

- Equilibres d'oxydo-réduction en solution aqueuse -

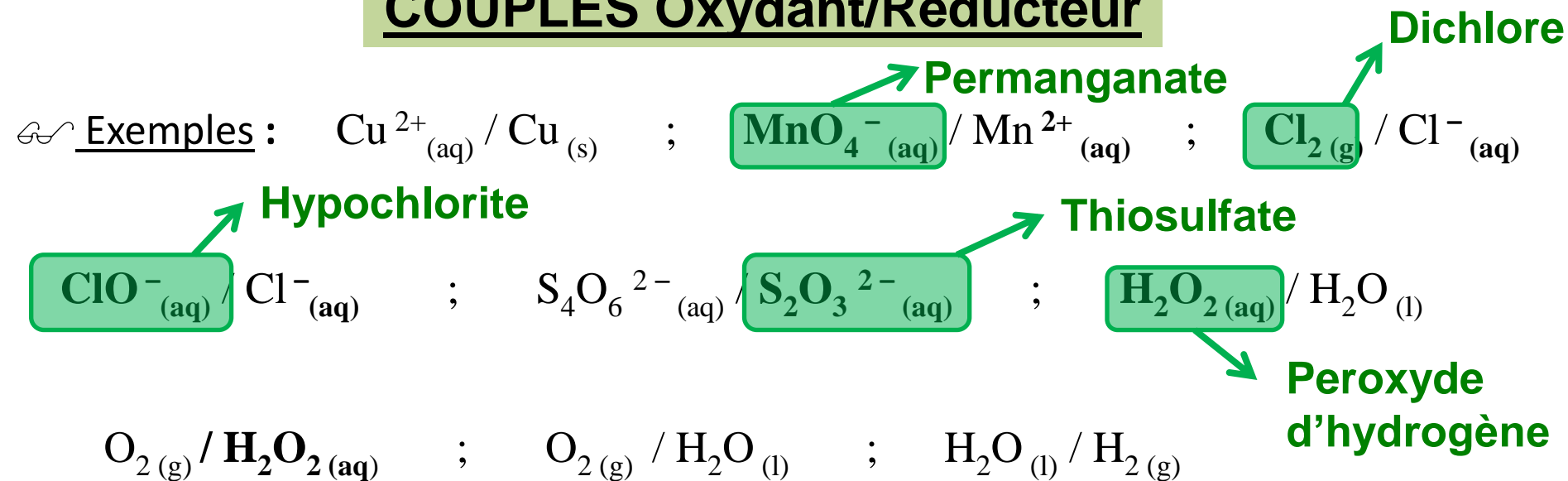
<i>Notions et contenus</i>	<i>Capacités exigibles</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Oxydants et réducteurs, nombre d'oxydation. - Couple oxydant-réducteur. - Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du dichlore, du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

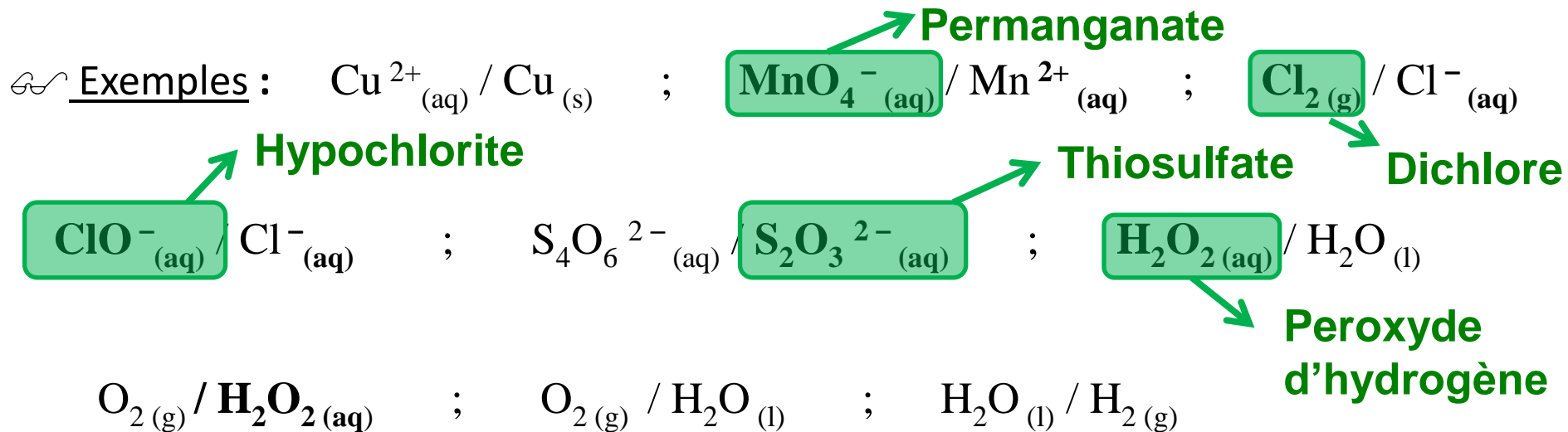
I- Le vocabulaire associé à l'oxydo-réduction

1) Les oxydants et les réducteurs

- Un **OXYDANT** est une espèce chimique capable de **gagner un ou plusieurs électrons e^-** (oxydANT = gagnANT)
- Un **REDUCTEUR** est une espèce chimique capable de **perdre un ou plusieurs électrons e^-** (réductEUR = donnEUR)

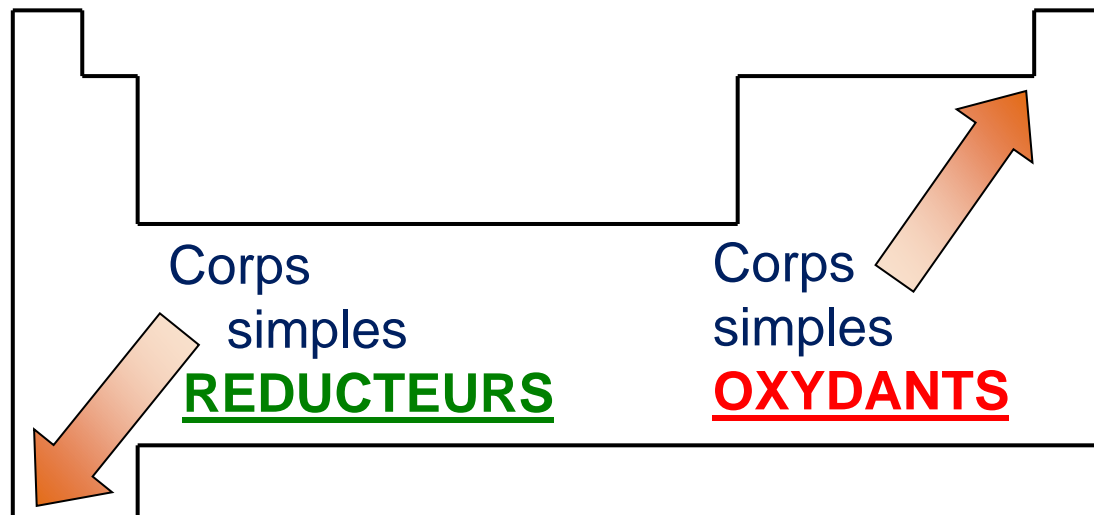
COUPLES Oxydant/Réducteur



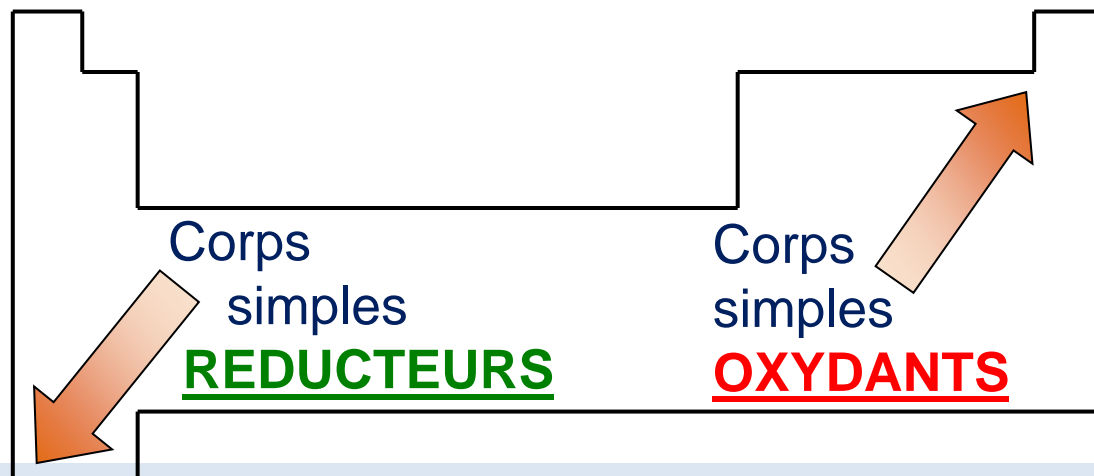


On observe qu'il existe un **lien entre la position d'un élément chimique dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du CORPS SIMPLE*** qu'il forme (*corps constitué uniquement de cet élément chimique), en corrélation directe avec la notion d'électronégativité.

Un corps simple est d'autant plus **oxydant** (resp. **réducteur**) que l'élément chimique qu'il contient est **très électronégatif** (resp. **peu électronégatif**).



Un corps simple est d'autant plus **oxydant** (resp. **réducteur**) que l'élément chimique qu'il contient est **très électronégatif** (resp. **peu électronégatif**).



➤ Application 1 : Donner des exemples de corps simples au caractère oxydant et d'autres au caractère réducteur

Corps simples oxydants : dioxygène, dihalogènes (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2)

Corps simples réducteurs : les métaux, les alcalins, les alcalino-terreux, H_2

2) L'Oxydation et la Réduction

- L'**OXYDATION** est le processus au cours duquel **un réducteur se transforme en son oxydant conjugué** ; on dit que le réducteur est oxydé.
- La **REDUCTION** est le processus au cours duquel **un oxydant se transforme en son réducteur conjugué** ; on dit que l'oxydant est réduit.

DEMI-EQUATIONS électroniques

Oxydation : $Red = Ox + n e^-$

Réduction : $Ox + n e^- = Red$

➤ L'**OXYDATION** est le processus au cours duquel **un réducteur se transforme en son oxydant conjugué** ; on dit que le réducteur est oxydé.

➤ La **REDUCTION** est le processus au cours duquel **un oxydant se transforme en son réducteur conjugué** ; on dit que l'oxydant est réduit.

DEMI-EQUATIONS électroniques

Oxydation : $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$

Réduction : $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$

☞ **METHODE « Ohé »** : on équilibre une demi-équation électronique en milieu acide en respectant les étapes suivantes :



- ➊ L'**élément autre que O ou H** en ajustant les coefficients stœchiométriques ;
- ➋ L'**élément O** à l'aide de molécules d'**eau** ;
- ➌ L'**élément H** à l'aide d'ions **H⁺** ;
- ➍ La charge électrique globale à l'aide d'électrons **e⁻** (du côté de l'oxydant).

☞ **Application 2** : *Ecrire la demi-équation électronique en milieu acide :*

a) *Oxydation de Al_(s) (couple Al³⁺_(aq) / Al_(s)) :* $\text{Al}_{(s)} = \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3 e^-$

b) *Réduction de HClO_(aq) (couple HClO_(aq) / Cl_{2(g)}) :*



🦋 Application 2 : Ecrire la demi-équation électronique en milieu acide :

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

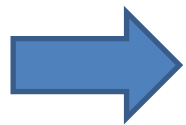
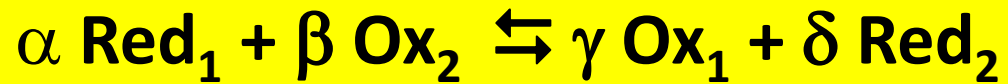
b) Réduction de $\text{HClO}_{(aq)}$ (couple $\text{HClO}_{(aq)} / \text{Cl}_2_{(g)}$) :



3) La Réaction d'Oxydo-réduction

Les **électrons** n'existent pas en solution

Le **réducteur** d'un 1^{er} couple cède des électrons à l'**oxydant** d'un 2^{ème} couple



JAMAIS d'électrons dans l'équation d'oxydo-réduction

JAMAIS !

JAMAIS !

JAMAIS !

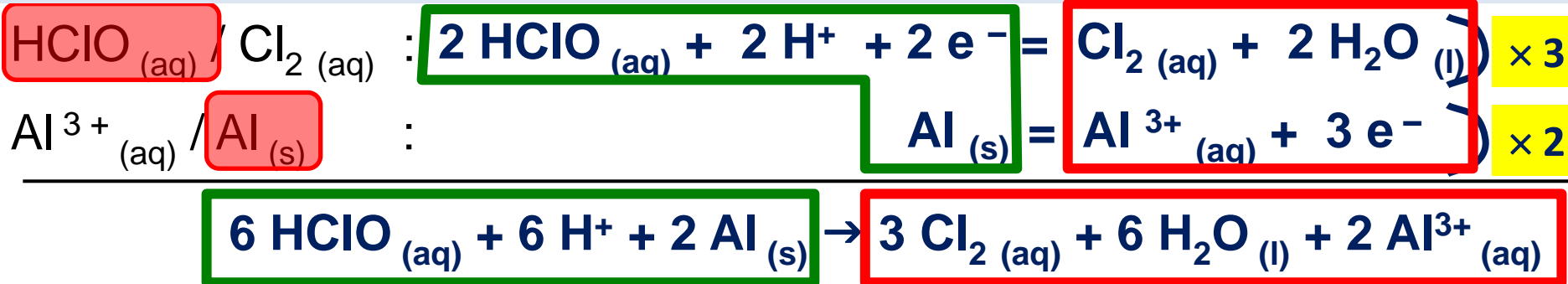
JAMAIS !

👉 **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 **HClO** et l'aluminium **Al**.



