

- Equilibres d'oxydo-réduction en solution aqueuse -

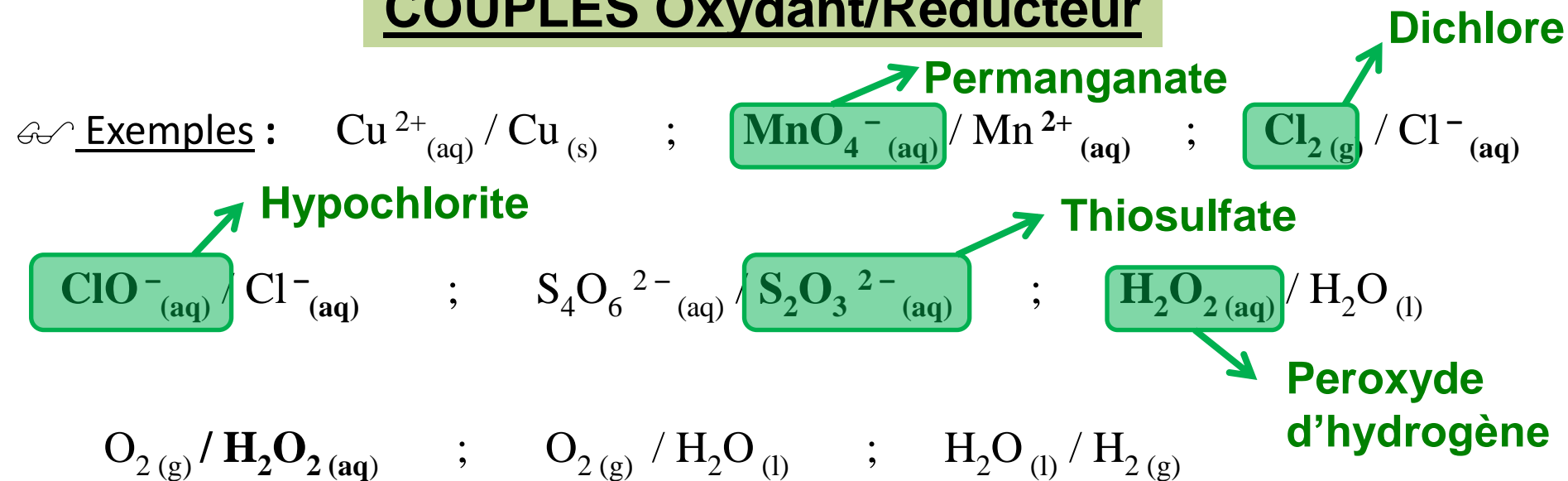
Notions et contenus	Capacités exigibles
<ul style="list-style-type: none"> - Oxydants et réducteurs, nombre d'oxydation. - Couple oxydant-réducteur. - Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du dichlore, du peroxyde d'hydrogène, 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 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.

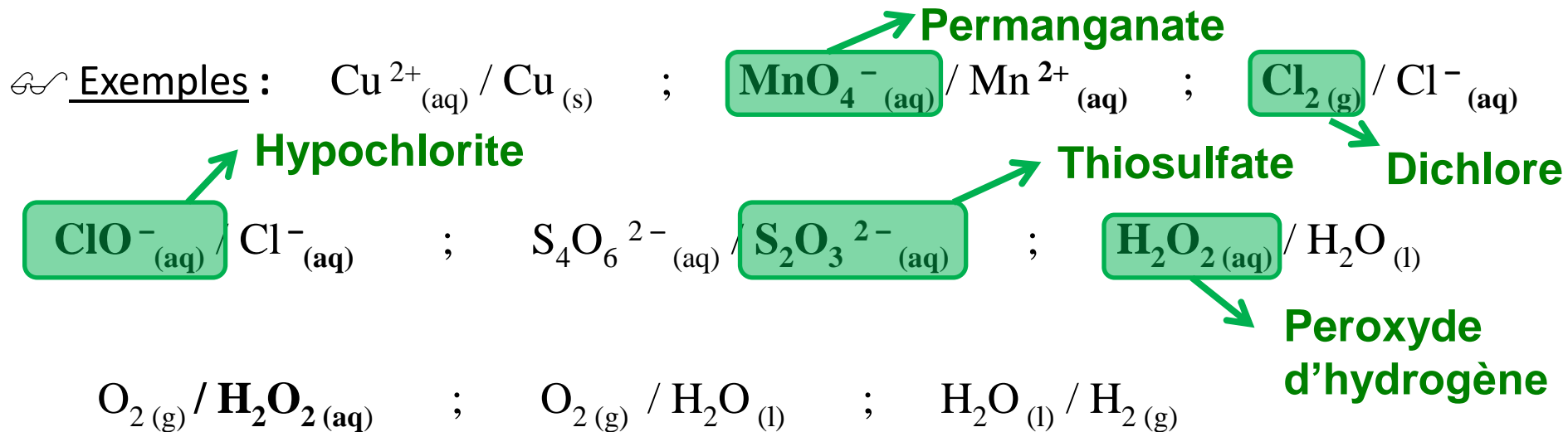
I- Le vocabulaire associé à l'oxydo-réduction

