

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

Notions et contenus	Capacités exigibles
<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 médiamutation. 	<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.

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.

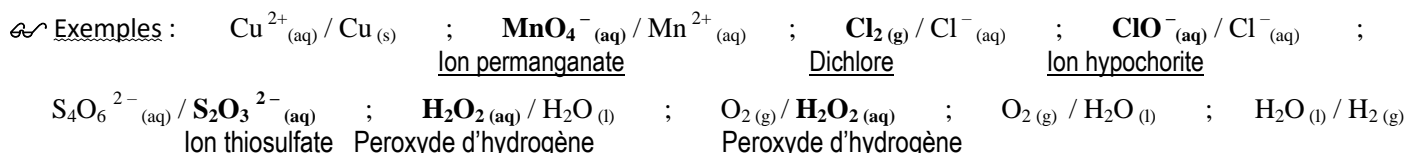
La notion d'oxydo-réduction revêt une importance particulière car elle intervient dans de nombreux domaines de la vie quotidienne : le démarrage d'une voiture, la corrosion d'une structure métallique, l'élaboration des métaux en industrie, la photosynthèse, la respiration ... Le but de ce chapitre est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

I- Le vocabulaire associé à l'oxydo-réduction

1) Les oxydants et les réducteurs

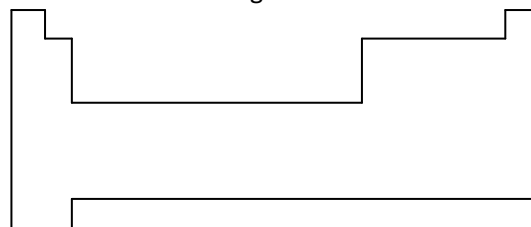
- Un **oxydant** est une espèce chimique capable de **gagner un ou plusieurs électrons e⁻**
(oxyd**ANT** = gagn**ANT**)
- Un **réducteur** est une espèce chimique capable de **céder un ou plusieurs électrons e⁻**
(réduct**EUR** = donn**EUR**)

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).



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

- **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**.

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 :

- 1 Equilibrer l'**élément autre que O ou H** en ajustant les coefficients stœchiométriques ;
- 2 Equilibrer l'**élément O** à l'aide de molécules d'eau H_2O ;
- 3 Equilibrer l'**élément H** à l'aide d'ions H^+ ;
- 4 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 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 Ox_2 d'un autre couple rédox $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$ susceptible de fixer les électrons libérés par Red_1 .

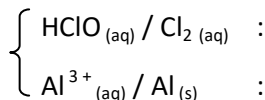
Il se produit alors la **réaction d'oxydo-réduction** : $\alpha \text{Red}_1 + \beta \text{Ox}_2 \rightleftharpoons \gamma \text{Ox}_1 + \delta \text{Red}_2$.



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

- 1 Ecrire les 2 demi-équations électroniques associées aux 2 couples oxydant/réducteur mis en jeu.
- 2 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 ;
- 3 Additionner les réactifs des 2 demi-équations pour connaître les réactifs de la réaction ;
- 4 Additionner les produits des 2 demi-équations pour connaître les produits de la réaction ;
- 5 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 .



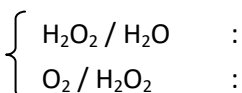
Selon la nature des réactifs consommés ou des produits formés, certaines réactions d'oxydoréduction portent un nom particulier.

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



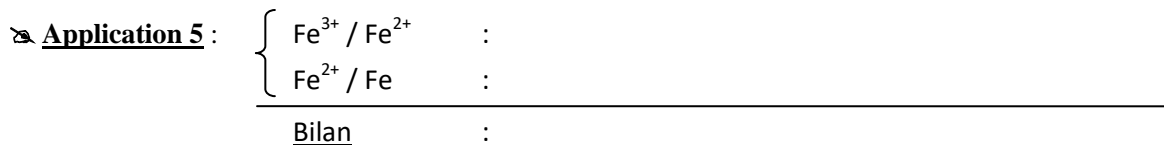
On dit de cette espèce chimique particulière qu'elle est **AMPHOTERE redox** (adjectif) ou que c'est **UN AMPHOLYTE redox** (nom commun).