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

👉 **La dismutation** : Réaction au cours de laquelle **une espèce réagit sur elle-même**, jouant à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur.

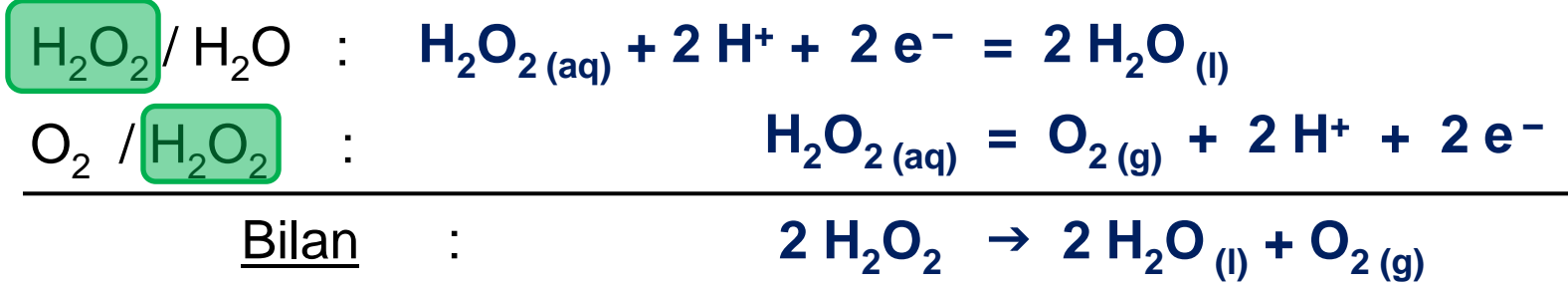
Selon la nature des réactifs consommés ou des produits formés, certaines réactions d'oxydoréduction portent un nom particulier.

☛ **La dismutation** : Réaction au cours de laquelle **une espèce réagit sur elle-même**, jouant à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur.



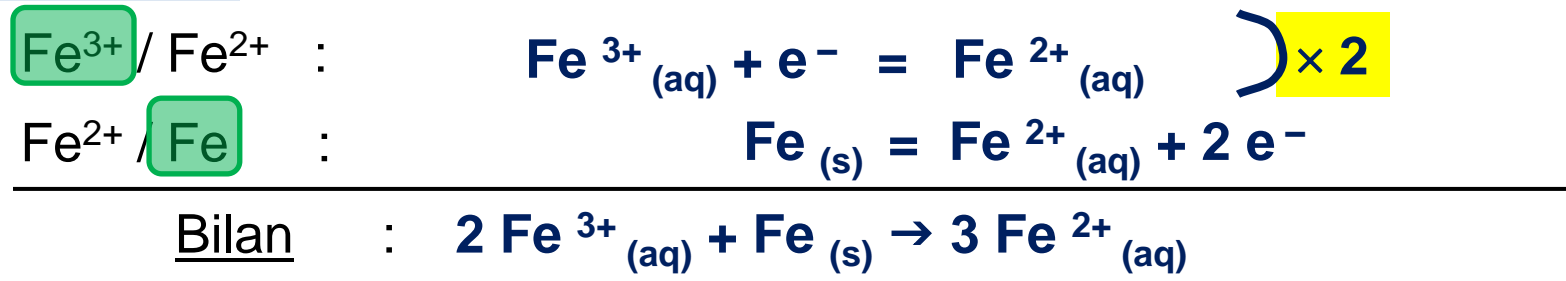
On dit de cette espèce chimique particulière qu'elle est **AMPHOTERE redox** (adjectif) ou que c'est **UN AMPHOLYTE redox** (nom commun).

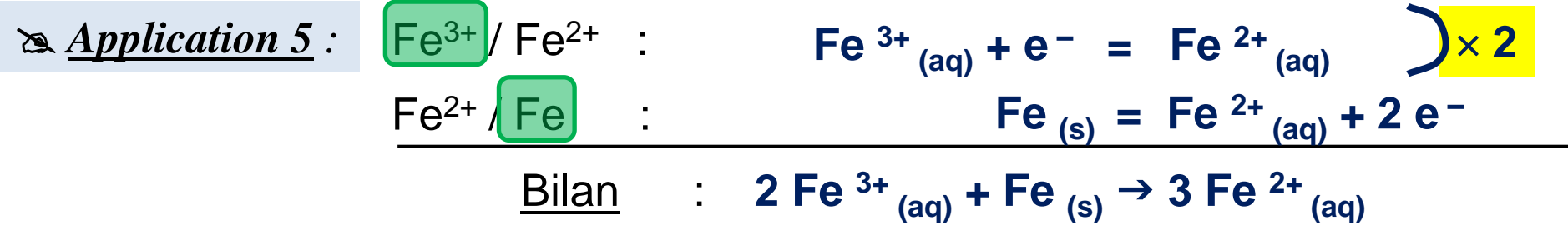
☛ **Application 4 :**



☛ **La médiamutation** : Réaction au cours de laquelle **2 espèces chimiques différentes forment la même espèce chimique** (inverse de la dismutation).

☛ **Application 5 :**





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 : c'est la **charge que porterait cet élément** si **les doublets liants** qui l'unissent à d'éventuels éléments voisins étaient attribués à l'élément le plus électronégatif.

METHODE : Pour attribuer un n.o. à un élément chimique, attribuer virtuellement les électrons de chaque liaison à l'élément le plus électronégatif.



- ◆ Dans un corps simple (ex : N₂, O₃, ...) : le **n.o.** d'un élément chimique est **nul** ;
- ◆ Dans une entité monoatomique : le **n.o.** de l'élément est égal à la **charge algébrique de l'entité** ;
- ◆ Dans un édifice polyatomique : la **somme des n.o.** des éléments chimiques est égale à la **charge de l'espèce** ;

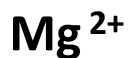
Le **nombre d'oxydation (n.o.) d'un élément chimique** est un nombre réel ou fictif écrit en chiffres romains qui caractérise son état d'oxydation dans une entité chimique donnée : c'est la **charge que porterait cet élément** si **les doublets liants** qui l'unissent à d'éventuels éléments voisins étaient **attribués à l'élément le plus électronégatif**.

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

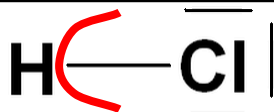


- ◆ Dans un corps simple (ex : N₂, O₃, ...) : le **n.o.** d'un élément chimique est **nul** ;
- ◆ Dans une entité monoatomique : le **n.o.** de l'élément est égal à la **charge algébrique de l'entité** ;
- ◆ Dans un édifice polyatomique : la **somme des n.o.** des éléments chimiques est égale à la **charge de l'espèce** ;

🔗 **Application 6** : Déterminer les n.o. des différents éléments chimiques rencontrés dans les espèces Mg²⁺, HCl, CO₂, Cl⁻, H₂SO₄, Cr₂O₇²⁻, Cl₂, H₂O₂ et S₂O₃²⁻.

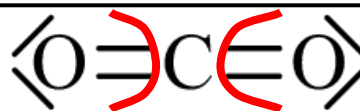


$$\text{no}(\text{Mg}) = + \text{II}$$



$$\text{H} : 0 \text{ e}^- \text{ au lieu de } 1 \quad \text{no}(\text{H}) = + \text{I}$$

$$\text{Cl} : 8 \text{ e}^- \text{ au lieu de } 7 \quad \text{no}(\text{Cl}) = - \text{I}$$

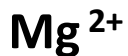


$$\text{C} : 0 \text{ e}^- \text{ au lieu de } 4 \quad \text{no}(\text{C}) = + \text{IV}$$

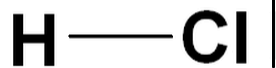
$$\text{O} : 8 \text{ e}^- \text{ au lieu de } 6 \quad \text{no}(\text{O}) = - \text{II}$$



$$\text{no}(\text{Cl}) = - \text{I}$$

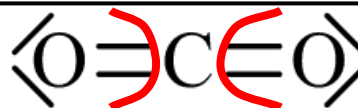


$no(Mg) = + II$



$H : 0 \text{ e}^- \text{ au lieu de } 1 \quad no(H) = + I$

$Cl : 8 \text{ e}^- \text{ au lieu de } 7 \quad no(Cl) = - I$

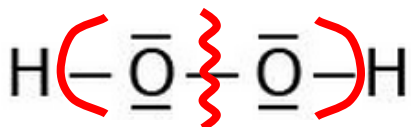
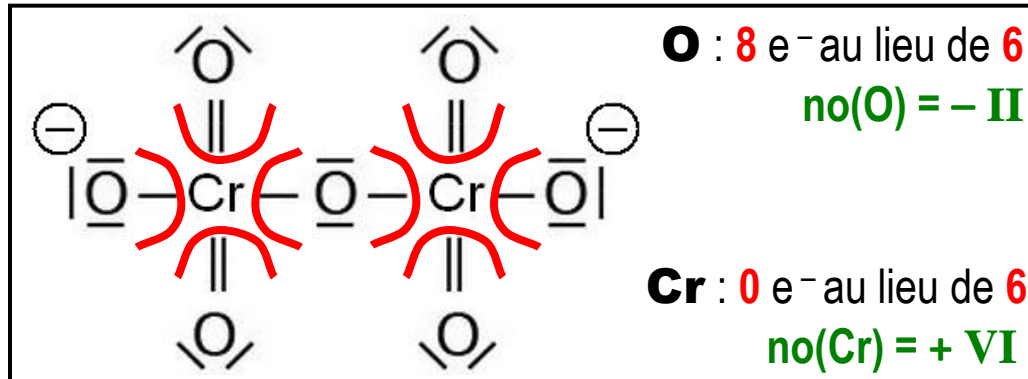
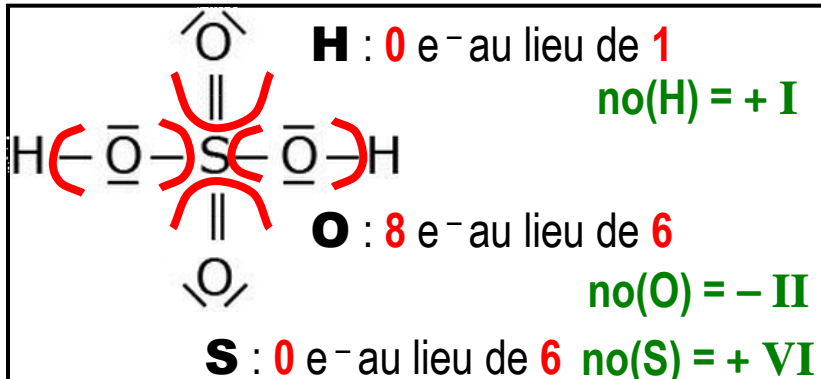


$C : 0 \text{ e}^- \text{ au lieu de } 4 \quad no(C) = + IV$

$O : 8 \text{ e}^- \text{ au lieu de } 6 \quad no(O) = - II$

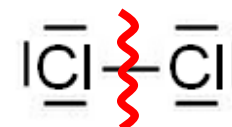
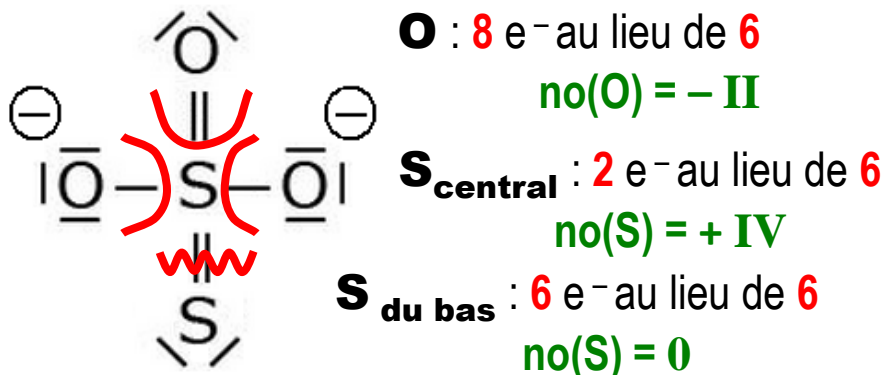


$no(Cl) = - I$



$H : 0 \text{ e}^- \text{ au lieu de } 1 \quad no(H) = + I$

$O : 7 \text{ e}^- \text{ au lieu de } 6 \quad no(O) = - I$

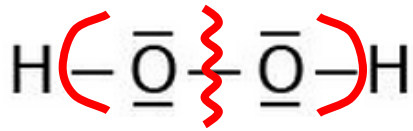


$Cl : 7 \text{ e}^- \text{ au lieu de } 7$

$no(Cl) = 0$

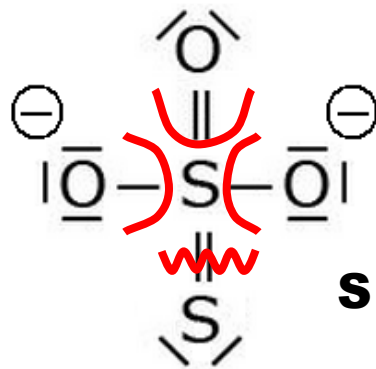
Petit raccourci utile ! La plupart du temps, dans les entités polyatomiques :

- ◆ Le n.o. de l'hydrogène vaut : **+ I** sauf quand il est lié à un atome autant ou moins électronégatif que lui.
- ◆ Le n.o. de l'oxygène vaut : **- II** sauf quand il est lié à un atome autant ou plus électronégatif que lui.



H : 0 e⁻ au lieu de 1 **no(H) = + I**

O : 7 e⁻ au lieu de 6 **no(O) = - I**



O : 8 e⁻ au lieu de 6

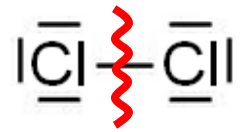
no(O) = - II

S_{central} : 2 e⁻ au lieu de 6

no(S) = + IV

S_{du bas} : 6 e⁻ au lieu de 6

no(S) = 0



Cl : 7 e⁻ au lieu de 7

no(Cl) = 0

Petit raccourci utile ! La plupart du temps, dans les entités polyatomiques :

- ◆ Le n.o. de l'hydrogène vaut : **+ I** sauf quand il est lié à un atome autant ou moins électronégatif que lui.
- ◆ Le n.o. de l'oxygène vaut : **- II** sauf quand il est lié à un atome autant ou plus électronégatif que lui.

