $n_4(\text{Cu}^{2+}) = 0,01 \text{ mol}$ .

a) Calculer la capacité d'une telle pile en supposant totale la réaction qui s'y déroule.

b) Pendant combien de temps fonctionnera cette pile si elle délivre un courant constant de 100 mA ?

### III- Les potentiels redox (ou potentiels d'électrodes)

#### 1) Définitions

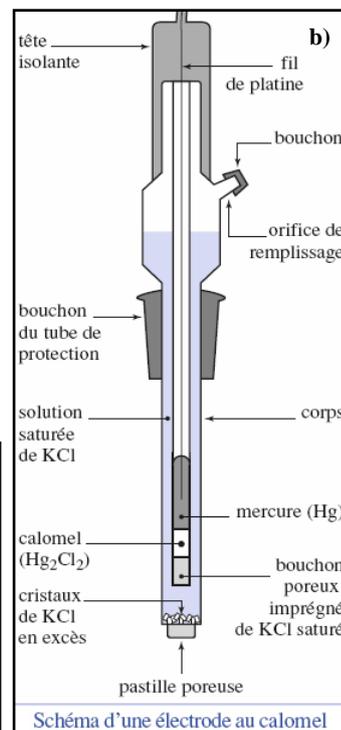
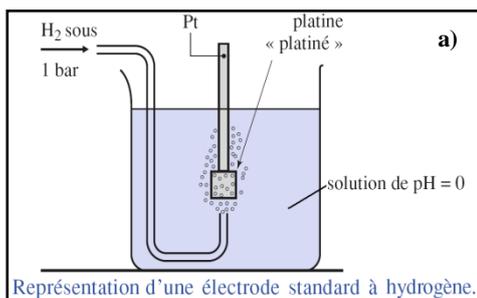
La tension électrique  $\Delta E$  mesurée par un voltmètre branché aux bornes d'une pile est une **différence de potentiels**. Elle vaut :

$$\Delta E = E_{\frac{1}{2} \text{ pile reliée à la borne « V »}} - E_{\frac{1}{2} \text{ pile reliée à la borne « COM »}}$$

Les potentiels  $E_{1/2 \text{ pile}}$  de ces demi-piles sont appelés **potentiels d'électrode**, ou **potentiels redox** ou **potentiels d'oxydo-réduction** ; ils peuvent être positifs ou négatifs.

Pour connaître la valeur  $E$  du potentiel d'une demi-pile particulière, il suffit donc de l'associer à une **demi-pile de REFERENCE dont le potentiel est connu**. Les photos ci-contre illustrent deux électrodes de référence classiques :

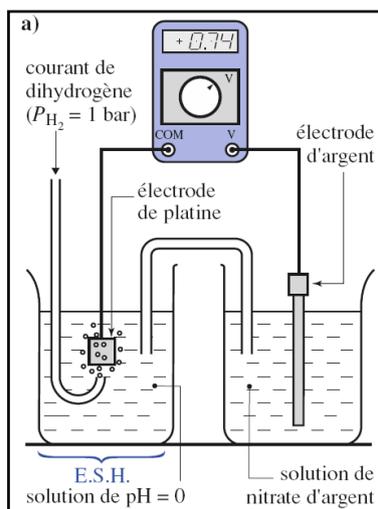
a) **L'Electrode Standard à Hydrogène (ESH)** : cette demi-pile met en jeu le couple  $\text{H}^+ / \text{H}_2$ . Elle est constituée d'une électrode de platine platiné plongeant dans une solution d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  à la concentration  $C^\circ = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 0$ ) et elle est soumise à un courant de dihydrogène gazeux à la pression  $P_{\text{H}_2} = P^\circ = 1,0 \text{ bar}$ . Son potentiel redox est pris comme référence à la valeur  $E_{\text{ESH}} = 0,0 \text{ V}$ .