➤ **Application 4** :



Bilan :

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



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 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 : 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 une **entité polyatomique** : la somme des n.o. des éléments chimiques est égale à la charge de l'entité ;

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

<p>Mg²⁺</p> <p>no(Mg) =</p>	<p style="text-align: center;">H — Cl</p> <p>H voit e⁻ au lieu de ➔ no(H) =</p> <p>Cl voit e⁻ au lieu de ➔ no(Cl) =</p>	<p style="text-align: center;">⟨O=C=O⟩</p> <p>C voit e⁻ au lieu de ➔ no(C) =</p> <p>O voit e⁻ au lieu de ➔ no(O) =</p>	<p style="text-align: center;">Cl⁻</p> <p>no(Cl) =</p>
<p style="text-align: center;">H — O — S — O — H</p> <p>H voit e⁻ au lieu de ➔ no(H) =</p> <p>O voit e⁻ au lieu de ➔ no(O) =</p> <p>S voit e⁻ au lieu de ➔ no(S) =</p>	<p style="text-align: right;">[Cr]_{valence} = 4s² 3d⁴</p> <p style="text-align: center;">⊖ O — Cr — O — Cr — O ⊖</p> <p>O voit e⁻ au lieu de ➔ no(O) =</p> <p>Cr voit e⁻ au lieu de ➔ no(Cr) =</p>		
<p style="text-align: center;">H — O — O — H</p> <p>H voit e⁻ au lieu de ➔ no(H) =</p> <p>O voit e⁻ au lieu de ➔ no(O) =</p>	<p style="text-align: center;">⊖ O — S — O ⊖</p> <p>S_{central} voit e⁻ au lieu de ➔ no(S_{central}) =</p> <p>S_{du bas} voit e⁻ au lieu de ➔ no(S_{du bas}) =</p>	<p style="text-align: center;"> Cl — Cl </p> <p>no(Cl) =</p>	

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

- ♦ Le nombre d'oxydation de l'**hydrogène** vaut :
(sauf quand il est relié à un atome autant ou moins électronégatif que lui)
- ♦ Le nombre d'oxydation de l'**oxygène** vaut :
(sauf quand il est relié 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 Cr₂O₇²⁻.

- ♦ Dans l'acide sulfurique **H₂SO₄** :
- ♦ Dans l'ion dichromate **Cr₂O₇²⁻** :

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 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.

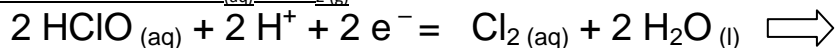
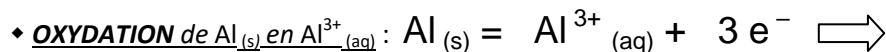
Pour les éléments chimiques des trois premières périodes du tableau périodique :

- ♦ **n.o. maximal** Charge que porterait l'ion issu de cet élément chimique devenu **isoélectronique du gaz noble qui le PRECEDE**.
- ♦ **n.o. minimal** Charge que porterait 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 ($Z_{Cl} = 17$; $Z_{He} = 2$; $Z_{Ne} = 10$; $Z_{Ar} = 18$).

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

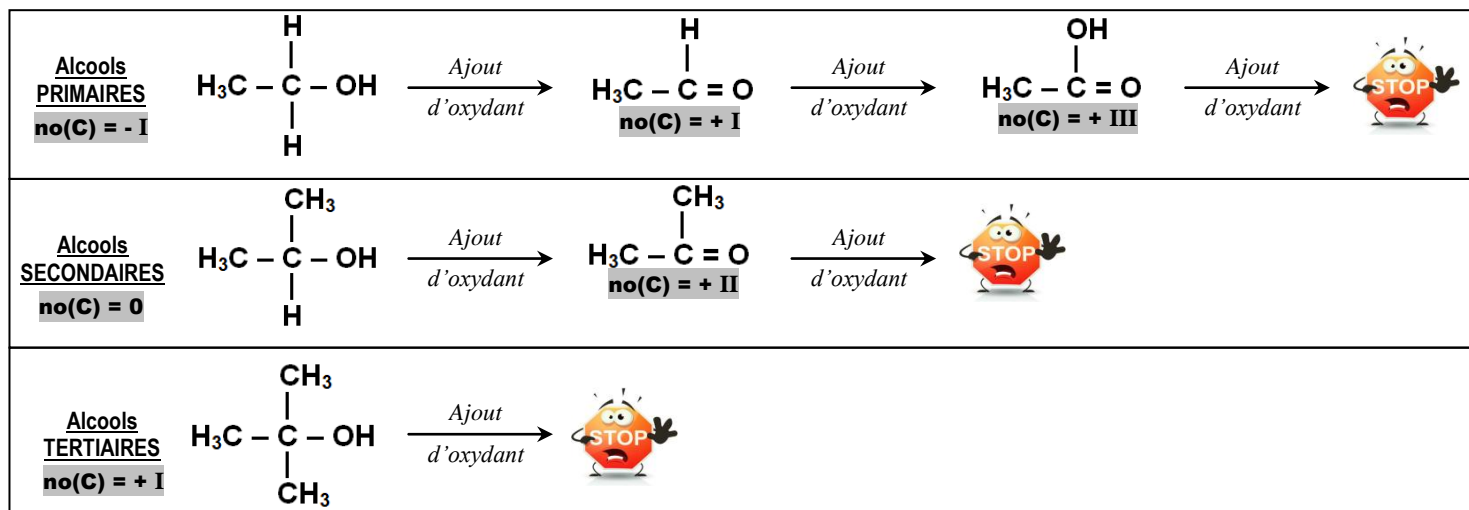
On peut constater que lorsqu'un élément chimique subit une oxydation (ou une réduction), son nombre d'oxydation varie de manière particulière. Prenons les deux exemples ci-dessous :