🔗 **Application 7** : Appliquer ce « raccourci » pour trouver le nombre d'oxydation du soufre dans l'acide sulfurique puis du chrome dans l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

- Dans H_2SO_4 : **2 no(H) + no(S) + 4 no(O) = 0**

$$2 \times (+I) + \text{no(S)} + 4 \times (-II) = 0$$

Soit **no(S) = + VI**

- Dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: **2 no(Cr) + 7 no(O) = - II**

$$2 \text{ no(Cr)} + 7 \times (-II) = -II$$

Soit **no(Cr) = + VI**

🔗 **Application 7** : Appliquer ce « raccourci » pour trouver le nombre d'oxydation du soufre dans l'acide sulfurique puis du chrome dans l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

- Dans H_2SO_4 : $2 \text{ no}(\text{H}) + \text{no}(\text{S}) + 4 \text{ no}(\text{O}) = 0$
 $2 \times (+\text{I}) + \text{no}(\text{S}) + 4 \times (-\text{II}) = 0$ Soit $\text{no}(\text{S}) = +\text{VI}$

- Dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $2 \text{ no}(\text{Cr}) + 7 \text{ no}(\text{O}) = -\text{II}$
 $2 \text{ no}(\text{Cr}) + 7 \times (-\text{II}) = -\text{II}$ Soit $\text{no}(\text{Cr}) = +\text{VI}$

b/ Nombres d'oxydation extrêmes

Pour les éléments des trois premières périodes du tableau périodique :

- ♦ *n.o. maximal* : **Charge de l'ion** issu de cet élément chimique devenu **isoélectronique du gaz noble qui le PRECEDE**
- ♦ *n.o. minimal* : **Charge de l'ion** issu de cet élément chimique devenu **isoélectronique du gaz noble qui le SUCCEDE**

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

Le gaz noble qui précède le chlore est le **Néon** ($Z = 10$).

Pour devenir isoélectronique du Néon, le chlore doit **perdre 7 e⁻**

donc $\text{n.o.}_{\text{max}} = +\text{VII}$ (Exemple : ClO_4^-)

Le gaz noble qui suit le chlore est l'**Argon** ($Z = 18$).

Pour devenir isoélectronique de l'Argon, le chlore doit **gagner 1 e⁻**

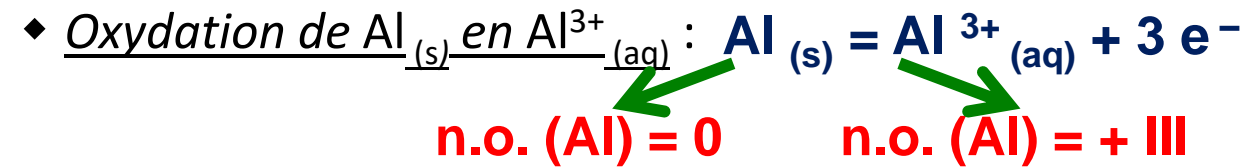
donc $\text{n.o.}_{\text{min}} = -\text{I}$ (Exemple : Cl^-)

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

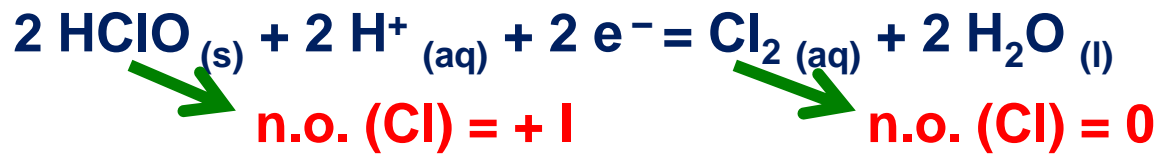
Le gaz noble qui précède le chlore est le **Néon** ($Z = 10$). Pour devenir isoélectronique du Néon, le chlore doit perdre 7 e⁻ donc n.o. max = + VII (Exemple : ClO_4^-)

Le gaz noble qui suit le chlore est l'**Argon** ($Z = 18$). Pour devenir isoélectronique de l'Argon, le chlore doit gagner 1 e⁻ donc n.o. min = - I (Exemple : Cl^-)

c/ Utiliser les n.o. pour repérer une oxydation ou une réduction

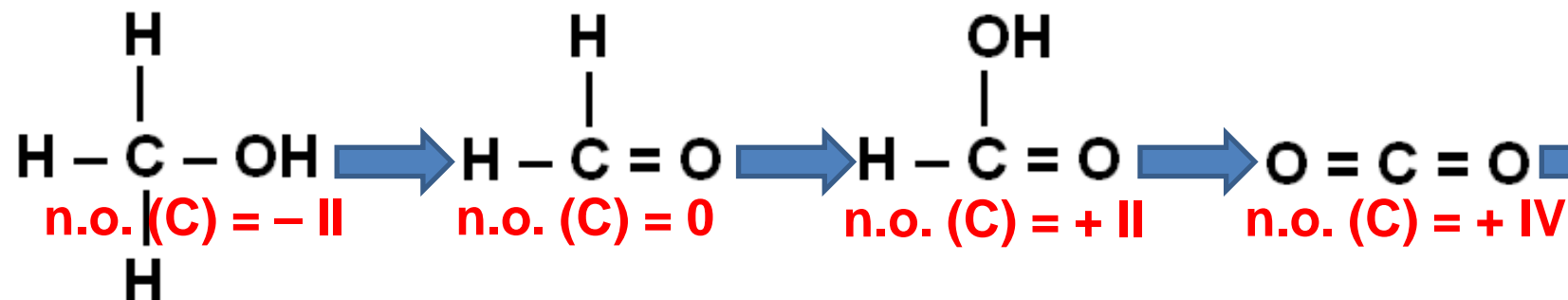


Oxydation = augmentation du no de l'élément chimique

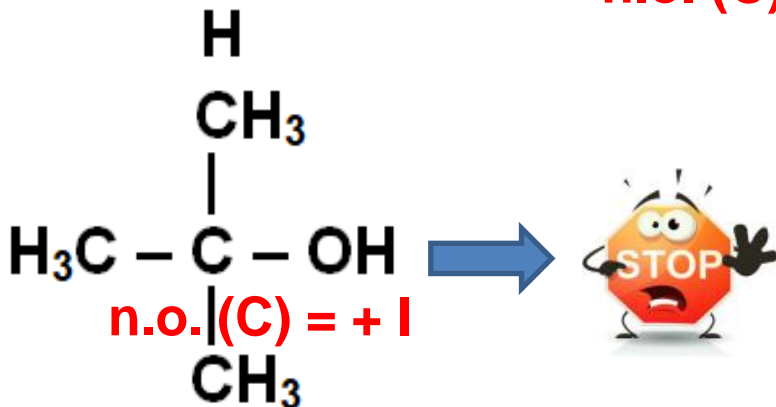
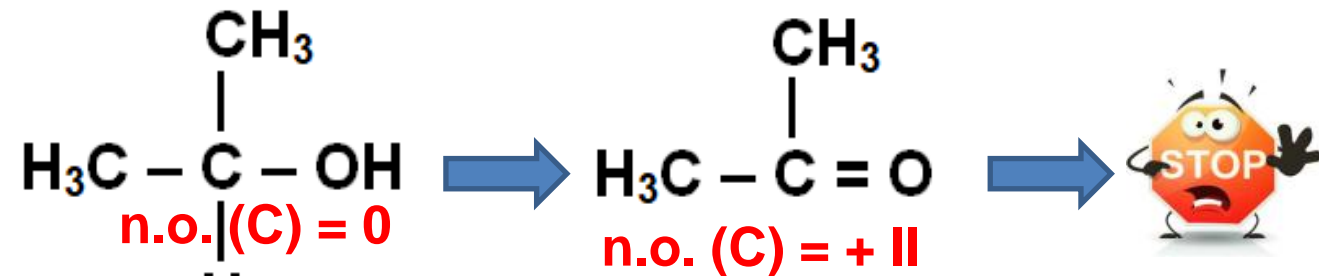
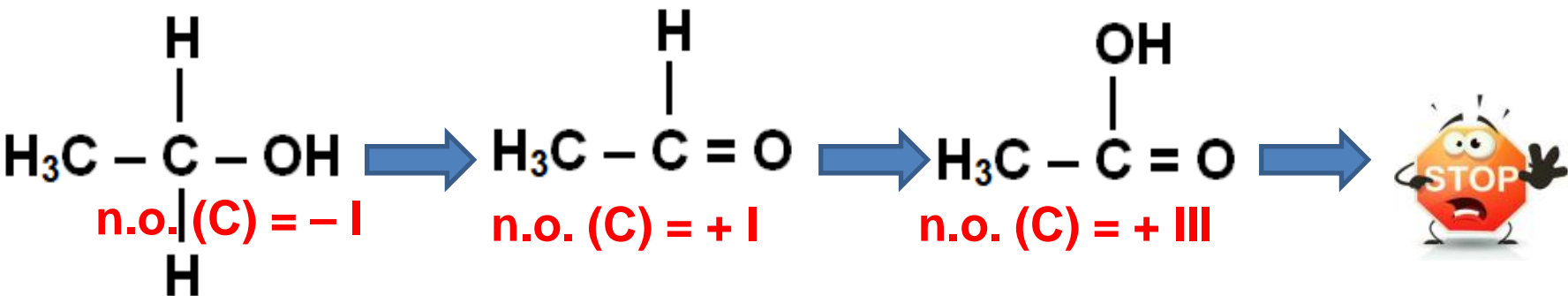
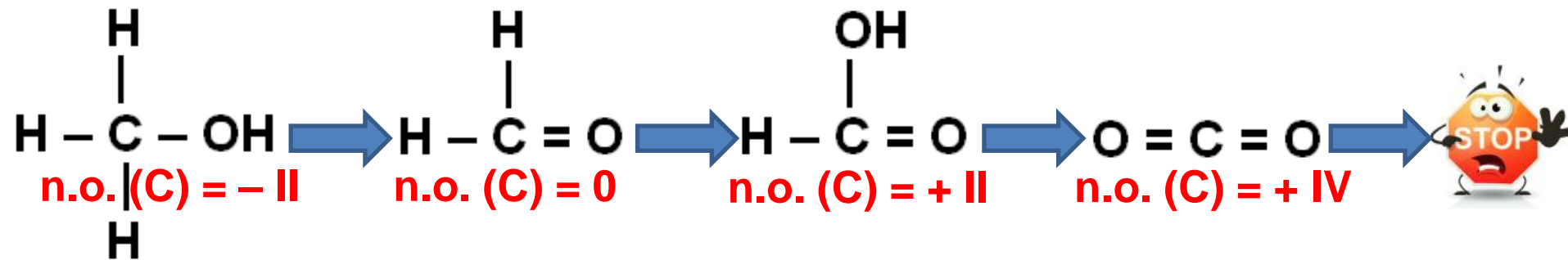


Réduction = diminution du no de l'élément chimique

➔ Application à la CHAÎNE D'OXYDATION DES ALCOOLS :

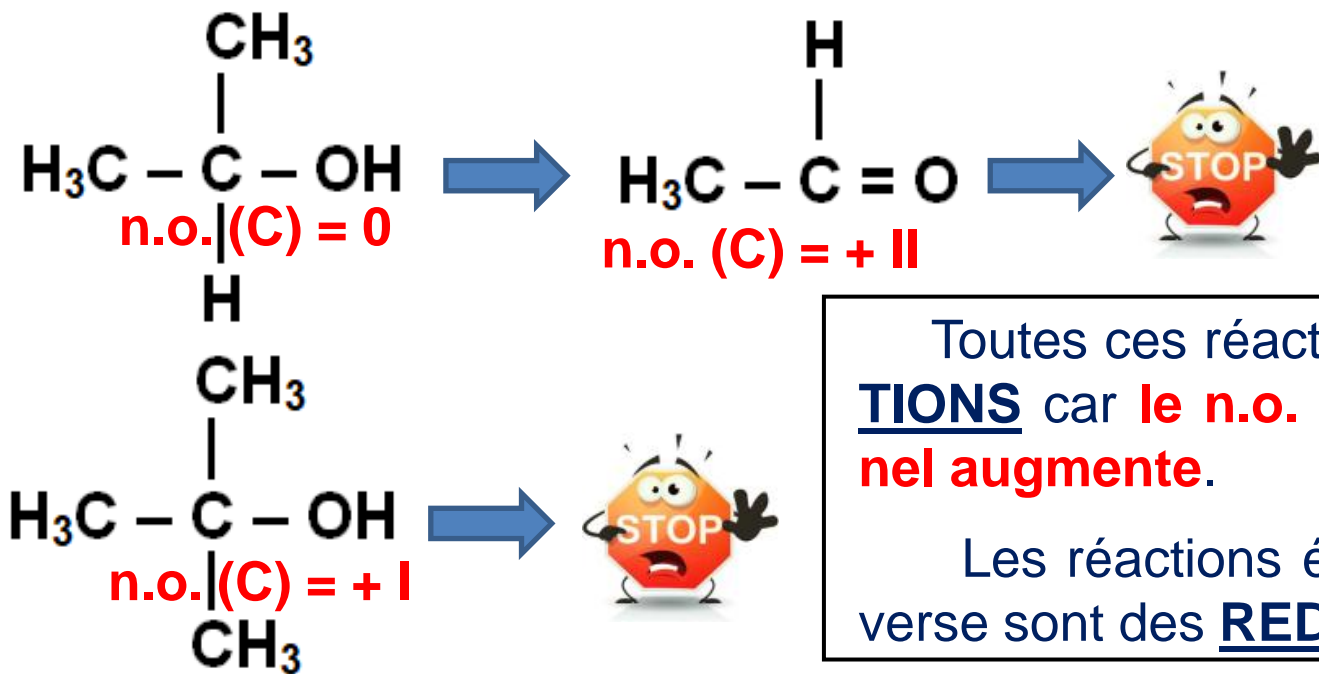


Application à la CHAÎNE D'OXYDATION DES ALCOOLS :



Toutes ces réactions sont des **OXYDATIONS** car le **n.o. du carbone fonctionnel augmente**.