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

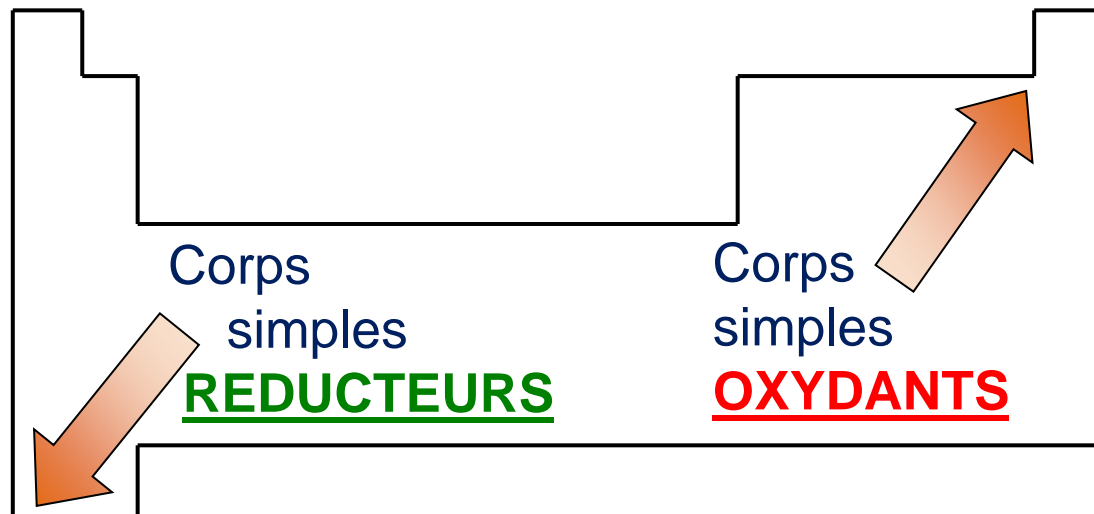




On observe qu'il existe un **lien entre la position d'un élément chimique dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du CORPS SIMPLE*** qu'il forme (*corps constitué uniquement de cet élément chimique), en corrélation directe avec la notion d'électronégativité.

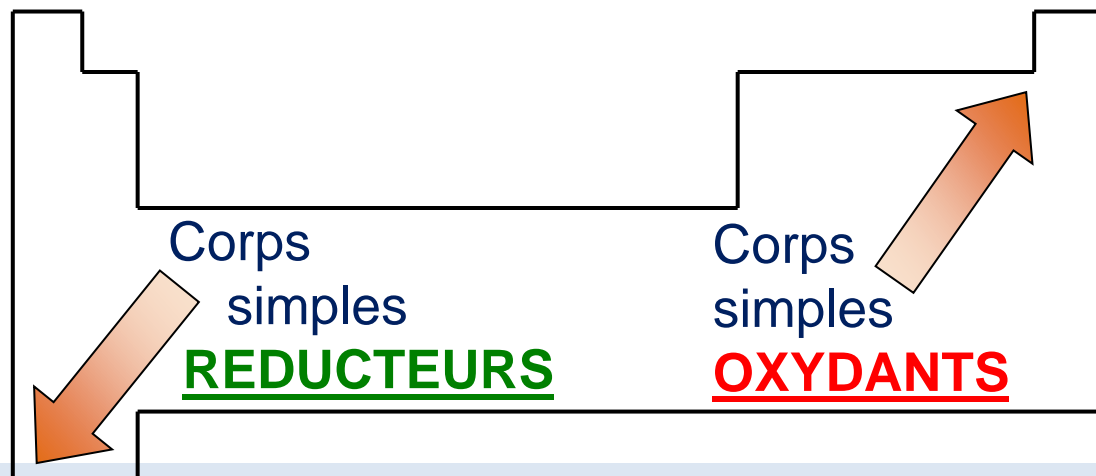
Un corps simple est d'autant plus **oxydant** que l'élément chimique qu'il contient est **très électronégatif**.