➔ 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 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 :



• Les réactions écrites dans le sens inverse sont des **réactions de REDUCTION** ;

• **Le méthanol**, qu'on classe dans la catégorie des alcools primaires bien que le carbone fonctionnel ne soit lié à aucun autre atome de carbone, **est un cas particulier** car il subit trois oxydations successives : Méthanol \rightarrow Méthanal \rightarrow Acide méthanoïque \rightarrow Dioxyde de carbone

II- Une application des réactions d'oxydo-réduction : les piles

1) Un transfert indirect d'électrons

Lors d'une réaction d'oxydo-réduction, le transfert d'électrons entre le réducteur Red_1 d'un premier couple et l'oxydant Ox_2 d'un deuxième couple peut avoir de manière :

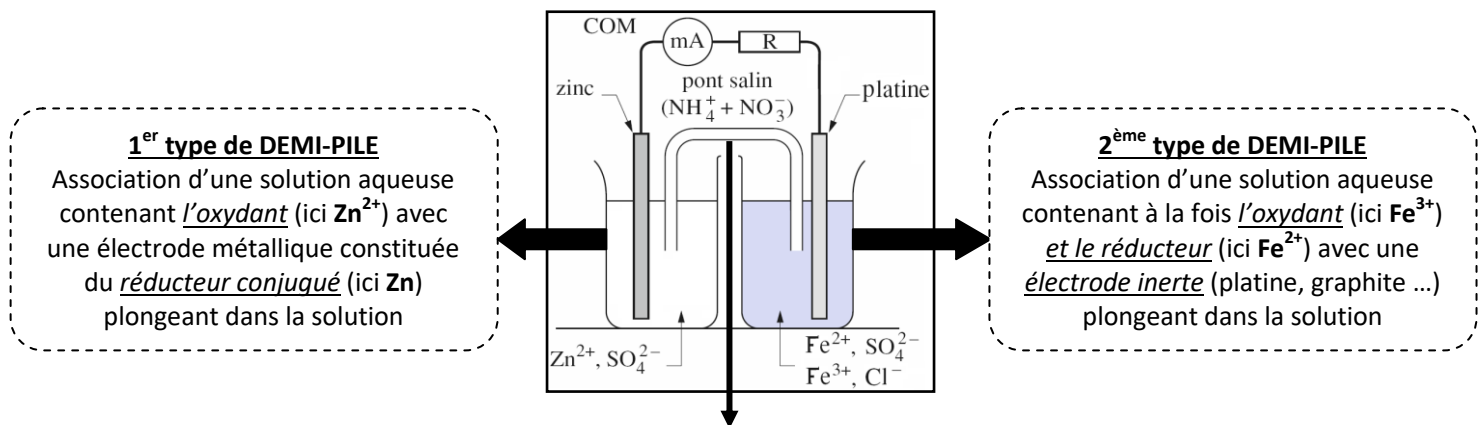
- **DIRECTE** si Red_1 et Ox_2 sont en contact : c'est le cas dans l'expérience de l'arbre de Diane qui consiste à tremper un fil de cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ dans une solution contenant des ions $\text{Ag}^+_{(aq)}$: les atomes de cuivre libèrent des électrons et se transforment ainsi en ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ 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>).



- **INDIRECTE** si Red_1 et Ox_2 sont présentes dans 2 compartiments séparés et ne se rencontrent jamais. L'échange d'électrons a alors lieu au travers d'un circuit électrique extérieur. 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.