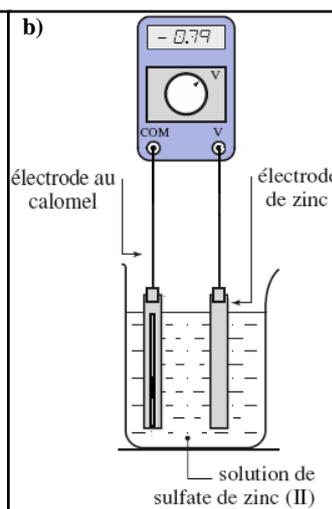
b) **L'Electrode au Calomel Saturé (ECS)** : elle met en jeu le couple  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) / \text{Hg} (\text{l})$ . Si elle contient une solution saturée en KCl, son potentiel redox vaut  $E_{\text{calomel}} = 0,244 \text{ V}$  à  $25^\circ \text{C}$ .

➤ **Application 13** : Déterminer le potentiel redox des couples  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  à l'aide des résultats expérimentaux ci-contre.

a)

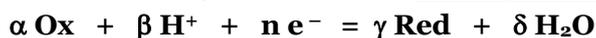


b)



## 2) Formule de Nernst

• Soit  $E(\text{ox/red})$  le potentiel redox d'un couple  $\text{ox/red}$  dont la demi-équation de réduction s'écrit :



A 25 °C, 
$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha \times (a_{\text{H}^+})^\beta}{(a_{\text{Red}})^\gamma \times (a_{\text{H}_2\text{O}})^\delta}$$

avec : #  $a$  = **coefficients d'activité** des espèces chimiques ( $\frac{C_i}{C^\circ}$  pour les solutés (aq),  $\frac{P_i}{P^\circ}$  pour les gaz (g), 1 pour les solides et pour les solvants ( $\ell$ )) ;

#  $E^\circ(\text{Ox/Red})$  = **potentiel redox STANDARD** du couple Ox/Red (valeur que prendrait le potentiel  $E$  si tous les constituants étaient dans leur état standard :  $C = C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $P = P^\circ = 1 \text{ bar} = 1.10^5 \text{ Pa}$ )

➤ **Application 14** : Donner l'expression du potentiel redox  $E$  des couples ci-dessous :

♦  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$  : la demi-équation de réduction s'écrit :  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$

♦  $\text{O}_2_{(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$  : la demi-équation de réduction s'écrit :  $\text{O}_2_{(\text{g})} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$

♦  $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} / \text{MnO}_2_{(\text{s})}$  : la demi-équation de réduction s'écrit :  $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- = \text{MnO}_2_{(\text{s})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

## 3) Les potentiels standards

### a/ Echelle des potentiels standards $E^\circ$

Si on réalise une demi-pile **dans des conditions standards**, c'est-à-dire contenant des espèces dissoutes à la concentration molaire  $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et des espèces gazeuses à la pression  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ , on peut mesurer les **potentiels standards  $E^\circ$**  de chaque couple redox et ensuite, tous les classer sur un même axe vertical.

On obtient l'échelle ci-contre, avec des potentiels standards à 25 °C, variant entre  $-3 \text{ V}$  et  $+3 \text{ V}$ .

		$E^\circ$ (en V)
$\text{F}_2$	$\text{F}^-$	(2,87)
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	(2,01)
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	(1,77)
$\text{MnO}_4^-$	$\text{Mn}^{2+}$	(1,51)
$\text{Au}^{3+}$	$\text{Au}$	(1,50)
$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}^-$	(1,36)
$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	(1,23)
$\text{Br}_2$	$\text{Br}^-$	(1,08)
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}$	(0,85)
$\text{Ag}^+$	$\text{Ag}$	(0,80)
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	(0,77)
$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$	(0,68)
$\text{I}_2$	$\text{I}^-$	(0,62)
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}$	(0,34)
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	(0,09)
$\text{H}^+$	$\text{H}_2$	0
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}$	(-0,13)
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}$	(-0,23)
$\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}$	(-0,29)
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}$	(-0,44)
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}$	(-0,76)
$\text{Al}^{3+}$	$\text{Al}$	(-1,66)
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mg}$	(-2,37)
$\text{Na}^+$	$\text{Na}$	(-2,71)
$\text{K}^+$	$\text{K}$	(-2,92)

### b/ Potentiel standard apparent $E^{\circ*}$

Les valeurs de potentiels standards  $E^\circ$  de l'échelle ci-contre sont obtenues en considérant que toutes les espèces dissoutes sont à une concentration molaire  $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ , y compris les ions  $\text{H}^+$  ou, ce qui revient au même, les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (on rappelle en effet que l'écriture «  $\text{H}^+$  » dans les équations chimiques redox est un raccourci car l'ion  $\text{H}^+$  n'existe pas en solution ...).