Les réactions écrites dans le sens inverse sont des **REDUCTIONS**



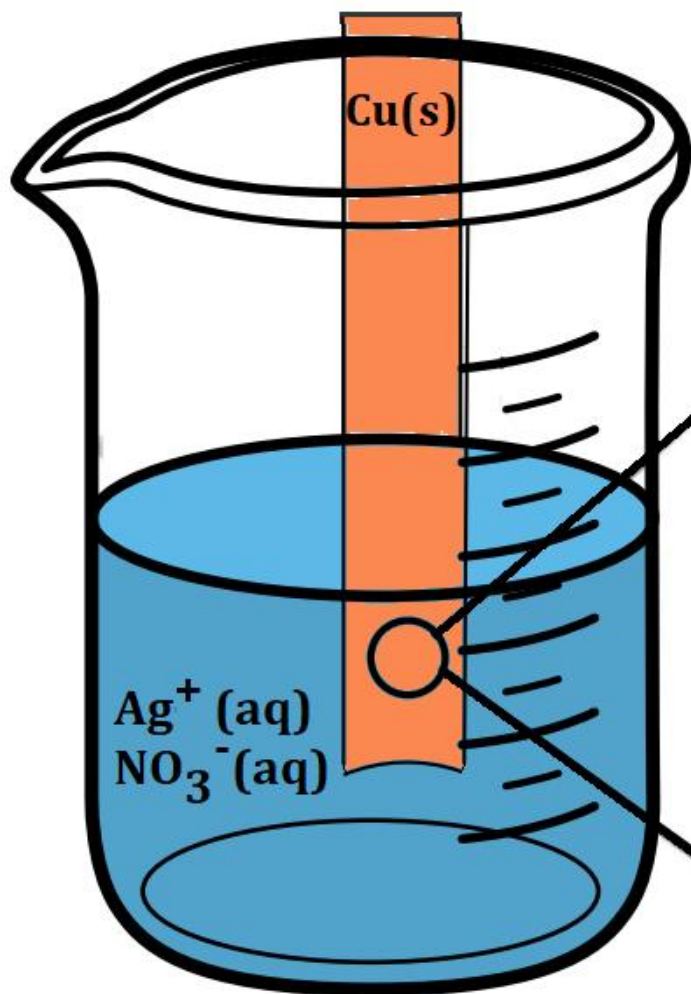
II- Une application des réactions redox : les piles

1) Un transfert INDIRECT d'électrons

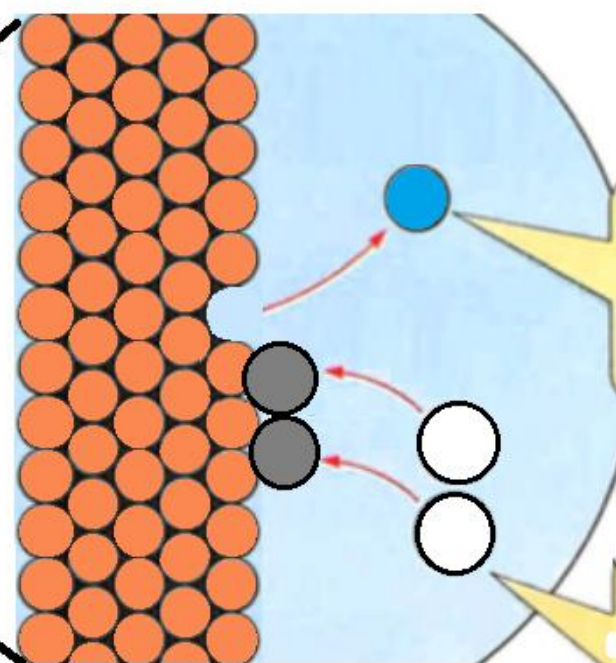


Transfert DIRECT

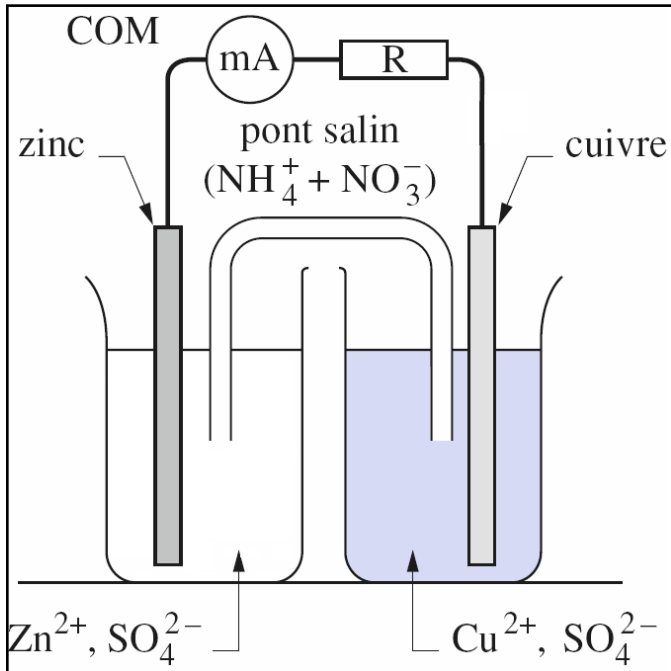




Transfert
DIRECT



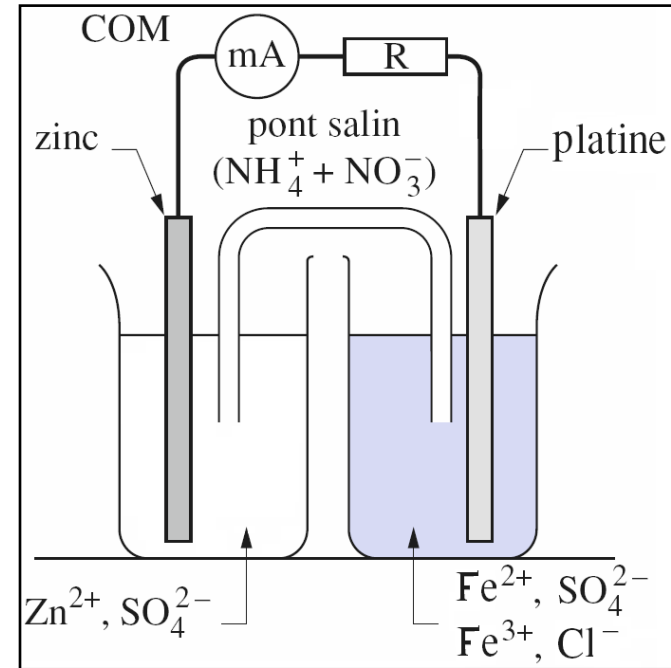
2) Constitution d'une pile



2 demi-piles

Transfert
INDIRECT d' e^-

Jonction
électrolytique



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

Pile (a) : couples Zn^{2+} / Zn et Cu^{2+} / Cu

Pile (b) : couples Zn^{2+} / Zn et Fe^{3+} / Fe^{2+}

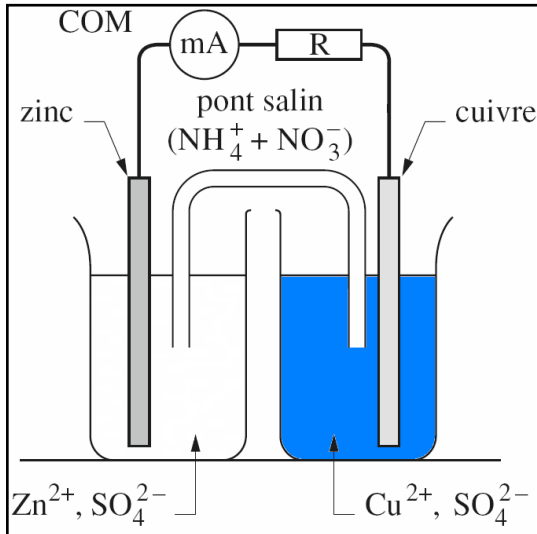
🔗 Rôles de la JONCTION ELECTROLYTIQUE :

Elle permet de **fermer le circuit** et de **conserver l'électroneutralité** dans chaque demi-pile.

➤ Rôles de la JONCTION ELECTROLYTIQUE :

Elle permet de **fermer le circuit** et de **conserver l'électroneutralité** dans chaque demi-pile.

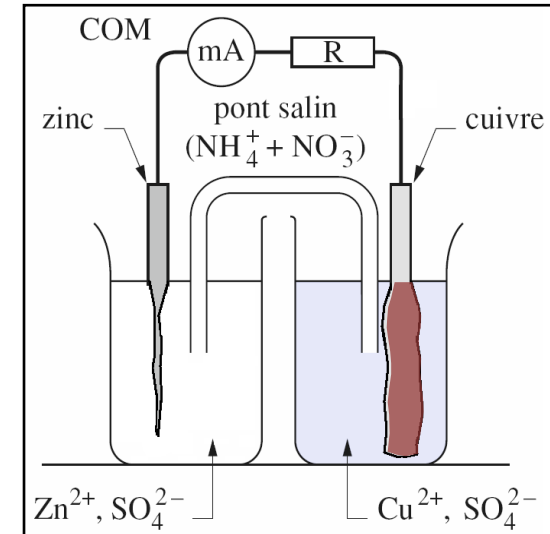
3) Principe de fonctionnement



Après quelques minutes ...



- *Décoloration* du compartiment droit ;
- La lame de *cuivre s'épaissit* ;
- La lame de *zinc s'amincit* ;
- L'ampèremètre mesure $I > 0$.



➤ Interprétations :

Réactions d'électrode

Une **réaction d'électrode** est une réaction se produisant dans une demi-pile. Cela peut être :

- ♦ **une OXYDATION** : l'électrode qui en est le siège est l'**Anode** ;
- ♦ **une REDUCTION** : l'électrode qui en est le siège est la **Cathode** ;

🔗 Application 10 : Quelles sont les réactions d'électrode observées ci-dessus ?

Réactions d'électrode

Une **réaction d'électrode** est une réaction se produisant dans une demi-pile. Cela peut être :

- ♦ **une OXYDATION** : l'électrode qui en est le siège est l'**Anode** ;
- ♦ **une REDUCTION** : l'électrode qui en est le siège est la **Cathode** ;

🔗 **Application 10** : Quelles sont les réactions d'électrode observées ci-dessus ?

- ♦ **Demi-pile de gauche** : le zinc $\text{Zn}_{(s)}$ est consommé :



Oxydation donc **zinc = ANODE**

- ♦ **Demi-pile de droite** : du cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ est formé :



Réduction donc **cuivre = CATHODE**

Réaction de pile

La **réaction de pile** est la réaction d'oxydoréduction globale se produisant lors du fonctionnement de la pile (somme pondérée des réactions d'électrodes).

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



Réaction de pile

La **réaction de pile** est la réaction d'oxydoréduction globale se produisant lors du fonctionnement de la pile (somme pondérée des réactions d'électrodes).

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



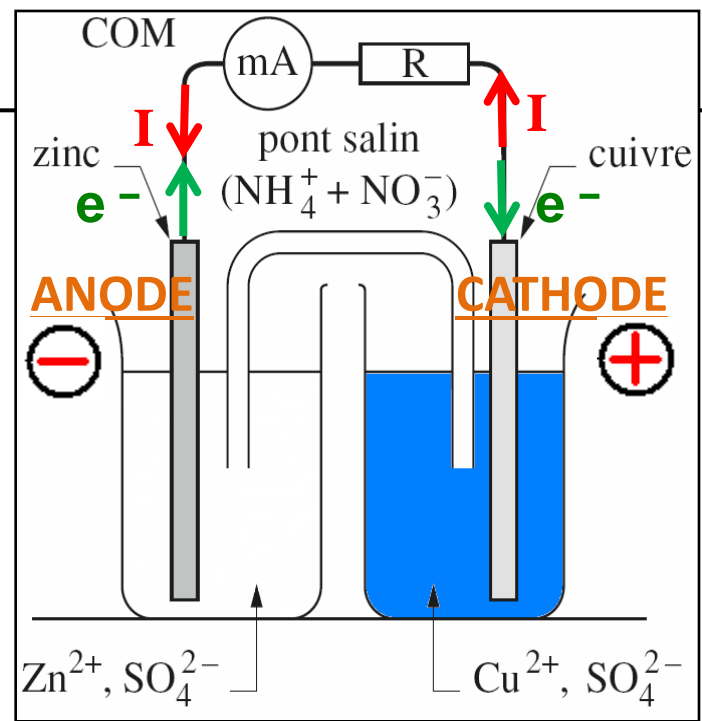
Déplacements à l'échelle microscopique

- ◆ **Les électrons** produits à l'anode sont acheminés à la cathode par le circuit extérieur.
- ◆ **Le courant électrique I** est orienté dans le sens opposé à celui des électrons.
A l'extérieur d'un générateur, le courant circule du pôle + vers le pôle - donc :

Cathode = pôle +

Anode = pôle -

◆ **Ecriture conventionnelle de la pile :**



♦ **Les électrons** produits à l'anode sont acheminés à la cathode par le circuit extérieur.

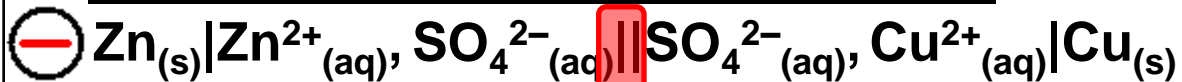
♦ **Le courant électrique I** est orienté dans le sens opposé à celui des électrons.