C'est le contraire pour les corps simples **réducteurs**.



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

C'est le contraire pour les corps simples **réducteurs**.



➤ 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 $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Al}_{(\text{s})}$) : **Al**_(s) = **Al**³⁺_(aq) + **3 e⁻**

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



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

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

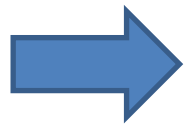
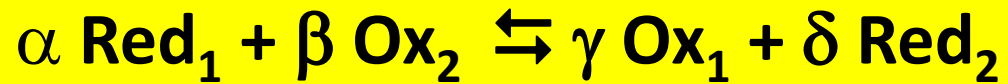
b) Réduction de $\text{HClO}_{(aq)}$ (couple $\text{HClO}_{(aq)} / \text{Cl}_2_{(g)}$) :



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 !

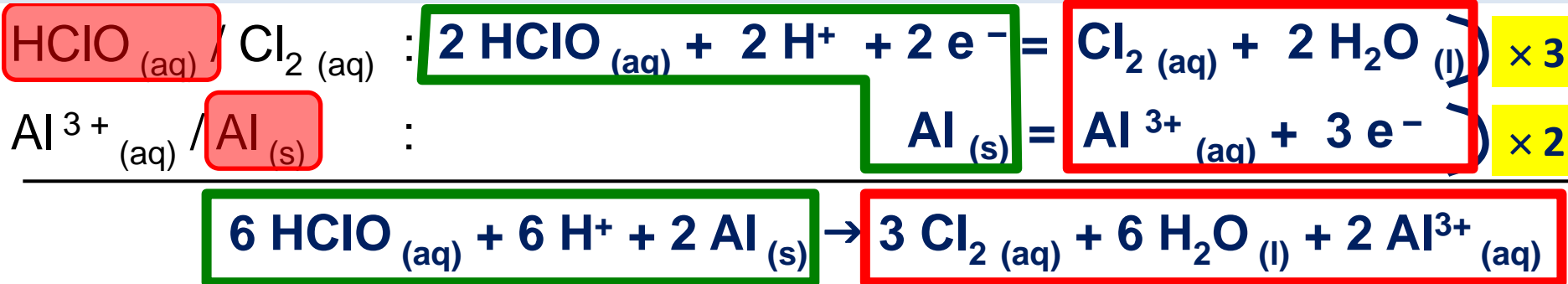
JAMAIS !

👉 **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.

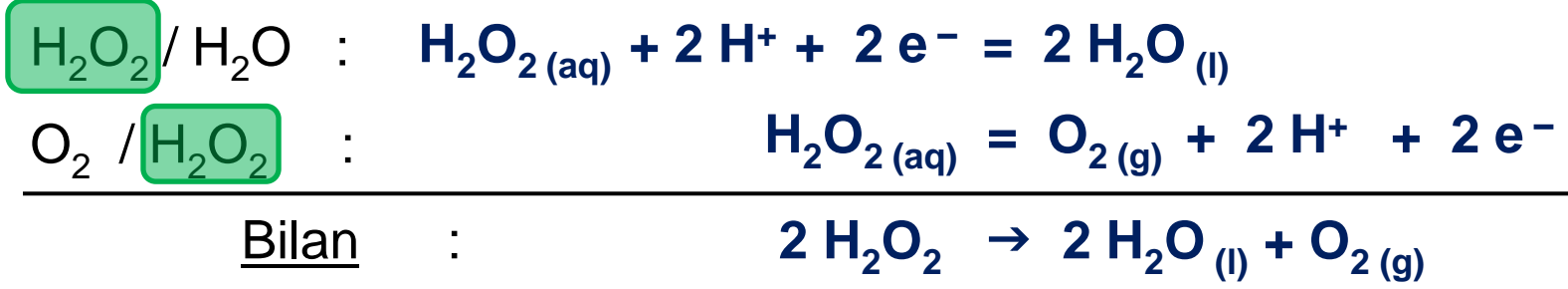
Selon la nature des réactifs consommés ou des produits formés, certaines réactions d'oxydoréduction portent un nom particulier.