Si les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont dans leur état standard, alors,  $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]/\text{C}^\circ) = -\log(1/1)$ , c'est-à-dire  $\text{pH} = 0$  ... Ainsi, **les valeurs des potentiels standards  $E^\circ$  donnent une information sur la force du caractère oxydant ou réducteur des espèces pour une solution de  $\text{pH} = 0$** , ce qui est rarement le cas des solutions étudiées, aussi bien en chimie qu'en biologie.

**Afin de mieux rendre compte du caractère oxydant ou réducteur d'une espèce selon le  $\text{pH}$  de la solution**, ce n'est donc pas le potentiel standard  $E^\circ$  du couple auquel elle appartient qu'il faut étudier mais une grandeur appelée **potentiel standard apparent  $E^{\circ*}$**  qui dépend du  $\text{pH}$  comme le montre l'expression ci-dessous :

• Soit  $E(\text{ox/red})$  le potentiel redox d'un couple **ox/red** dont la demi-équation de réduction s'écrit :



♦ **Définition du potentiel standard apparent  $E^{\circ*}$  d'un couple Ox/Red :**

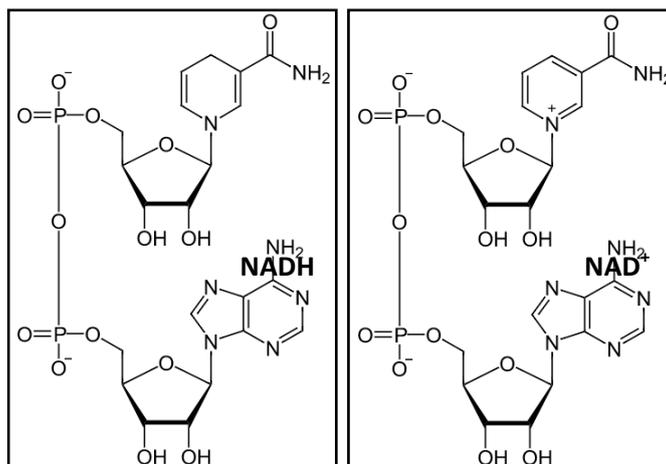
♦ **Expression du potentiel standard apparent  $E^{\circ*}$  d'un couple Ox/Red :**

$$\text{A } 25^\circ\text{C}, E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \times \log \frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha \times (a_{\text{H}^+})^\beta}{(a_{\text{Red}})^\gamma \times (a_{\text{H}_2\text{O}})^\delta}$$

➤ **Application 15 :** Le **NADH** (ou hydrure de nicotinamide adénine dinucléotide) est un coenzyme dérivé de la vitamine B3. Il intervient dans les réactions métaboliques et permet notamment aux cellules de produire de l'énergie via des réactions d'oxydo-réduction. Son oxydant conjugué est le **NAD<sup>+</sup>**. Le potentiel standard du couple (**NAD<sup>+</sup> / NADH**) vaut  $E^\circ = -0,32 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

a) Que vaut le potentiel standard apparent  $E^{\circ*}$  de ce couple à  $25^\circ\text{C}$  pour un  $\text{pH}$  égal à 5,0 puis pour un  $\text{pH}$  égal à 9,0 ?

b) Comment évolue la force de l'oxydant de ce couple quand le  $\text{pH}$  augmente ?



## IV- Evolution d'une réaction d'oxydo-réduction

### 1) Sens d'évolution spontanée

Lors de l'étude des piles électrochimiques On a vu que l'électrode de plus haut potentiel (borne positive) était le siège d'une réduction alors que l'électrode de plus bas potentiel (borne négative) était le siège d'une oxydation. Ce résultat est généralisable à n'importe quel système redox, que le transfert d'électrons soit direct ou indirect.

L'évolution spontanée d'un système d'oxydoréduction est caractérisée par :

- ♦
- ♦



Pour prévoir le sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction, il suffit donc de calculer les potentiels redox  $E$  de chaque couple mis en jeu.