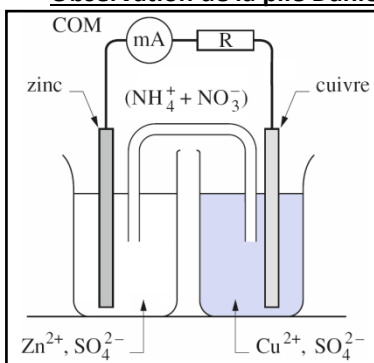


Les deux demi-piles sont reliées par une **JONCTION ELECTROLYTIQUE** qui peut être un pont salin (celui-ci contient par exemple un gel à base d'ions nitrate $\text{NO}_3^-_{(aq)}$ et ammonium $\text{NH}_4^+_{(aq)}$) ou une paroi poreuse (dans les piles du commerce).

☛ Rôles de la JONCTION ELECTROLYTIQUE :

3) Principe de fonctionnement

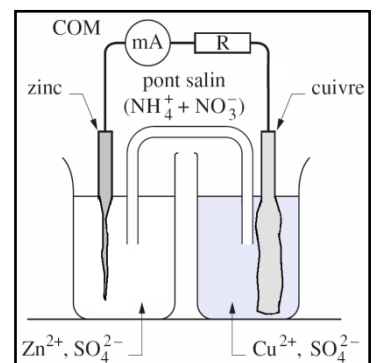
☛ Observation de la pile Daniell :



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

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

une : l'électrode qui en est le siège est

une : l'électrode qui en est le siège est

☛ **Application 9** : 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

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

➤ **Application 10** : Quelle est la réaction de pile de la pile Daniell ?

Déplacements à l'échelle microscopique

♦ Les électrons produits à sont acheminés vers via le circuit électrique extérieur.

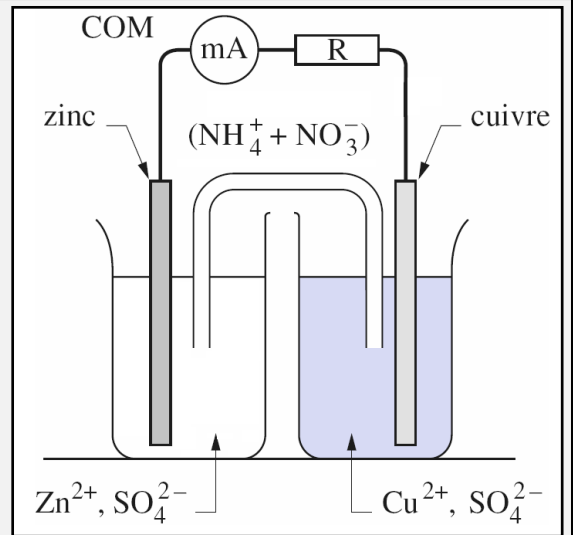
♦ Le **courant électrique** est orienté dans le sens à celui des électrons.

Or, à 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 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

La **force électromotrice (ou tension à vide) ΔE** d'une pile est la **différence de potentiel** mesurée par un voltmètre entre la borne + et la borne - de la pile :



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 » ou « usée »).

Capacité électrique de la pile

➤ **Définition** : La **capacité électrique Q** d'une pile est la **valeur absolue de la charge électrique maximale** que peut débiter une pile. Elle s'exprime **en Coulomb (C)**.

➤ **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 (sans unité) ;

ξ_f = avancement final de la réaction chimique (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 11** : Une pile Daniell est 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 $n_4(\text{Cu}^{2+}) = 0,01 \text{ mol}$.

a) Calculer la capacité électrique 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 ΔE mesurée par un voltmètre branché aux bornes d'une pile est une **différence de potentiel**. Elle vaut :

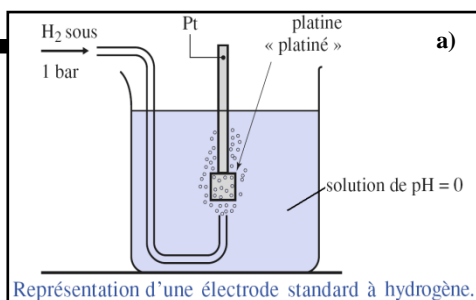
$$\Delta E = E_{\frac{1}{2} \text{ pile reliée à la borne « V »}} - E_{\frac{1}{2} \text{ pile reliée à la borne « COM »}}$$

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.