A l'extérieur d'un générateur, le courant circule du pôle + vers le pôle - donc :

Cathode = pôle +

Anode = pôle -

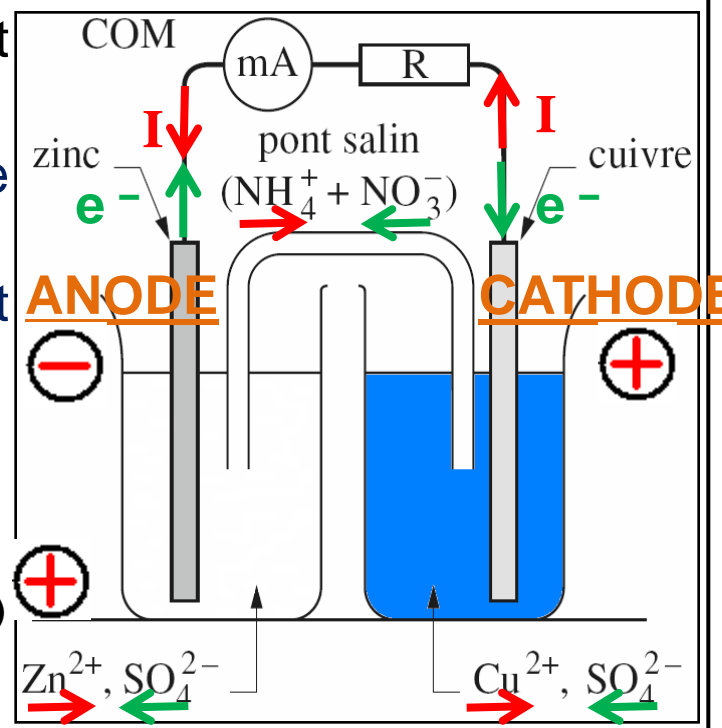
♦ **Notation conventionnelle de la pile :**



Oxydation
du zinc

Jonction
électrolytique

Réduction
du cuivre



Les électrons n'existant pas en solution, ce sont les ions 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

C'est la **différence de potentiel ΔE** mesurée par un voltmètre entre la

borne + et la borne - de la pile :
$$\Delta E = E_{(+)} - E_{(-)}$$

Force électromotrice (fem) ou Tension à vide

C'est la **différence de potentiel** ΔE mesurée par un voltmètre entre la borne + et la borne - de la pile : $\Delta E = E_{(+)} - E_{(-)}$

Capacité électrique de la pile

☛ **Définition** : Valeur absolue de la charge électrique maximale que peut débiter une pile. Grandeur notée **Q** et exprimée **en Coulomb**.

☛ **Formules** : # **I** = intensité du courant électrique débitée par la pile (en **A**) ;

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

n = nombre d'électrons mis en jeu dans l'équation chimique ;

ξ_F = avancement final de la réaction chimique (en **mol**) ;

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

$$Q = I \times \Delta t$$

Coulomb (C) is associated with Q, Amperes (A) with I, and seconds (s) with Δt .

$$Q = n \times F \times \xi_F$$

Coulomb (C) is associated with Q, Faraday (C.mol⁻¹) with F, and mole (mol) with ξ_F .

☛ **Application 12** : Soit une pile Daniell initialement constituée de :

$n_1(\text{Cu}) = 1,57 \text{ mol}$; $n_2(\text{Zn}) = 1,53 \text{ mol}$; $n_3(\text{Zn}^{2+}) = 0,001 \text{ mol}$; $n_4(\text{Cu}^{2+}) = 0,01 \text{ mol}$

a) Calculer la capacité électrique de cette pile en supposant la réaction totale.

b) Pendant quelle durée fonctionnera cette pile si elle délivre un courant **I = 100 mA** ?

$$Q = I \times \Delta t$$

C A s

$$Q = n \times F \times \xi_F$$

C C.mol⁻¹ mol

➤ Application 12 : Soit une pile Daniell initialement constituée de :

$$n_1(\text{Cu}) = 1,57 \text{ mol} ; n_2(\text{Zn}) = 1,53 \text{ mol} ; n_3(\text{Zn}^{2+}) = 0,001 \text{ mol} ; n_4(\text{Cu}^{2+}) = 0,01 \text{ mol}$$

a) Calculer la capacité électrique de cette pile en supposant la réaction totale.



Or, $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ est le réactif limitant car $n_4(\text{Cu}^{2+}) \ll n_2(\text{Zn})$

Donc $n_4(\text{Cu}^{2+}) - \xi_F = 0$, c'est à dire $\xi_F = n_4(\text{Cu}^{2+}) = \underline{0,01 \text{ mol}}$

Par définition, $Q = n \times F \times \xi_F$ avec $n = 2 e^-$ mis en jeu dans l'équation chimique de la réaction

Soit $Q = 2 \times 96500 \times 0,01$ Donc, $Q = 2.10^3 \text{ C}$

b) Pendant quelle durée fonctionnera cette pile si elle délivre un courant $I = 100 \text{ mA}$?

$$\Delta t = \frac{Q}{I}$$

Soit $\Delta t = \frac{2.10^3}{0,100}$

Donc, $\Delta t = 2.10^4 \text{ s}$

Soit $Q = 2 \times 96500 \times 0,01$

Donc, $Q = 2.10^3 C$

b) Pendant quelle durée fonctionnera cette pile si elle délivre un courant $I = 100 \text{ mA}$?

$$\Delta t = \frac{Q}{I}$$

Soit $\Delta t = \frac{2.10^3}{0,100}$

Donc, $\Delta t = 2.10^4 \text{ s}$

III- Les potentiels redox

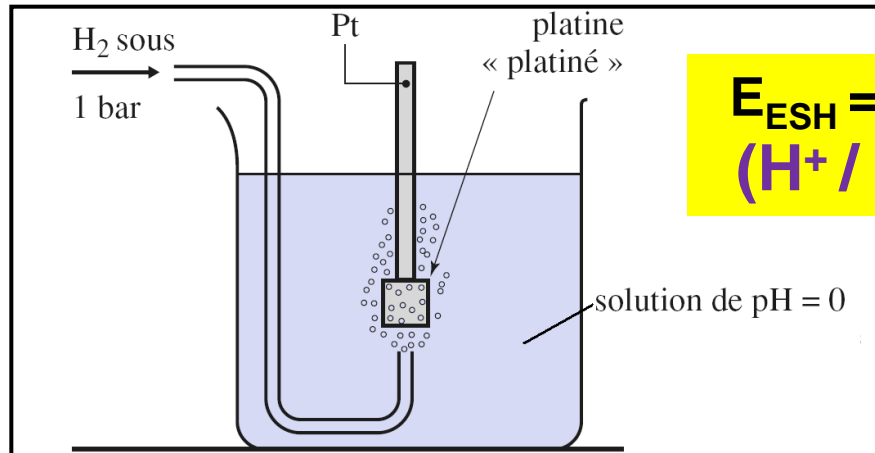
1) Définitions :

$E_{\text{calomel}} = 0,244 \text{ V}$
($\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$)

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

Potentiel redox = potentiel d'une demi-pile

Travail avec des **demi-piles de référence**



$E_{\text{ESH}} = 0 \text{ V}$
(H^+ / H_2)

Représentation d'une électrode standard à hydrogène.

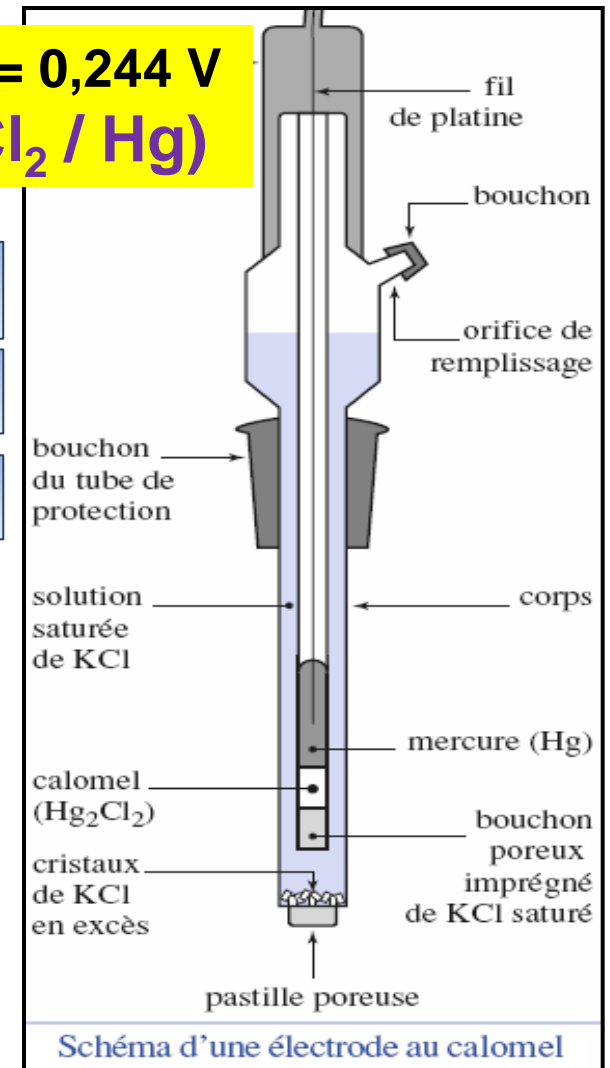


Schéma d'une électrode au calomel

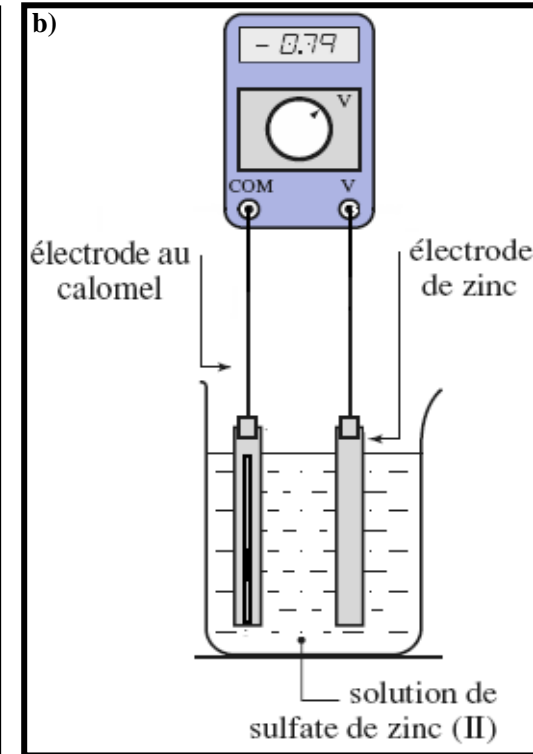
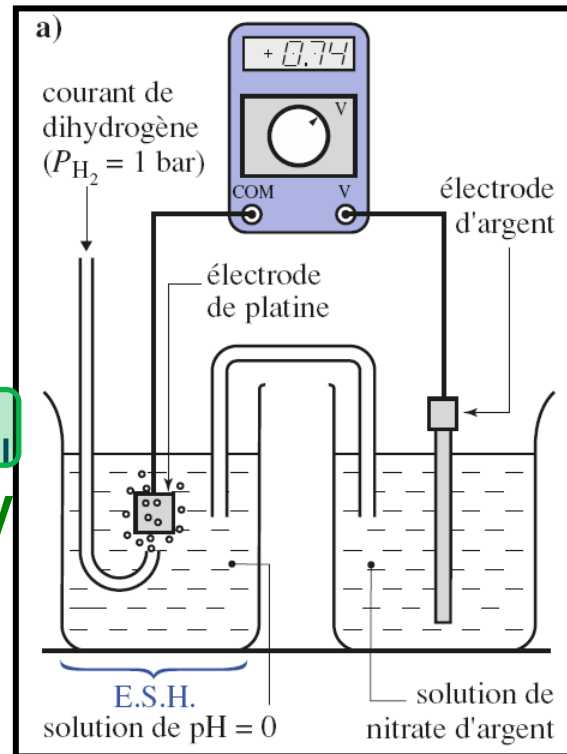
Application 13 : Déterminer le potentiel redox des couples Ag^+/Ag et Zn^{2+}/Zn à l'aide des résultats expérimentaux ci-dessous.

a) $0,74 = E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - E_{\text{ESH}}$
 0 V

Donc $E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,74 \text{ V}$

b) $-0,79 = E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) - E_{\text{calomel}}$
 $0,244 \text{ V}$

Donc $E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,546 \text{ V}$



2) Formule de Nernst :

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



A 25 °C,

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

2) Formule de Nernst :

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



A 25 °C,

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

♦ a = coefficients d'activité des espèces chimiques.
(solutés : C / C° ; gaz : P / P° ; solides/solvants : 1)

$$\text{à } 25^\circ\text{C}, \frac{RT}{F} \ln = 0,06 \log$$

♦ $E^\circ(\text{Ox/Red})$ = potentiel redox STANDARD du couple Ox/Red.

(valeur de E si tous les constituants sont dans leur état standard : $C = C^\circ$; $P = P^\circ$)

Application 14 : Donner l'expression du potentiel redox des couples ci-dessous :



$$\Rightarrow E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ}$$



$$\Rightarrow E(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) = E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P(\text{O}_2) \times [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2] \times C^\circ \times P^\circ} \right)$$



$$\Rightarrow E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P(\text{O}_2) \times [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2] \times C^\circ \times P^\circ} \right)$$



$$\Rightarrow E(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) + \frac{0,06}{3} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^4}{(C^\circ)^5} \right)$$

3) Les potentiels standards : E° (en V)

a/ Echelle des potentiels standards E°

$E^\circ(\text{ox/red})$ = Valeur de E si tous les constituants sont dans leur état standard

Un **oxydant** (resp. un **réducteur**) est **d'autant plus fort** que le **potentiel standard E°** du couple auquel il appartient **est grand** (resp. **petit**).