➤ **Application 16** : Vérifier qu'une pile Daniell initialement constituée d'une électrode de cuivre, d'une électrode de zinc, d'une solution aqueuse de sulfate de zinc ( $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ) à  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ) à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$  a bien la polarité indiquée au **II-3**.

Données :  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

➤ **Application 17** : Une pile est constituée des deux demi-piles suivantes : une électrode d'argent trempant dans une solution aqueuse de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ ) à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et une électrode de platine trempant dans une solution aqueuse contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et des ions  $\text{Fe}^{3+}$  tous les deux à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Déterminer le sens d'évolution du système puis l'écriture conventionnelle de cette pile.

Données :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$



Quand l'écart des potentiels redox standard  $E^\circ$  est important (typiquement  $\Delta E^\circ > 0,30 \text{ V}$ ), on peut se contenter de comparer les valeurs de  $E^\circ$  et pas celles de  $E$  car l'ordre des  $E$  est le même que celui des  $E^\circ$  : mais ce n'est plus le cas si l'écart entre les  $E^\circ$  est faible !

## 2) Etat d'équilibre et Constante d'équilibre

Le tableau ci-dessous résume comment évolue le potentiel redox  $E^\oplus$  de la cathode,  $E^\ominus$  de l'anode et la différence de potentiel  $\Delta E = E^\oplus - E^\ominus$  au cours du fonctionnement d'une pile.

CATHODE	ANODE
$\alpha \text{ Ox}_1 + \beta \text{ H}^+ + n_1 e^- = \gamma \text{ Red}_1 + \delta \text{ H}_2\text{O}$	$c \text{ Red}_2 + d \text{ H}_2\text{O} = a \text{ Ox}_2 + b \text{ H}^+ + n_2 e^-$
$E^{(+)} = E_1^\circ + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{(a_{\text{Ox}_1})^\alpha \times (a_{\text{H}^+})^\beta}{(a_{\text{Red}_1})^\gamma \times (a_{\text{H}_2\text{O}})^\delta}$	$E^{(-)} = E_2^\circ + \frac{0,06}{n_2} \log \frac{(a_{\text{Ox}_2})^a \times (a_{\text{H}^+})^b}{(a_{\text{Red}_2})^c \times (a_{\text{H}_2\text{O}})^d}$
• <b>Etat initial</b> : $E_i^\oplus > E_i^\ominus$ donc il y a réduction à la cathode et oxydation à l'anode.	
• <b>En cours de transformation</b> : La réduction à la cathode produit $\text{Red}_1$ (dont l'activité augmente) et consomme $\text{Ox}_1$ (dont l'activité diminue) : donc $E^\oplus$ diminue. L'oxydation à l'anode produit $\text{Ox}_2$ (dont l'activité augmente) et consomme $\text{Red}_2$ (dont l'activité diminue) : donc $E^\ominus$ augmente. Finalement, la différence de potentiel $\Delta E = E^\oplus - E^\ominus$ diminue.	
• <b>Etat d'équilibre</b> : La pile est « morte », la différence de potentiel $\Delta E$ est nulle, donc $E^\oplus = E^\ominus$ .	

Ce résultat est généralisable à n'importe quel système redox, que le transfert d'électrons soit direct ou indirect.

➔ **CONSEQUENCE** : Expression générale, à  $25^\circ\text{C}$ , de la constante d'équilibre de la réaction entre  $\text{Ox}_1$  et  $\text{Red}_2$  :



Cette expression montre que si un mélange contient plusieurs oxydants et plusieurs réducteurs, la **réaction prépondérante** associée à la plus grande constante d'équilibre sera celle faisant réagir l'**oxydant le plus fort** ( $E^\circ(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)$  le plus grand) sur le **réducteur le plus fort** ( $E^\circ(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$  le plus faible).