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



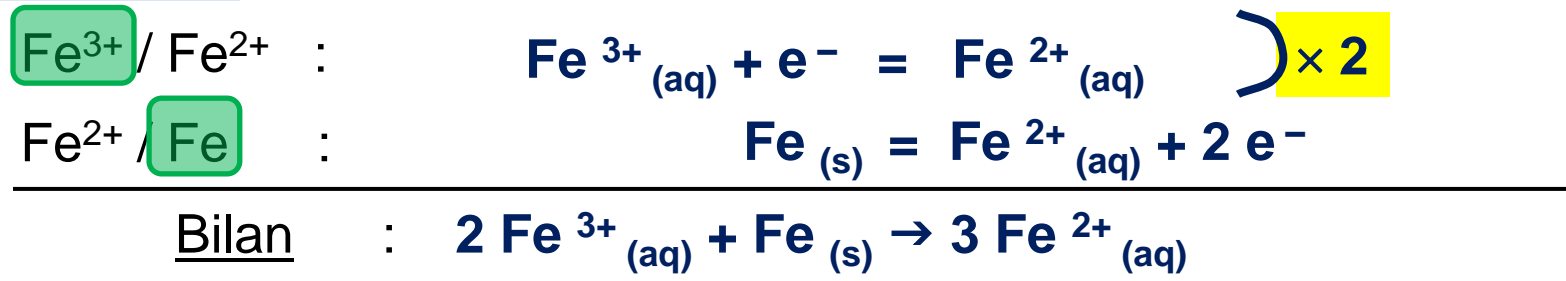
On dit de cette espèce chimique particulière qu'elle est **AMPHOTERE redox** (adjectif) ou que c'est **UN AMPHOLYTE redox** (nom commun).

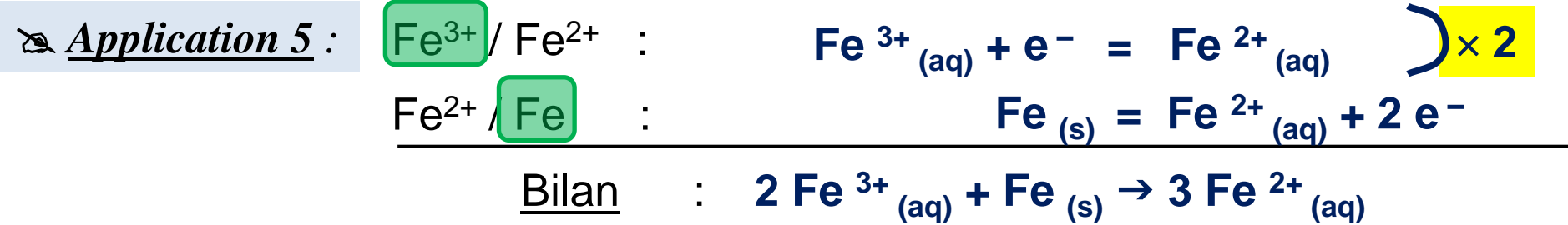
☛ Application 4 :



☛ **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.

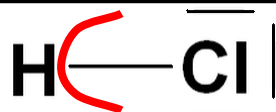


- ◆ Dans un corps simple (ex : N₂, O₃, ...) : le **n.o.** d'un élément chimique est **nul** ;
- ◆ Dans une entité monoatomique : le **n.o.** de l'élément est égal à la **charge algébrique de l'entité** ;
- ◆ Dans un édifice polyatomique : la **somme des n.o.** des éléments chimiques est égale à la **charge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

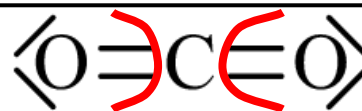
🔗 **Application 6** : Déterminer les n.o. des différents éléments chimiques rencontrés dans les espèces Mg²⁺, HCl, CO₂, Cl⁻, H₂SO₄, Cr₂O₇²⁻, Cl₂, H₂O₂ et S₂O₃²⁻.



no(Mg) = + II
(ion)



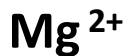
H : 0 e⁻ au lieu de 1 no(H) = + I
Cl : 8 e⁻ au lieu de 7 no(Cl) = - I



C : 0 e⁻ au lieu de 4 no(C) = + IV
O : 8 e⁻ au lieu de 6 no(O) = - II

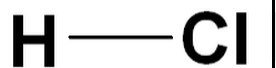


no(Cl) = - I
(ion)