		E° (en V)		
	F_2		F^-	(2,87)
	H_2O_2		H_2O	(1,77)
	MnO_4^-		Mn^{2+}	(1,51)
	Au^{3+}		Au	(1,50)
	Cl_2		Cl^-	(1,36)
	O_2		H_2O	(1,23)
	Ag^+		Ag	(0,80)
	Fe^{3+}		Fe^{2+}	(0,77)
	O_2		H_2O_2	(0,68)
	Cu^{2+}		Cu	(0,34)
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$		$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	(0,09)
	H^+		H_2	0
	Ni^{2+}		Ni	(-0,23)
	Fe^{2+}		Fe	(-0,44)
	Zn^{2+}		Zn	(-0,76)
	Mg^{2+}		Mg	(-2,37)
	Na^+		Na	(-2,71)
	K^+		K	(-2,92)

↑ Force croissante des oxydants Force croissante des réducteurs ↓

OXYDANTS REDUCTEURS

3) Les potentiels standards : E° (en V)

a/ Echelle des potentiels standards E°

E° (ox/red) = Valeur de E si tous les constituants sont dans leur état standard

Un **oxydant** (resp. un **réducteur**) est **d'autant plus fort** que le **potentiel standard E°** du couple auquel il appartient **est grand** (resp. **petit**).

Force croissante des oxydants

F_2	F^-	(2,87)
H_2O_2	H_2O	(1,77)
MnO_4^-	Mn^{2+}	(1,51)
Au^{3+}	Au	(1,50)
Cl_2	Cl^-	(1,36)
O_2	H_2O	(1,23)
Ag^+	Ag	(0,80)
Fe^{3+}	Fe^{2+}	(0,77)
O_2	H_2O_2	(0,68)
Cu^{2+}	Cu	(0,34)
$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	(0,09)
H^+	H_2	0
Ni^{2+}	Ni	(-0,23)
Fe^{2+}	Fe	(-0,44)
Zn^{2+}	Zn	(-0,76)
Mg^{2+}	Mg	(-2,37)
Na^+	Na	(-2,71)
K^+	K	(-2,92)

Force croissante des réducteurs

OXYDANTS

REDUCTEURS

b/ Potentiels standards apparents $E^{\circ*}$

Valeurs de E° données pour des **états standards de TOUS les constituants**

$$[H^+] = C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{C^\circ} = 0$$

Conditions rarement atteintes

b/ Potentiels standards apparents E°*

Valeurs de E° données pour des états standards de TOUS les constituants

$$[H^+] = C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log \frac{[H_3O^+]}{C^\circ} = 0$$

*Conditions
rarement atteintes*

Potentiel standard
apparent E°* qui tient
compte du pH

Valeur de E° pas adaptée pour déterminer
la force de l'oxydant ou réducteur

☛ Soit E(ox/red) le potentiel redox d'un couple dont la *demi-équation de réduction* est :

$$\alpha \text{ Ox} + \beta \text{ H}^+ + n \text{ e}^- = \gamma \text{ Red} + \delta \text{ H}_2\text{O}$$

◆ Définition : Le **potentiel standard apparent E°*** d'un couple redox est égal à son **potentiel de Nernst quand toutes les espèces chimiques sont dans leur état standard, SAUF H⁺**

◆ Expression :

A 25 °C,

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

$$\Leftrightarrow E^*(\text{Ox} / \text{Red}) = E^\circ (\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left(a(\text{H}^+)^\beta \right) \quad \text{car } a(\text{Ox}) = a(\text{Red}) = a(\text{H}_2\text{O}) = 1$$

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

$$\alpha \text{Ox} + \beta \text{H}^+ + n e^- = \gamma \text{Red} + \delta \text{H}_2\text{O}$$

Le **potentiel standard apparent $E^{\circ*}$** d'un couple redox est égal à son **potentiel de Nernst quand toutes les espèces chimiques sont dans leur état standard, SAUF H^+**

A 25 °C,

$$E(\text{Ox} / \text{Red}) = E^{\circ}(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left[\frac{a(\text{Ox})^{\alpha} \times a(\text{H}^+)^{\beta}}{a(\text{Red})^{\gamma} \times a(\text{H}_2\text{O})^{\delta}} \right]$$

$$\Leftrightarrow E^{\circ*}(\text{Ox} / \text{Red}) = E^{\circ}(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left[a(\text{H}^+)^{\beta} \right] \quad \begin{array}{l} \text{car } a(\text{Ox}) = a(\text{Red}) \\ = a(\text{H}_2\text{O}) = 1 \end{array}$$

$$\Leftrightarrow E^{\circ*}(\text{Ox} / \text{Red}) = E^{\circ}(\text{Ox} / \text{Red}) - \frac{0,06 \times \beta}{n} \text{pH} \quad \text{car } \text{pH} = -\log(a(\text{H}^+))$$

🦋 **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 conjuguée est le **NAD⁺**. Le potentiel standard du couple redox (NAD⁺ / NADH) vaut **$E^{\circ} = -0,32 \text{ V}$** à 25 °C.

$$\Leftrightarrow E^{\circ*}(\text{Ox/Red}) = E^{\circ}(\text{Ox/Red}) - \frac{0,06 \times \beta}{n} \text{pH}$$

$$\text{car } \text{pH} = -\log(a(\text{H}^+))$$

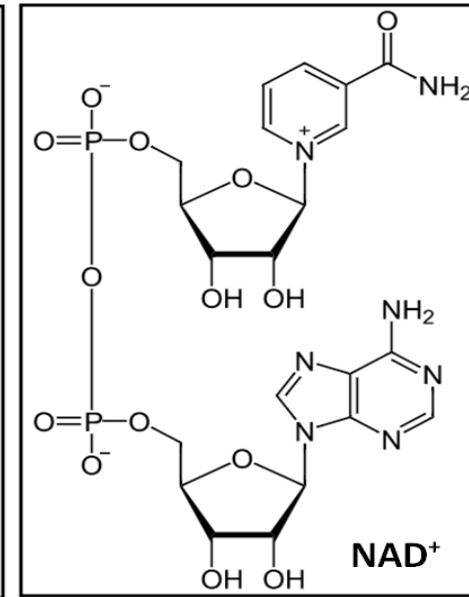
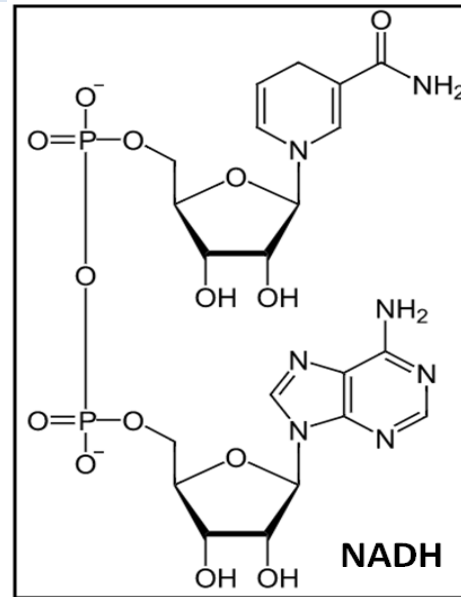
➤ **Application 15** : Le **NADH** permet aux cellules de produire de l'énergie via des réactions d'oxydo-réduction. Son oxydant conjuguée est le **NAD⁺**. Le potentiel standard du couple redox (NAD⁺ / NADH) vaut **E° = -0,32 V** à 25 °C.

a) Calculer le potentiel standard apparent E°* de ce couple à 25 °C pour un pH égal à 5,0 puis pour un pH égal à 9,0.



$$E^{\circ*} = E^{\circ} - \frac{0,06 \times 1}{2} \times \text{pH}$$

$$\text{soit } E^{\circ*} = E^{\circ} - 0,03 \text{ pH}$$



- ➔ Pour **pH = 5,0** et **E° = -0,32 V**, on obtient **E°* = -0,47 V**
- ➔ Pour **pH = 9,0** et **E° = -0,32 V**, on obtient **E°* = -0,59 V**

b) Comment évolue la force de l'oxydant de ce couple quand le pH augmente ?

Quand **pH ↗**, **E°* ↘** donc **l'oxydant est moins fort**

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

$$E^{\circ*} = E^{\circ} - 0,03 \text{ pH}$$

➔ Pour **pH = 5,0** et **$E^{\circ} = -0,32 \text{ V}$** , on obtient **$E^{\circ*} = -0,47 \text{ V}$**

➔ Pour **pH = 9,0** et **$E^{\circ} = -0,32 \text{ V}$** , on obtient **$E^{\circ*} = -0,59 \text{ V}$**

b) Comment évolue la force de l'oxydant de ce couple quand le pH augmente ?

Quand **pH ↗**, **$E^{\circ*}$ ↘** donc **l'oxydant est moins fort**

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

1) Sens d'évolution spontanée

☛ L'évolution spontanée d'un système d'oxydoréduction entraîne :

- ◆ **la réduction** du couple dont le potentiel redox **E est le plus élevé** (borne +)
- ◆ **l'oxydation** du couple dont le potentiel redox **E est le plus faible** (borne -);



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 de sulfate de zinc à **0,010 mol.L⁻¹** et d'une solution sulfate de cuivre à **0,100 mol.L⁻¹** a bien la polarité indiquée au II-3..

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

☛ L'évolution **spontanée** d'un système d'oxydoréduction entraîne :

- ♦ **la réduction** du couple dont le potentiel redox **E est le plus élevé** (borne +)
- ♦ **l'oxydation** du couple dont le potentiel redox **E est le plus faible** (borne -);

☛ **Application 16** : Vérifier qu'une pile Daniell initialement constituée d'une électrode de cuivre, d'une électrode de zinc, d'une solution de sulfate de zinc à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution sulfate de cuivre à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ a bien la polarité indiquée au II-3..

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

½ équations de réduction : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$ $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{Zn}_{(\text{s})}$

$$\Rightarrow E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + 0,03 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ} = 0,34 + 0,03 \log (0,100 / 1) = \underline{0,31 \text{ V}}$$

$$\Rightarrow E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + 0,03 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^\circ} = -0,76 + 0,03 \log (0,010 / 1) = \underline{-0,82 \text{ V}}$$

$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) > E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$ donc **Cuivre = borne + ; Zinc = borne -**

☛ **Application 17** : Une pile est constituée d'une électrode d'argent $\text{Ag}_{(\text{s})}$ trempant dans une solution d'ions $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$ à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une électrode de platine trempant dans une solution d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} tous les deux à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Déterminer la polarité de la pile puis son écriture conventionnelle

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

$$\Rightarrow E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + 0,03 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^\circ} = -0,76 + 0,03 \log (0,010 / 1) = -0,82 \text{ V}$$

$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) > E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$ donc Cuivre = borne + ; Zinc = borne -

Application 17 : Une pile est constituée d'une électrode d'argent $\text{Ag}_{(s)}$ trempant dans une solution d'ions $\text{Ag}^+_{(aq)}$ à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une électrode de platine trempant dans une solution d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} tous les deux à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Déterminer la polarité de la pile puis son écriture conventionnelle

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

Demi-équations de réduction : $\text{Ag}^+_{(aq)} + e^- = \text{Ag}_{(s)}$ $\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + e^- = \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$

$$\Rightarrow E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} = 0,80 + 0,06 \log \frac{0,10}{1} = \underline{0,74 \text{ V}}$$

$$\Rightarrow E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 + 0,06 \log \frac{0,10}{0,10} = \underline{0,77 \text{ V}}$$

$E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) < E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$ donc Argent = borne - ; Platine = borne +

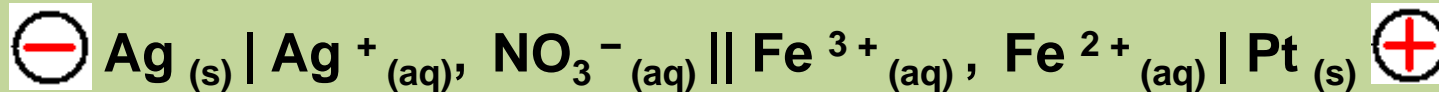
Il y aura donc oxydation de l'argent et réduction du fer



$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) < E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ donc