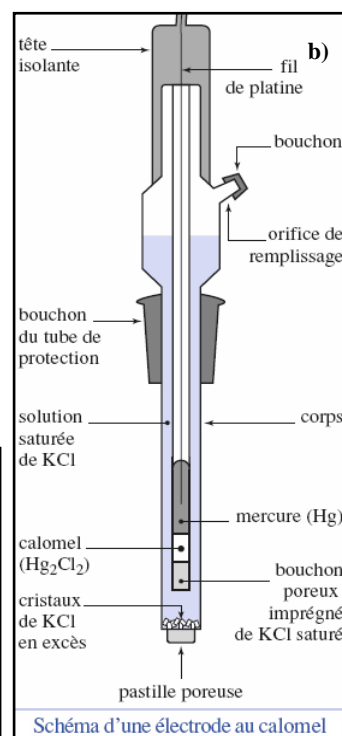
Pour connaître la valeur du potentiel E d'une demi-pile particulière, il suffit donc de l'associer à une **demi-pile de REFERENCE dont le potentiel est connu**. Les photos ci-contre illustrent deux électrodes de référence classiques :

a) **L'Electrode Standard à Hydrogène (ESH)** :

Cette demi-pile met en jeu le couple H^+ / H_2 . Elle est constituée d'une électrode de platine platiné plongeant dans une solution d'ions H_3O^+ 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)** : cette demi-pile 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°C .



➤ **Application 12** :

Figure a) Déterminer le potentiel redox du couple Ag^+/Ag :

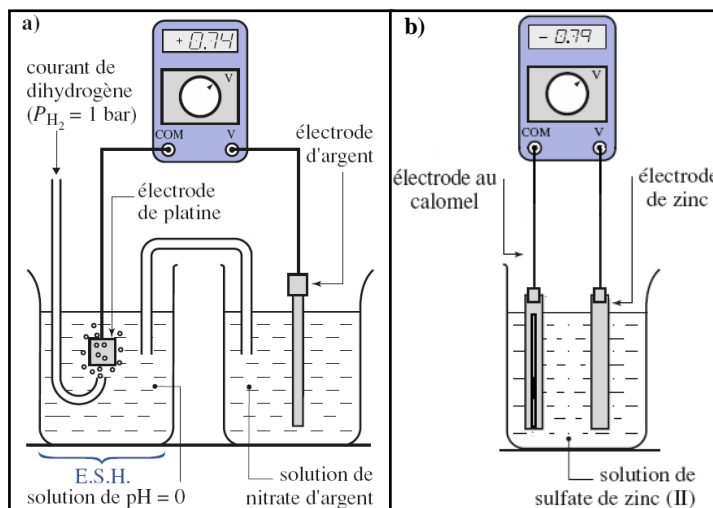
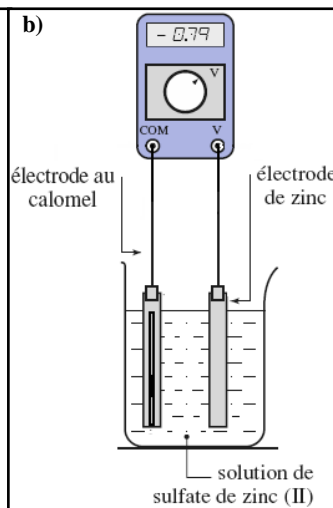
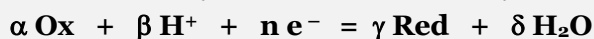


Figure b) Déterminer le potentiel redox du couple Zn^{2+}/Zn :



2) Formule de Nernst

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



A 25 °C,

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

Remarque : à 25 °C,
 $0,06 \log = \frac{RT}{F} \ln$

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 (s) et pour les solvants (l));

$E^\circ(\text{Ox/Red}) =$ 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 13** : 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 : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) =$$

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

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) =$$

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

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) =$$

3) Les potentiels standards

a/ Echelle des potentiels standards E°

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°** 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 V et +3 V.

E° (en V)	
F_2	F^- (2,87)
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	SO_4^{2-} (2,01)
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)
Br_2	Br^- (1,08)
Hg^{2+}	Hg (0,85)
Ag^+	Ag (0,80)
Fe^{3+}	Fe^{2+} (0,77)
O_2	H_2O_2 (0,68)
I_2	I^- (0,62)
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
Pb^{2+}	Pb (-0,13)
Ni^{2+}	Ni (-0,23)
Co^{2+}	Co (-0,29)
Fe^{2+}	Fe (-0,44)
Zn^{2+}	Zn (-0,76)
Al^{3+}	Al (-1,66)
Mg^{2+}	Mg (-2,37)
Na^+	Na (-2,71)
K^+	K (-2,92)

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

Les valeurs de potentiels standards E° 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 H^+ ou, ce qui revient au même, les ions H_3O^+ (on rappelle en effet que l'écriture « H^+ » dans les équations chimiques redox est un raccourci car l'ion H^+ n'existe pas en solution ...).