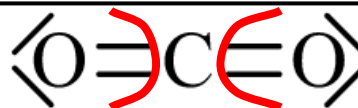
no(Mg) = + II

(ion)



H : 0 e⁻ au lieu de 1 no(H) = + I

Cl : 8 e⁻ au lieu de 7 no(Cl) = - I



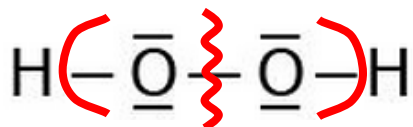
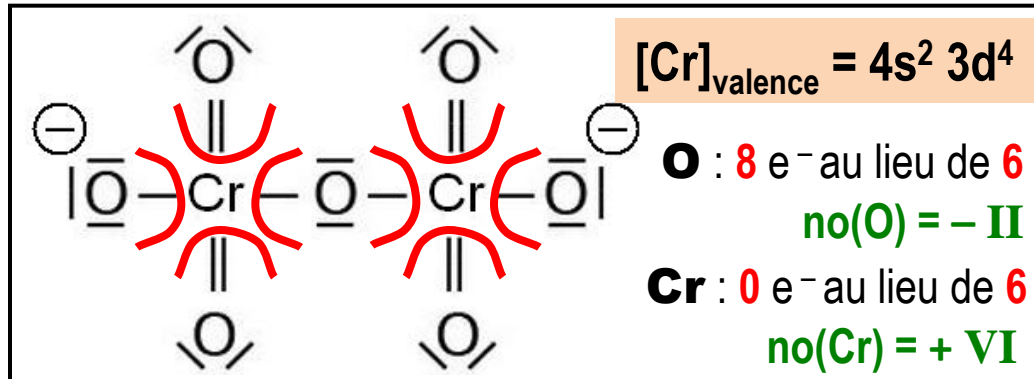
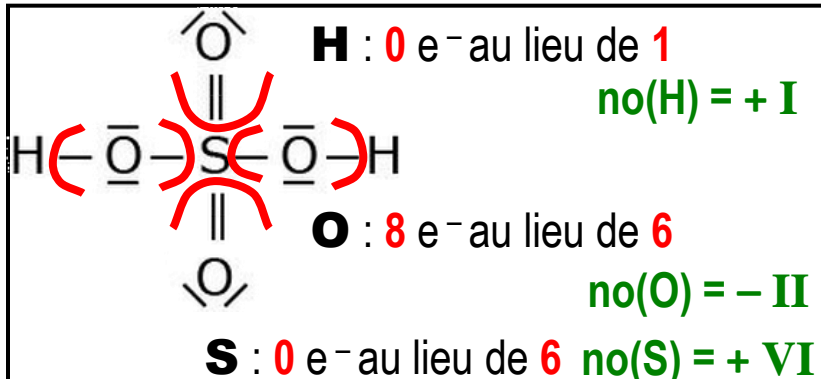
C : 0 e⁻ au lieu de 4 no(C) = + IV

O : 8 e⁻ au lieu de 6 no(O) = - II



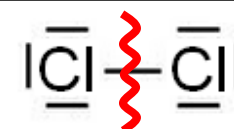
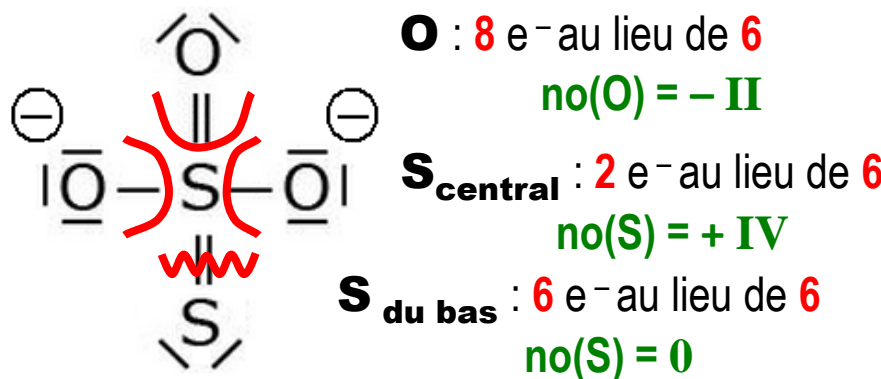
no(Cl) = - I

(ion)