Argent = borne $-$; Platine = borne $+$

Il y aura donc oxydation de l'argent et réduction du fer



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

2) Etat d'équilibre et Constante d'équilibre

● Etat INITIAL
 $\Delta E = E^{(+)} - E^{(-)}$
est *maximale*

--- Potentiel E^\oplus de la cathode
..... Potentiel E^\ominus de l'anode

AU COURS de la réaction

$E^{(+)}$ diminue
 $E^{(-)}$ augmente
donc ΔE diminue

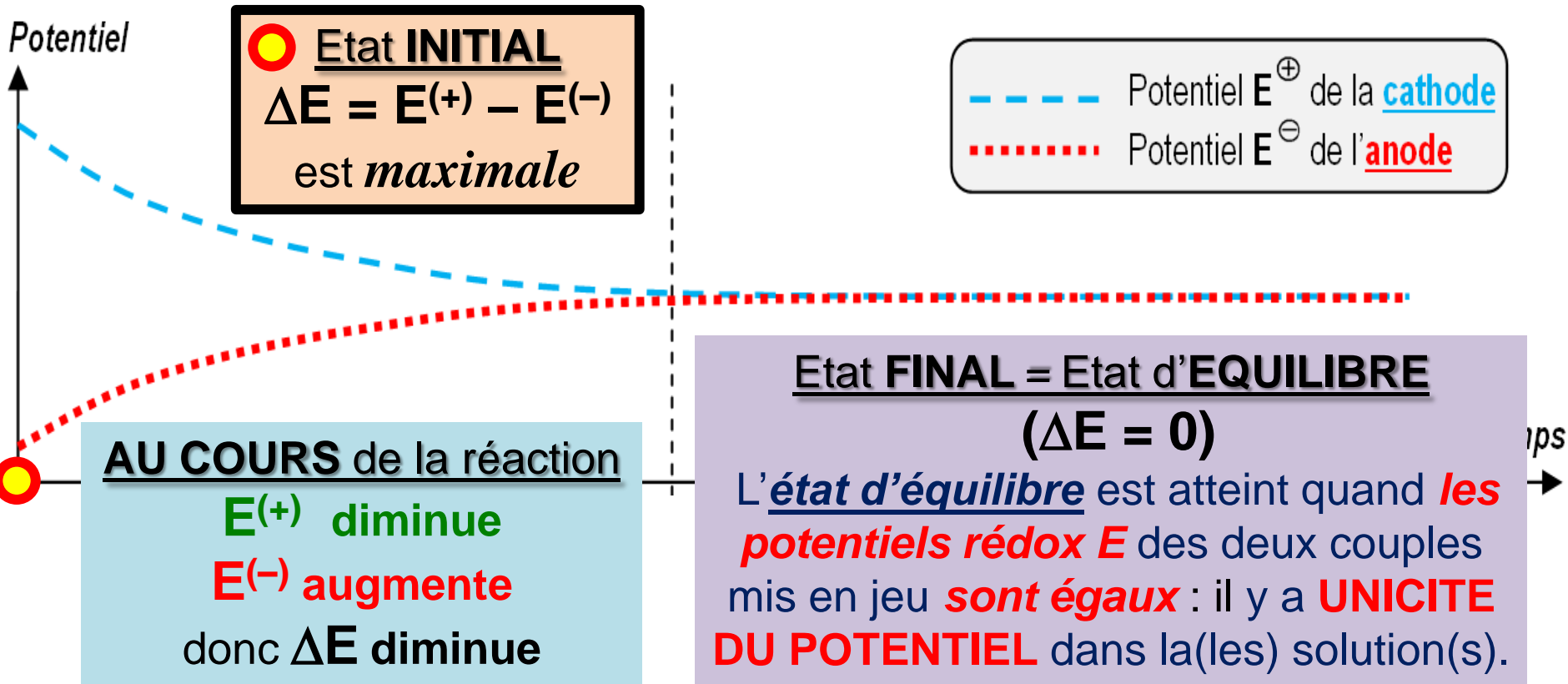
Etat FINAL = Etat d'EQUILIBRE

$(\Delta E = 0)$

L'état d'équilibre est atteint quand *les potentiels redox E* des deux couples mis en jeu *sont égaux* : il y a **UNICITE DU POTENTIEL** dans la(les) solution(s).

tps

2) Etat d'équilibre et Constante d'équilibre



➔ **CONSEQUENCE** : Expression de la Cte d'équilibre de la réaction entre Ox_1 et Red_2 :

nombre d'électrons échangés entre Ox_1 et Red_2

A 25 °C, $K^{\circ} = 10^{\frac{n}{0,06} \times (E^{\circ}(\text{réactif oxydant}) - E^{\circ}(\text{réactif réducteur}))}$

2) Etat d'équilibre et Constante d'équilibre

L'état d'équilibre est atteint quand **les potentiels rédox E** des deux couples mis en jeu **sont égaux** : il y a **UNICITE DU POTENTIEL** dans la(les) solution(s).

→ **CONSEQUENCE** : Expression de la Cte d'équilibre de la réaction entre **Ox_1** et **Red_2** :

nombre d'électrons échangés entre **Ox_1** et **Red_2**

$$\text{A } 25 \text{ } ^\circ\text{C, } K^\circ = 10^{\frac{n}{0,06} \times (E^\circ(\text{réactif oxydant}) - E^\circ(\text{réactif réducteur}))}$$



La réaction entre l'oxydant le plus fort ($E^\circ(Ox_1/Red_1)$ le plus grand) et le réducteur le plus fort ($E^\circ(Ox_2/Red_2)$ le plus faible) a la plus grande constante d'équilibre.

✎ Application 18 : Soit une pile Daniell initialement constituée :

- d'une électrode de cuivre : $n_1(\text{Cu}) = 1,57 \text{ mol}$;
- d'une électrode de zinc : $n_2(\text{Zn}) = 1,53 \text{ mol}$;
- d'une solution de sulfate de zinc : $n_3(\text{Zn}^{2+}) = 0,001 \text{ mol}$;
- d'une solution de sulfate de cuivre : $n_4(\text{Cu}^{2+}) = 0,01 \text{ mol}$.

Calculer la constante d'équilibre et déterminer la composition finale du système.

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

nombre d'électrons échangés entre **Ox₁** et **Red₂**

A 25 °C, $K^\circ = 10^{\frac{n}{0,06} \times (E^\circ(\text{réactif oxydant}) - E^\circ(\text{réactif réducteur}))}$

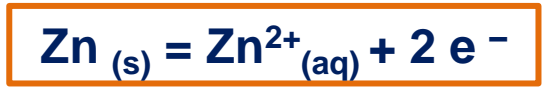
- Application 18 : Soit une pile Daniell initialement constituée :
- d'une électrode de cuivre : $n_1(\text{Cu}) = 1,57 \text{ mol}$;
 - d'une électrode de zinc : $n_2(\text{Zn}) = 1,53 \text{ mol}$;
 - d'une solution de sulfate de zinc : $n_3(\text{Zn}^{2+}) = 0,001 \text{ mol}$;
 - d'une solution de sulfate de cuivre : $n_4(\text{Cu}^{2+}) = 0,01 \text{ mol}$.

Calculer la constante d'équilibre et déterminer la composition finale du système.

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

(mol)	Cu²⁺ (aq)	+ Zn (s)	→ Cu (s)	+ Zn²⁺ (aq)
E.I.	n_4	n_2	n_1	n_3
E.F.	$n_4 - \xi_F$	$n_2 - \xi_F$	$n_1 + \xi_F$	$n_3 + \xi_F$

Rappel



$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} \times [E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})]}$$

A.N. $K^\circ = 10^{\frac{0,34 + 0,76}{0,03}} = 10^{36,7}$

$K^\circ > 10^3$ (réaction totale)

⇒ BILAN : Le réactif limitant Cu^{2+} est totalement consommé : $\xi_F = n_4 = 0,01 \text{ mol}$

🔗 Application 18 : Soit une pile Daniell initialement constituée :

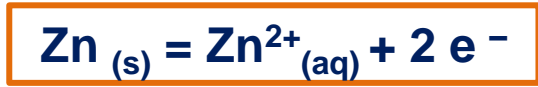
🔗 $n_1(\text{Cu}) = 1,57 \text{ mol}$; $n_2(\text{Zn}) = 1,53 \text{ mol}$; $n_3(\text{Zn}^{2+}) = 0,001 \text{ mol}$; $n_4(\text{Cu}^{2+}) = 0,01 \text{ mol}$

Calculer la constante d'équilibre et déterminer la composition finale du système.

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

(mol)	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{Zn}_{(\text{s})}$	\rightarrow	$\text{Cu}_{(\text{s})}$	$+$	$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$
E.I.	n_4		n_2		n_1		n_3
E.F.	$n_4 - \xi_F$		$n_2 - \xi_F$		$n_1 + \xi_F$		$n_3 + \xi_F$

Rappel



$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} \times [E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})]}$$

A.N. $K^\circ = 10^{\frac{0,34 + 0,76}{0,03}} = 10^{36,7}$
 $K^\circ > 10^3$ (réaction totale)

⇒ BILAN : Le réactif limitant Cu^{2+} est totalement consommé : $\xi_F = n_4 = 0,01 \text{ mol}$

- ♦ $n_F(\text{Cu}^{2+}) = \varepsilon \approx \underline{0 \text{ mol}}$
- ♦ $n_F(\text{Cu}) = n_1 + \xi_F = \underline{0,011 \text{ mol}}$
- ♦ $n_F(\text{Zn}) = n_2 - \xi_F = \underline{1,52 \text{ mol}}$
- ♦ $n_F(\text{Zn}^{2+}) = n_3 + \xi_F = \underline{1,58 \text{ mol}}$

🔗 Application 19 : Soit 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 sa constante d'équilibre et déterminer les concentrations molaires dans l'état final si initialement $[\text{Fe}^{2+}]_i = [\text{I}_2]_i = C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

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

⇒ **BILAN** : Le réactif limitant Cu^{2+} est totalement consommé : $\xi_F = n_4 = \underline{0,01 \text{ mol}}$

♦ $n_F(\text{Cu}^{2+}) = \varepsilon \approx \underline{0 \text{ mol}}$

♦ $n_F(\text{Zn}) = n_2 - \xi_F = \underline{1,52 \text{ mol}}$

♦ $n_F(\text{Cu}) = n_1 + \xi_F = \underline{0,011 \text{ mol}}$

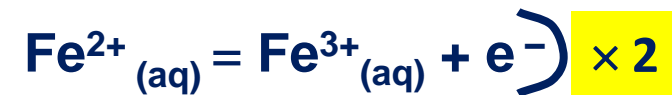
♦ $n_F(\text{Zn}^{2+}) = n_3 + \xi_F = \underline{1,58 \text{ mol}}$

➤ **Application 19** : Soit 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 sa constante d'équilibre et déterminer les concentrations molaires dans l'état final si 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 ⁻¹)	$2 \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{I}_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 2 \text{I}^{-}_{(\text{aq})}$			
E.I.	C_1	C_1	0	0
E.F.	$C_1 - 2 x_F$	$C_1 - x_F$	$2 x_F$	$2 x_F$

1/2 équations



$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} \times [E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})]}$

A.N. $K^\circ = 10^{\frac{0,54 - 0,77}{0,03}} = 10^{-7,7}$

Soit $K^\circ < 10^{-3}$ (réaction très limitée)

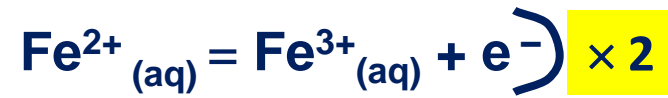
D'après **G.W.**, $K^\circ = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_F^2 \times [\text{I}^-]_F^2}{[\text{Fe}^{2+}]_F^2 \times [\text{I}_2]_F \times C^\circ} = \frac{(2 x_F)^2 \times (2 x_F)^2}{(C_1 - 2x_F)^2 \times (C_1 - x_F) \times C^\circ}$

Application 19 : Soit 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 sa constante d'équilibre et déterminer les concentrations molaires dans l'état final si 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 ⁻¹)	$2 \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{I}_2_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 2 \text{I}^{-}_{(\text{aq})}$			
E.I.	C_1	C_1	0	0
E.F.	$C_1 - 2 x_F$	$C_1 - x_F$	$2 x_F$	$2 x_F$

1/2 équations



$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} \times [E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^{-}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})]}$$

$$\text{A.N. } K^\circ = 10^{\frac{0,54 - 0,77}{0,03}} = 10^{-7,7}$$

Soit $K^\circ < 10^{-3}$ (réaction très limitée)

$$\text{D'après G.W., } K^\circ = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_F^2 \times [\text{I}^{-}]_F^2}{[\text{Fe}^{2+}]_F^2 \times [\text{I}_2]_F \times C^\circ} = \frac{(2 x_F)^2 \times (2 x_F)^2}{(C_1 - 2x_F)^2 \times (C_1 - x_F) \times C^\circ}$$

$$\text{Soit } K^\circ \approx \frac{(2 x_F)^2 \times (2 x_F)^2}{(C_1)^2 \times C_1 \times C^\circ} \text{ si on suppose } 2 x_F \ll C_1 \text{ (réaction très limitée)}$$

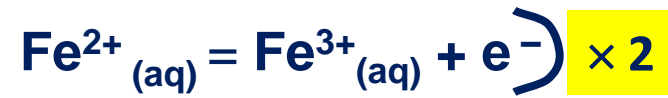
$$\text{Finalement, } x_F = \left(\frac{K^\circ \times (C_1)^3 \times C^\circ}{16} \right)^{1/4} = \left(\frac{2,2 \cdot 10^{-8} \times 0,10^3 \times 1}{16} \right)^{1/4} = \underline{1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}$$

Application 19 : Soit 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 sa constante d'équilibre et déterminer les concentrations molaires dans l'état final si 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 ⁻¹)	$2 \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{I}_2_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 2 \text{I}^{-}_{(\text{aq})}$			
E.I.	C_1	C_1	0	0
E.F.	$C_1 - 2 x_F$	$C_1 - x_F$	$2 x_F$	$2 x_F$

1/2 équations



$$\text{D'après G.W., } K^\circ = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_F^2 \times [\text{I}^{-}]_F^2}{[\text{Fe}^{2+}]_F^2 \times [\text{I}_2]_F \times C^\circ} = \frac{(2 x_F)^2 \times (2 x_F)^2}{(C_1 - 2 x_F)^2 \times (C_1 - x_F) \times C^\circ}$$

$$\text{Soit } K^\circ \approx \frac{(2 x_F)^2 \times (2 x_F)^2}{(C_1)^2 \times C_1 \times C^\circ} \text{ si on suppose } 2 x_F \ll C_1 \text{ (réaction très limitée)}$$

$$\text{Finalement, } x_F = \left(\frac{K^\circ \times (C_1)^3 \times C^\circ}{16} \right)^{1/4} = \left(\frac{2,2 \cdot 10^{-8} \times 0,10^3 \times 1}{16} \right)^{1/4} = \underline{1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}$$

On a bien $2 x_F \ll C_1$

⇒ BILAN :

♦ $[\text{Fe}^{2+}]_F \approx C_1 = \underline{0,10 \text{ mol.L}^{-1}}$

♦ $[\text{I}_2]_F \approx C_1 = \underline{0,10 \text{ mol.L}^{-1}}$

♦ $[\text{Fe}^{3+}]_F = 2 x_F = \underline{2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$

♦ $[\text{I}^{-}]_F = 2 x_F = \underline{2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$