Si les ions H_3O^+ 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° 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 pH de la solution, ce n'est donc pas le potentiel standard E° du couple auquel elle appartient qu'il faut étudier mais une grandeur appelée **potentiel standard apparent $E^{\circ*}$** qui dépend du 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 :**

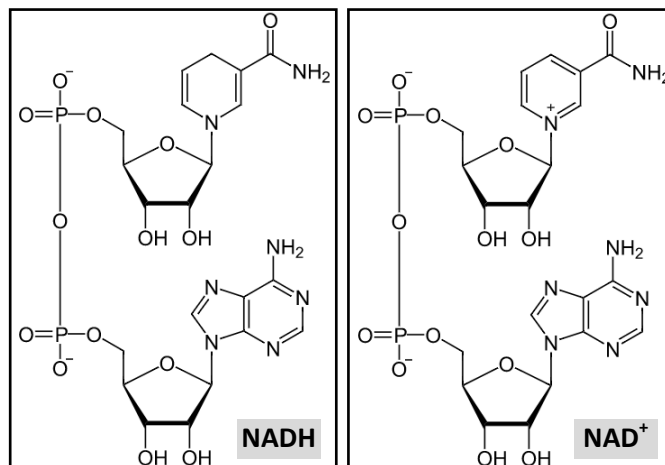
Le **potentiel standard apparent $E^{\circ*}$** d'un couple redox est égal à son **potentiel de Nernst** quand toutes les espèces chimiques sont dans leur état standard, SAUF H^+ .

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

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

➤ **Application 14 :** 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⁺**. Le potentiel standard du couple (**NAD⁺ / NADH**) vaut $E^\circ = -0,32 \text{ V}$ à 25°C .

a) Exprimer le **potentiel standard apparent $E^{\circ*}$** de ce couple en fonction de E° et du pH .



b) Comment évolue la force de l'oxydant de ce couple quand le 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 :

- ♦ du couple dont le potentiel **E** est le plus (borne);
- ♦ du couple dont le potentiel **E** est le plus (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 15** : 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 le cuivre comme borne positive et le zinc comme borne négative.
Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

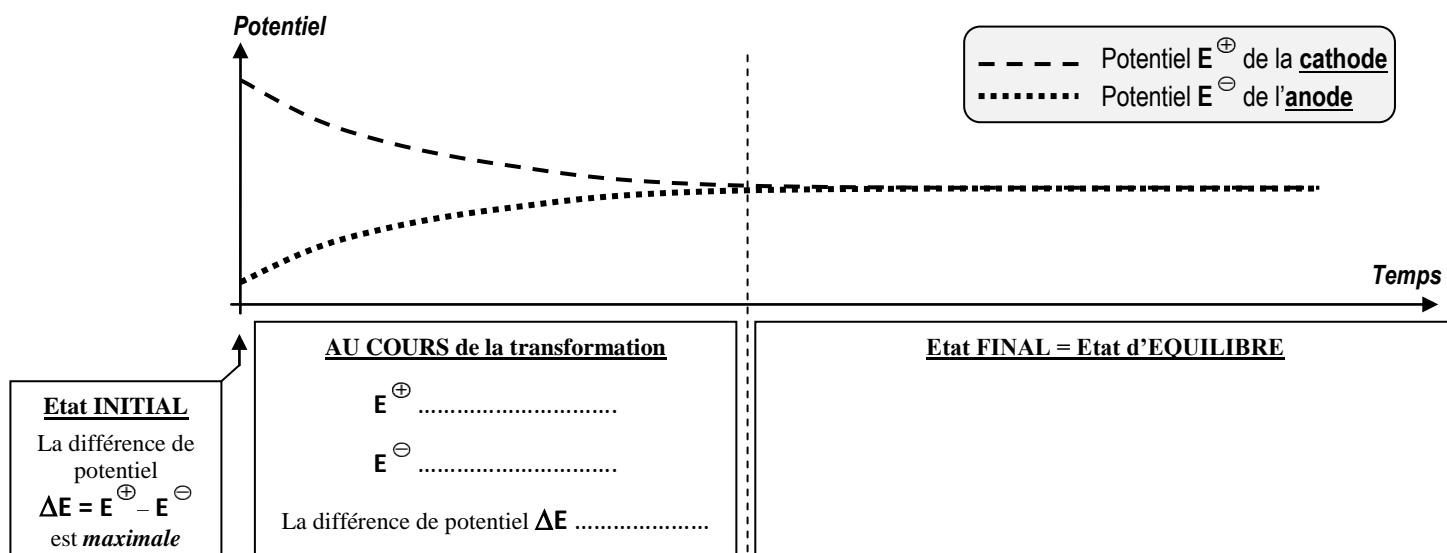
➤ **Application 16** : Une pile est constituée des deux demi-piles suivantes : une électrode d'argent trempant dans une solution aqueuse de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$, $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et une électrode de platine trempant dans une solution aqueuse contenant des ions Fe^{2+} et des ions Fe^{3+} tous les deux à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer la polarité de cette pile puis en donner son écriture conventionnelle.
Données : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$