H : 0 e⁻ au lieu de 1 no(H) = + I

O : 7 e⁻ au lieu de 6 no(O) = - I

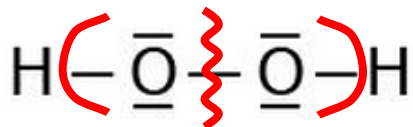


no(Cl) = 0

corps simple

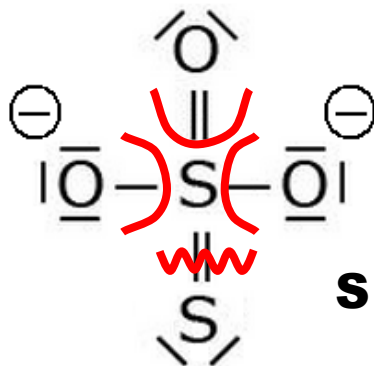
Petit raccourci utile ! La plupart du temps, dans les entités polyatomiques :

- ◆ 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

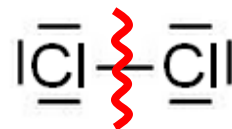
no(O) = - II

S_{central} : 2 e⁻ au lieu de 6

no(S) = + IV

S_{du bas} : 6 e⁻ au lieu de 6

no(S) = 0



no(Cl) = 0

corps simple

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⁻**

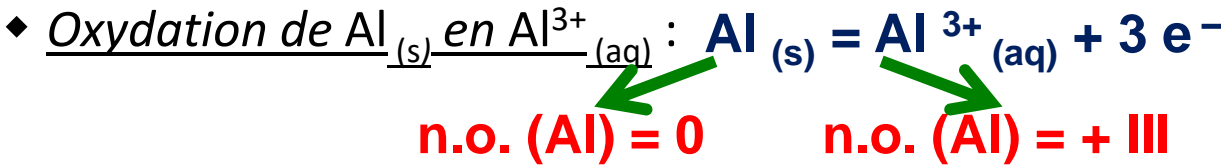
donc $\text{n.o.}_{\text{min}} = -\text{I}$ (Exemple : Cl^-)

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

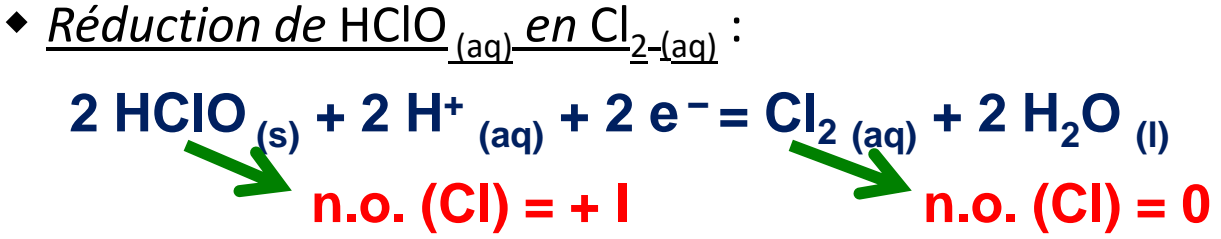
Le gaz noble qui précède le chlore est le **Néon** ($Z = 10$). Pour devenir isoélectronique du Néon, le chlore doit perdre 7 e⁻ donc n.o. max = + VII (Exemple : ClO_4^-)