(mol.L ⁻¹)	$2 \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{I}_{2(aq)} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 2 \text{I}^{-}_{(aq)}$			
E.I.	C_1	C_1	0	0
E.F.	$C_1 - 2x_F$	$C_1 - x_F$	$2x_F$	$2x_F$

Finalement, $x_F = \left(\frac{K^\circ \times (C_1)^3 \times C^\circ}{16} \right)^{1/4} = \left(\frac{2,2 \cdot 10^{-8} \times 0,10^3 \times 1}{16} \right)^{1/4} = \underline{1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}$

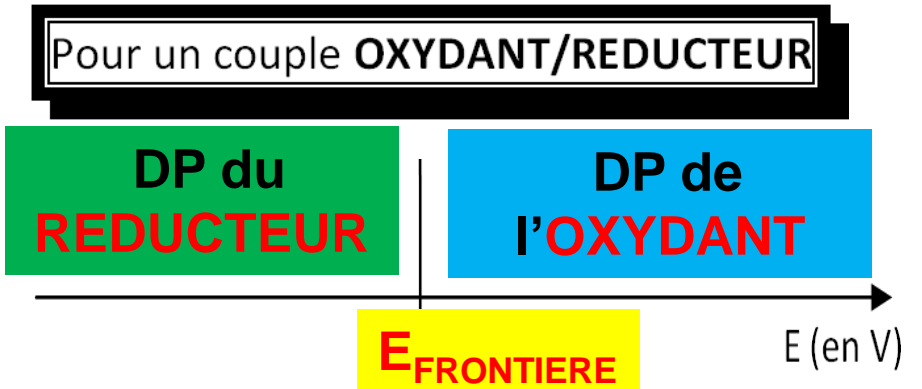
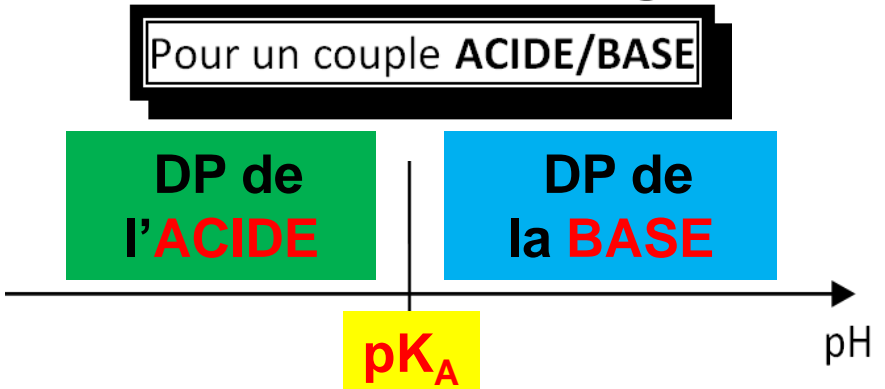
On a bien $2 x_F \ll C_1$

⇒ **BILAN :**

- ♦ $[\text{Fe}^{2+}]_F \approx C_1 = \underline{0,10 \text{ mol.L}^{-1}}$
- ♦ $[\text{Fe}^{3+}]_F = 2x_F = \underline{2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$
- ♦ $[\text{I}_2]_F \approx C_1 = \underline{0,10 \text{ mol.L}^{-1}}$
- ♦ $[\text{I}^{-}]_F = 2x_F = \underline{2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$

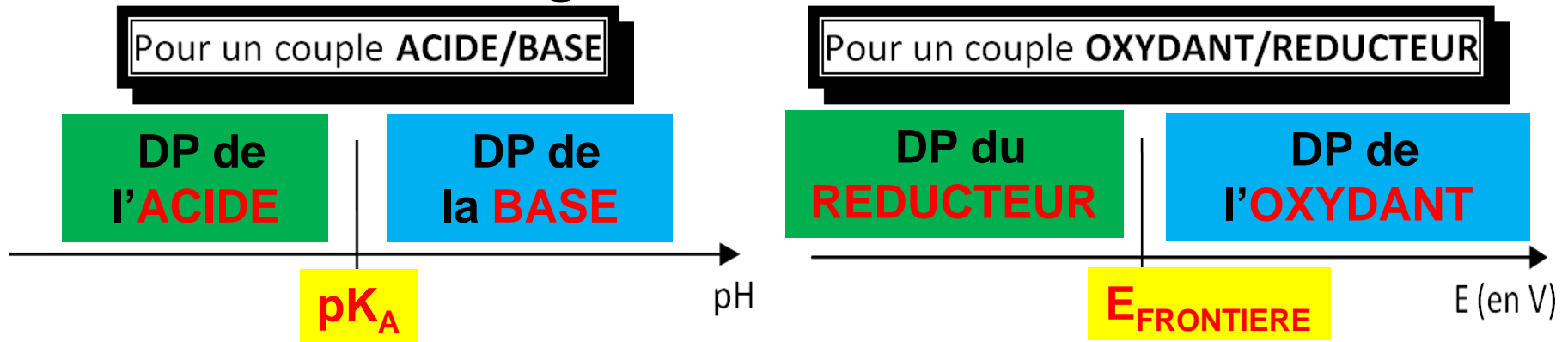
3) Utilisation des diagrammes de prédominance/existence

a/ Construction des diagrammes



3) Utilisation des diagrammes de prédominance/existence

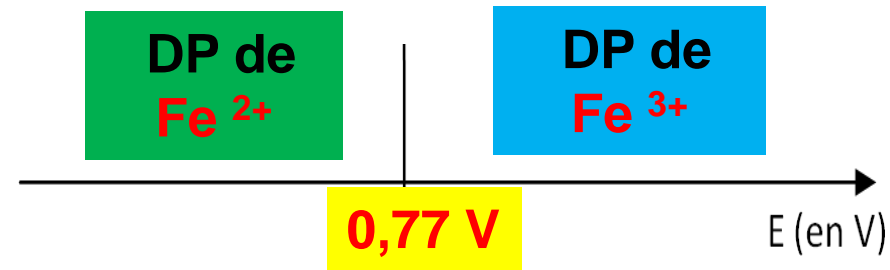
a/ Construction des diagrammes



- Exemple 1 : couple $\text{Fe}^{3+}_{(aq)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ 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.



$$\Rightarrow E = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



A la frontière, $E_{\text{front}} = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{C_T}{C_T} \Rightarrow E_{\text{front}} = E_1^\circ$ soit $E_{\text{front}} = 0,77 \text{ V}$

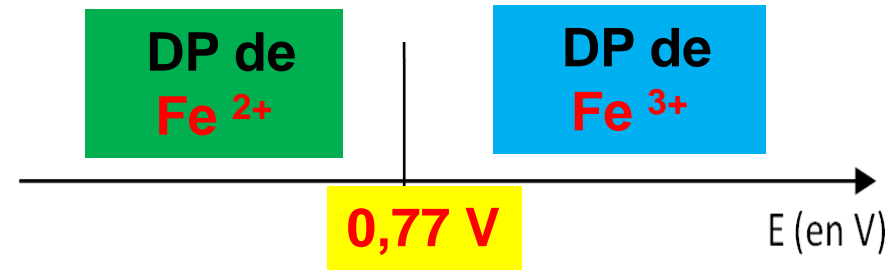
- Exemple 2 : couple $\text{Fe}^{2+}_{(aq)} / \text{Fe}_{(s)}$ de potentiel standard $E_2^\circ = -0,44 \text{ V}$ avec une concentration de tracé $C_T = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les espèces dissoutes contenant du fer.

- 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.



$$\Rightarrow E = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

A la frontière, $E_{\text{front}} = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{C_T}{C_T} \Rightarrow E_{\text{front}} = E_1^\circ$ soit $E_{\text{front}} = 0,77 \text{ V}$



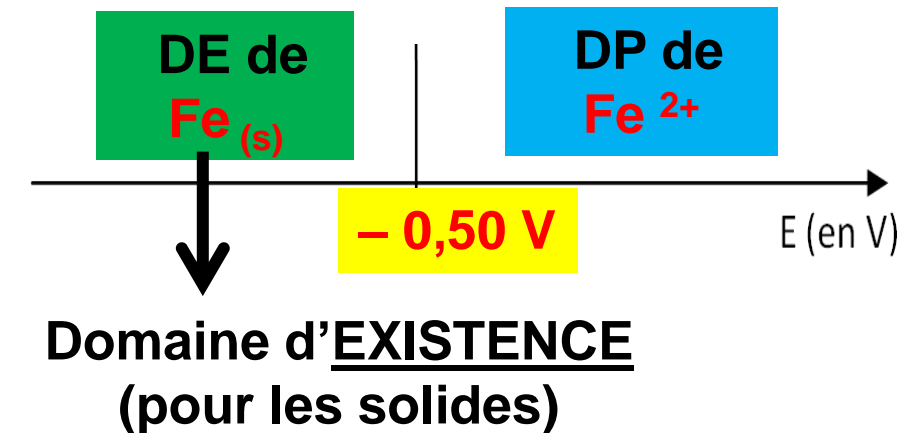
- Exemple 2 : couple $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}$ de potentiel standard $E_2^\circ = -0,44 \text{ V}$ avec une concentration de tracé $C_T = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les espèces dissoutes contenant du fer.



$$\Rightarrow E = E_2^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C^\circ}$$

A la frontière, $E_{\text{front}} = E_2^\circ + 0,03 \log \frac{C_T}{C^\circ}$

Soit, $E_{\text{front}} = -0,44 + 0,03 \log \frac{0,010}{1}$



soit $E_{\text{front}} = -0,50 \text{ V}$

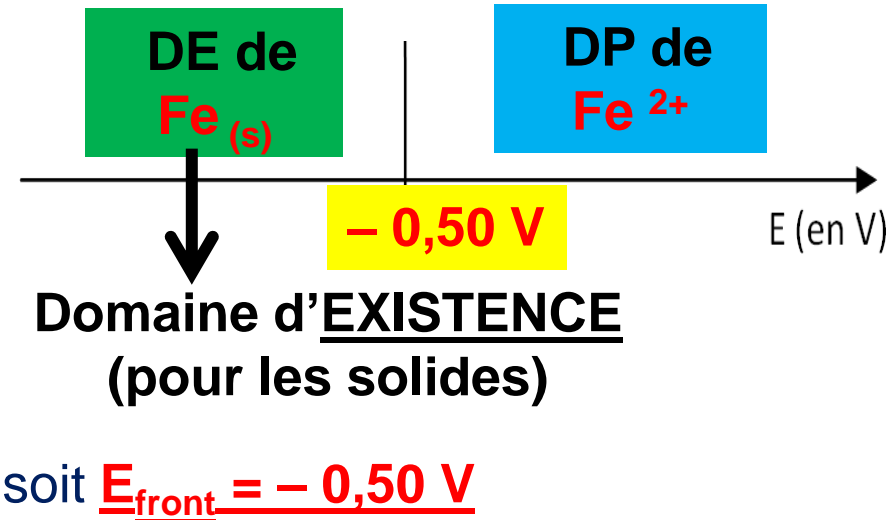
• Exemple 2 : couple $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}$ de potentiel standard $E_2^\circ = -0,44 \text{ V}$ avec une concentration de tracé $C_T = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les espèces dissoutes contenant du fer.



$$\Rightarrow E = E_2^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C^\circ}$$

A la frontière, $E_{\text{front}} = E_2^\circ + 0,03 \log \frac{C_T}{C^\circ}$

Soit, $E_{\text{front}} = -0,44 + 0,03 \log \frac{0,010}{1}$



b/ Prévision des réactions d'oxydo-réduction

On mélange un oxydant
et un réducteur ...
Y a-t-il réaction ?

DP de l'oxydant et DP du réducteur
avec ZONE COMMUNE

Réaction limitée/très limitée

DP de l'oxydant et DP du réducteur
DISJOINTS

Réaction limitée/totale

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

b/ Prévision des réactions d'oxydo-réduction

On mélange un oxydant
et un réducteur ...
Y a-t-il réaction ?

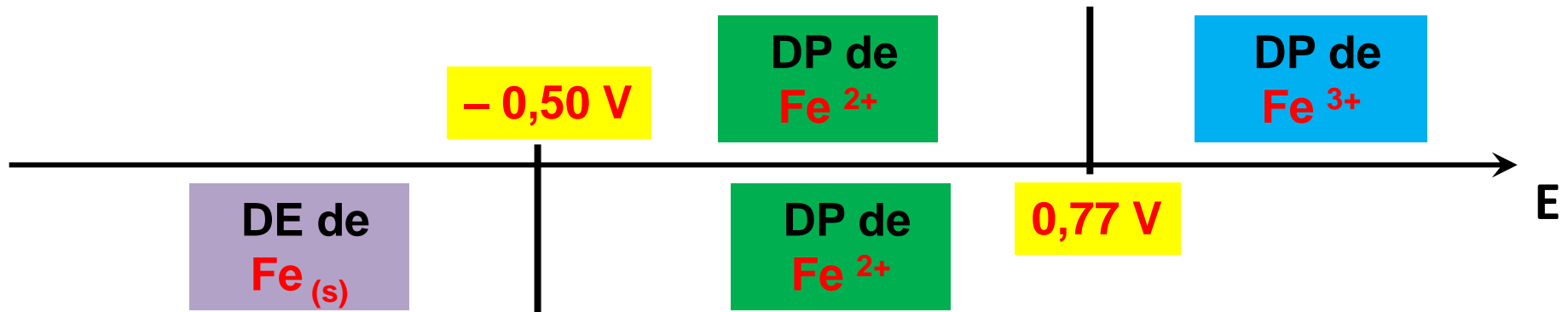
DP de l'oxydant et DP du réducteur
avec **ZONE COMMUNE**

Réaction limitée/très limitée

DP de l'oxydant et DP du réducteur
DISJOINTS

Réaction limitée/totale

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



Le **DE** de $\text{Fe}_{(s)}$ et le **DP** de $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ sont **disjoints** : espèces **incompatibles**
⇒ Le mélange va évoluer favorablement selon l'équation chimique :