Quand l'écart des potentiels redox standard E° est important (typiquement $\Delta E^\circ > 0,30 \text{ V}$), on peut s'abstenir de calculer les valeurs de E et se contenter de comparer les valeurs de E° car l'ordre des E sera à coup sûr 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

Le graphique ci-dessous résume comment évolue le potentiel redox E^\oplus de la cathode et le potentiel redox E^\ominus de l'anode au cours d'une transformation redox, depuis l'état initial jusqu'à l'état d'équilibre.



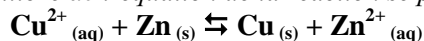
➔ **Expression générale, à 25 °C, de la constante d'équilibre de la réaction entre Ox₁ et Red₂ :**



Cette expression montre que si un mélange contient plusieurs oxydants et plusieurs réducteurs, celle qui fait 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) est celle qui a **la plus grande constante d'équilibre** (il s'agit de la réaction prépondérante).

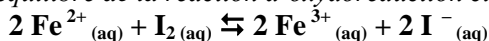
➤ **Application 17 :**

a) Exprimer puis calculer la constante d'équilibre de l'équation de la réaction se produisant dans la pile Daniell :



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

b) Exprimer puis calculer la constante d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction ci-dessous :



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



Quand $E^\circ(\text{réactif oxydant}) - E^\circ(\text{réactif réducteur}) > 0,30 \text{ V}$, on peut formuler l'hypothèse que **la réaction est TOTALE !**

3) Diagrammes de prédominance / existence

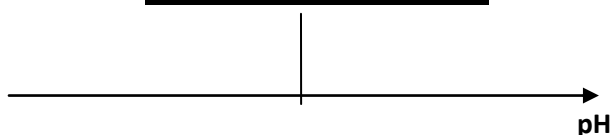
a/ Construction des diagrammes

☛ 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.

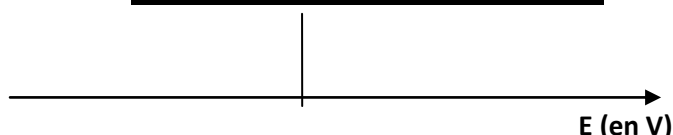
De la même manière, le diagramme de prédominance d'un couple oxydant/réducteur permettra de visualiser **quelle espèce entre l'oxydant d'un couple et son réducteur conjugué prédomine sur l'autre selon le potentiel E de la solution.**

Leur allure sera similaire à ce qui était observé pour le chapitre « Acide/Base » :

Pour un couple ACIDE/BASE



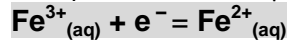
Pour un couple OXYDANT/REDUCTEUR



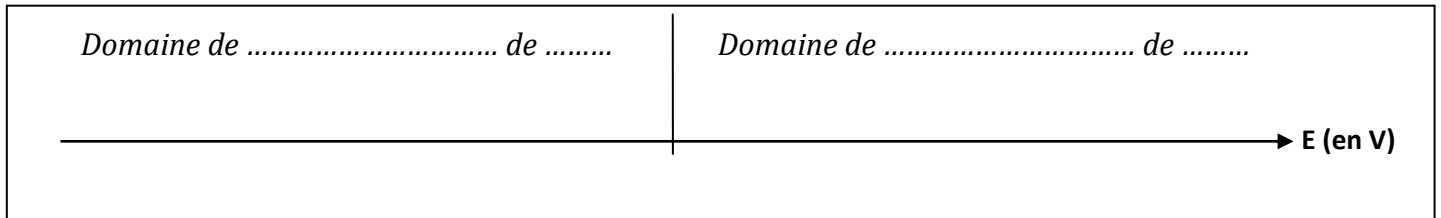
La seule différence dans la construction de ces diagrammes est :

- une **concentration de tracé C_T qui est imposée** : cette concentration est *celle des espèces dissoutes ($X_{(aq)}$) du couple redox étudié* à la frontière entre leurs domaines respectifs ;
- une **pression de tracé P_T qui est imposée** : cette pression sera *celle des espèces gazeuses ($X_{(g)}$) du couple redox étudié* à la frontière entre leurs domaines respectifs.