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

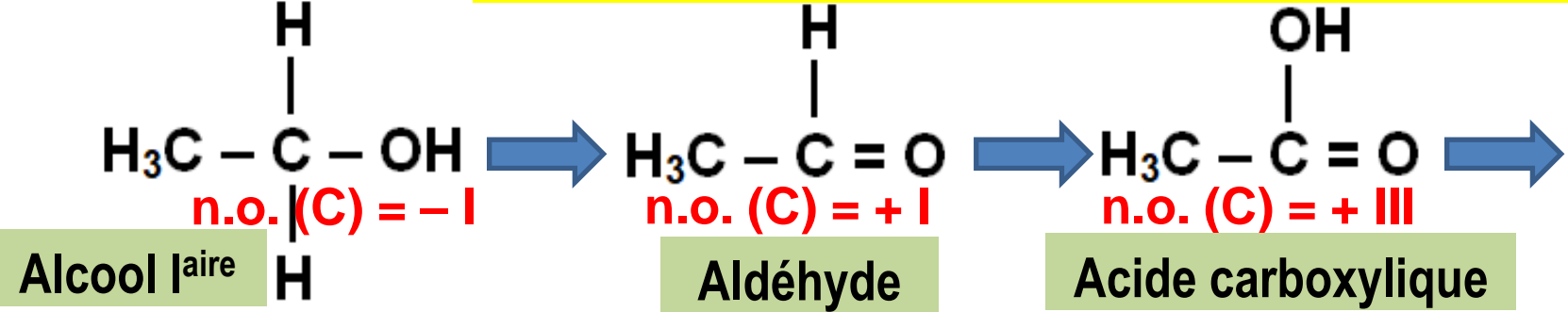


Oxydation = augmentation du no de l'élément chimique

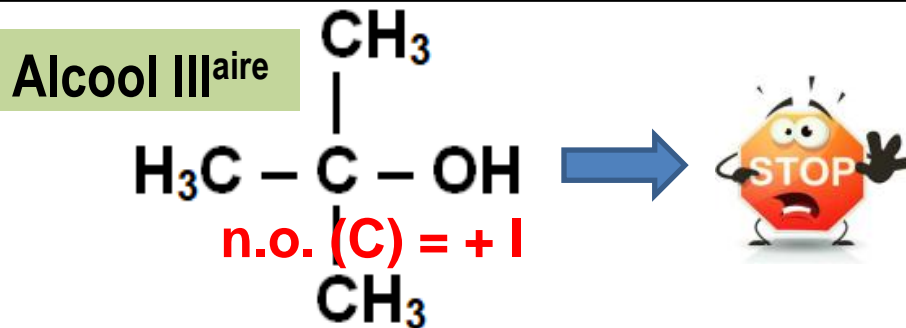
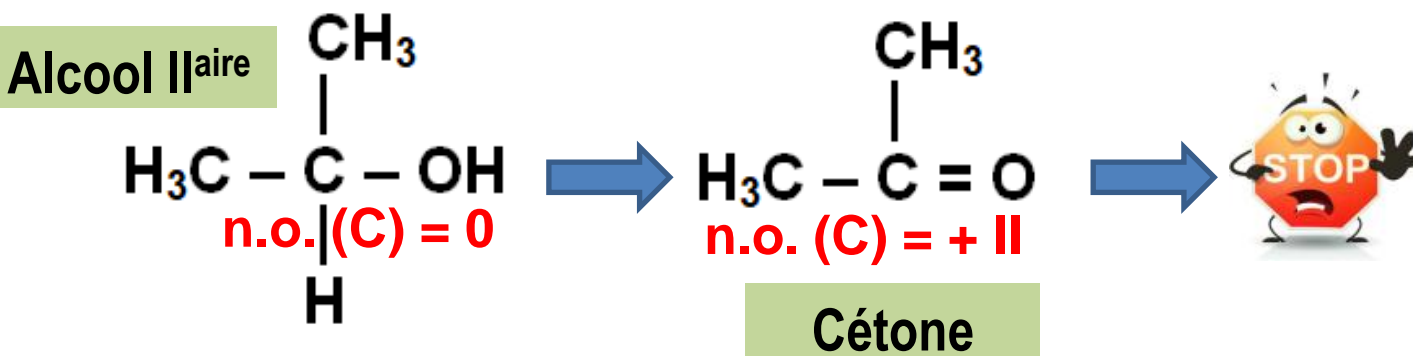
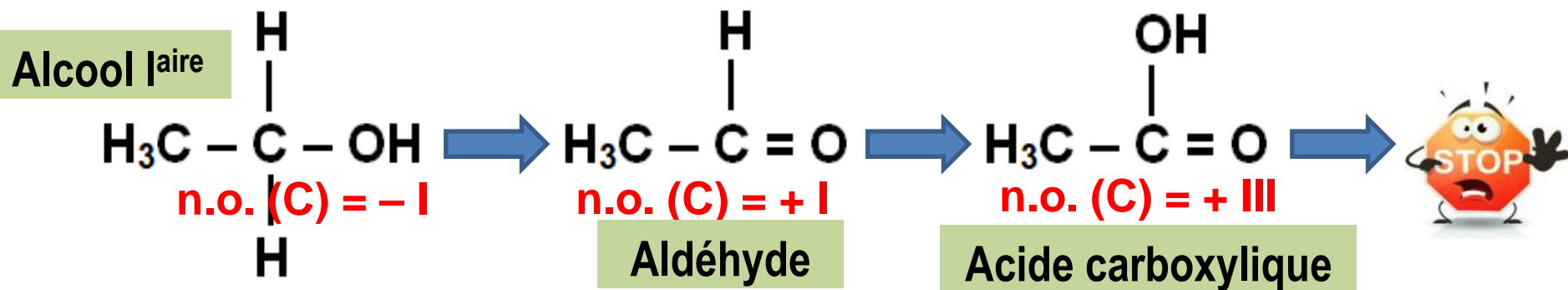