➤ **Application 18** : Exprimer puis calculer la constante d'équilibre d'une pile Daniell initialement constituée :

- d'une électrode de cuivre de masse 100 g, soit  $n_1(\text{Cu}) = 1,57 \text{ mol}$  ;
- d'une électrode de zinc de masse 100 g, soit  $n_2(\text{Zn}) = 1,53 \text{ mol}$  ;
- de 100 mL d'une solution de sulfate de zinc ( $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ) à  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ , soit  $n_3(\text{Zn}^{2+}) = 0,001 \text{ mol}$  ;
- de 100 mL d'une solution de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ) à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ , soit  $n_4(\text{Cu}^{2+}) = 0,01 \text{ mol}$ .

Calculer la constante d'équilibre de cette réaction puis déterminer la composition du système dans l'état final.

Données :  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  ;  $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$  ;

(mol)	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$
<b>E.I.</b>	
<b>E.F.</b>	

➤ **Application 19** : On étudie la réaction  $2 \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{I}_2_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 2 \text{I}^{-}_{(\text{aq})}$ . Calculer la constante d'équilibre de cette réaction puis déterminer les concentrations molaires dans l'état final de toutes les espèces dissoutes pour un mélange contenant initialement  $[\text{Fe}^{2+}]_i = [\text{I}_2]_i = C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Données :  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$  ;

(mol.L <sup>-1</sup> )	$2 \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{I}_2_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 2 \text{I}^{-}_{(\text{aq})}$
<b>E.I.</b>	
<b>E.F.</b>	

### 3) Utilisation des diagrammes de prédominance / existence

#### a/ Construction des diagrammes

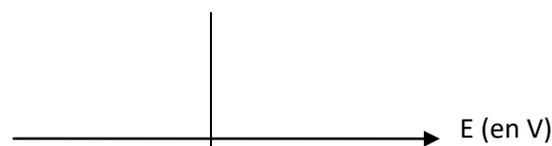
Le diagramme de prédominance d'un couple acide/base permettrait de visualiser quelle espèce entre l'acide et sa base conjuguée prédominait sur l'autre selon le pH de la solution étudiée. De la même manière, le diagramme de prédominance d'un couple redox (ou diagramme de stabilité) permettra de visualiser **quelle espèce entre l'oxydant d'un couple et son réducteur conjugué prédomine sur l'autre selon le potentiel E de la solution**.

La seule différence dans la construction de ces diagrammes est une **concentration de tracé  $C_T$  qui est imposée** : cette concentration sera **celle des espèces dissoutes du couple redox étudié** à la frontière entre leurs domaines respectifs.

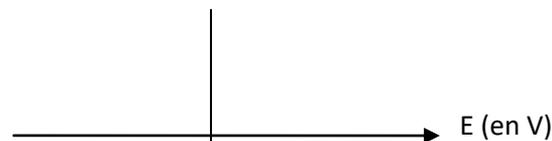
On peut raisonner par analogie pour appréhender l'allure du diagramme qui sera obtenu :



• **Exemple 1** : couple  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  de potentiel standard  $E_1^\circ = 0,77 \text{ V}$  avec une concentration de tracé  $C_T = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  pour les espèces dissoutes contenant du fer.



• **Exemple 2** : couple  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}$  de potentiel standard  $E_2^\circ = -0,44 \text{ V}$  avec une concentration de tracé  $C_T = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  pour les espèces dissoutes contenant du fer.



#### b/ Prévision des réactions d'oxydo-réduction

Pour savoir quelles espèces chimiques seront présentes une fois un mélange d'oxydant et de réducteur réalisé, on peut se contenter de réaliser un diagramme de stabilité. Pour cela, on reporte sur un axe de potentiel E les domaines de stabilité des différentes espèces mises en solution et de leurs espèces conjuguées. Deux situations sont envisageables :

- **Les domaines de stabilité de l'oxydant et du réducteur mélangés ont un DOMAINE DE POTENTIEL COMMUN** : il n'y a alors pas de réaction et le potentiel du mélange sera une valeur comprise dans ce domaine commun ;
- **Les domaines de prédominance de l'oxydant et du réducteur mélangés n'ont PAS DE DOMAINE DE POTENTIEL COMMUN** : ces deux espèces ne peuvent donc pas coexister et réagissent l'une sur l'autre jusqu'à obtention d'espèces présentant un domaine de potentiel commun pour leur domaine de prédominance.

➤ **Application 20** : On introduit de la poudre de fer dans une solution contenant des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Qu'observera-t-on ?