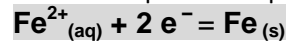
➔ **Exemple 1 : Couple faisant intervenir 2 espèces DISSOUTES** : couple $Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$ de potentiel standard $E_1^\circ = 0,77 \text{ V}$ avec une concentration de tracé $C_T = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les espèces dissoutes contenant du fer.



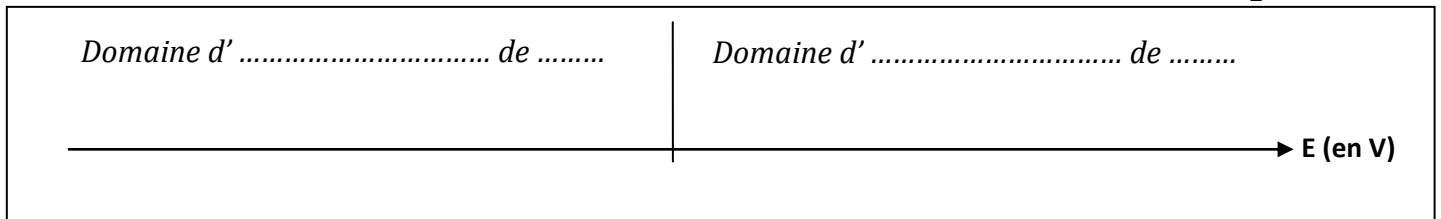
Par définition, $E = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ et à la frontière, $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = C_T$ ➔ $E_{\text{frontière}} = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{C_T}{C_T}$
 ➔ $E_{\text{frontière}} = E_1^\circ = 0,77 \text{ V}$



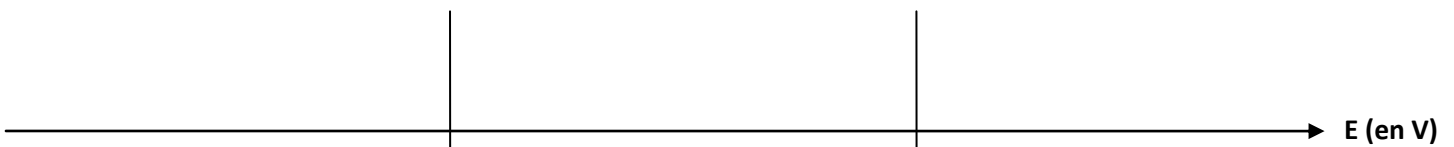
➔ **Exemple 2 : Couple faisant intervenir 1 espèce SOLIDE** : couple $Fe^{2+}_{(aq)} / Fe_{(s)}$ de potentiel standard $E_2^\circ = -0,44 \text{ V}$ avec une concentration de tracé $C_T = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les espèces dissoutes contenant du fer.



Par définition, $E = E_2^\circ + 0,03 \log \frac{[Fe^{2+}]}{C^\circ}$ et à la frontière, $[Fe^{2+}] = C_T$ ➔ $E_{\text{frontière}} = E_2^\circ + 0,03 \log \frac{C_T}{C^\circ}$
 ➔ $E_{\text{frontière}} = -0,44 + 0,03 \log \frac{0,010}{1} = -0,50 \text{ V}$



Conclusion : Diagramme des couples du Fer



b/ Utilisation des diagrammes pour identifier des espèces incompatibles

Un oxydant et un réducteur sont **INCOMPATIBLES** si leurs domaines de prédominance ou d'existence sont **DISJOINTS** (sans valeur commune de potentiel) : dans ce cas, la réaction entre eux a une constante d'équilibre $K^\circ > 1$ et elle est d'autant plus quantitative que l'écart entre les domaines est important.



Inversement, si l'oxydant et le réducteur ont une zone de potentiel commune dans leurs domaines de prédominance ou d'existence, on dit qu'ils sont **compatibles** (réaction de constante d'équilibre $K^\circ < 1$).

➤ **Application 18** : On introduit de la poudre de fer $Fe_{(s)}$ dans une solution contenant des ions $Fe^{3+}_{(aq)}$. Ces espèces sont-elles compatibles ?