Réduction = diminution du no de l'élément chimique

➔ Application à la CHAÎNE D'OXYDATION DES ALCOOLS :



➔ Application à la CHAÎNE D'OXYDATION DES ALCOOLS :



- Les réactions écrites dans le sens inverse sont des **REDUCTIONS**.
- Méthanol = Alcool primaire particulier qui subit 3 oxydations successives :

$$\text{H}_3\text{C-OH} \rightarrow \text{H}_2\text{C=O} \rightarrow \text{H-COOH} \rightarrow \text{CO}_2$$

II- Une application des réactions redox : les piles

1) Un transfert INDIRECT d'électrons

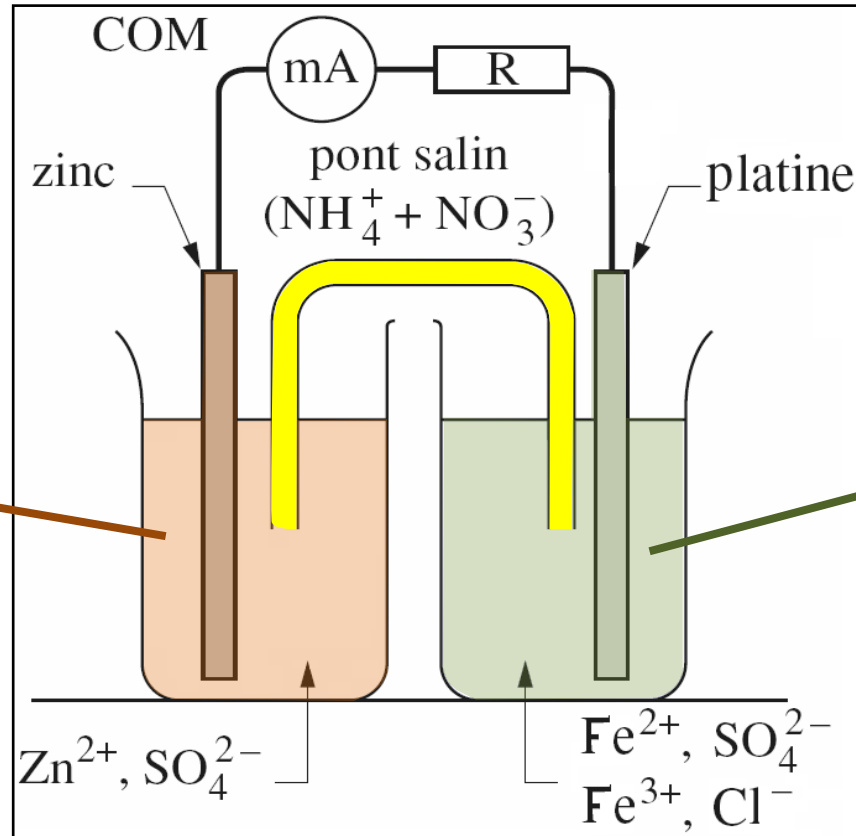
The image illustrates the redox reaction between copper metal and silver ions in a solution. On the left, a schematic diagram shows a beaker containing a solution of Ag^+ (aq) and NO_3^- (aq) with a copper rod (Cu(s)) inserted. A magnified view of the copper surface shows orange spheres representing copper atoms. A blue sphere represents a copper atom that has lost two electrons to become a Cu^{2+} ion. Two white spheres represent silver ions that have gained one electron each to become two silver atoms (Ag).

Two photographs on the right show the experimental setup. The left photo shows a clear solution with a copper rod. A blue arrow labeled "Transfert DIRECT" points to the right photo, which shows the same setup after the reaction, with a blue solution and a silver coating on the copper rod.

Un atome de Cu perd 2 e- pour donner un ion Cu^{2+}

2 ions Ag^+ gagnent chacun 1 e- pour donner 2 atomes Ag

2) Constitution d'une pile



1ère demi-pile

2ème demi-pile

Couple $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$

Couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$

$\text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$

$\text{Fe}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$
 $\text{Fe}^{3+}, \text{Cl}^-$

Jonction
électrolytique

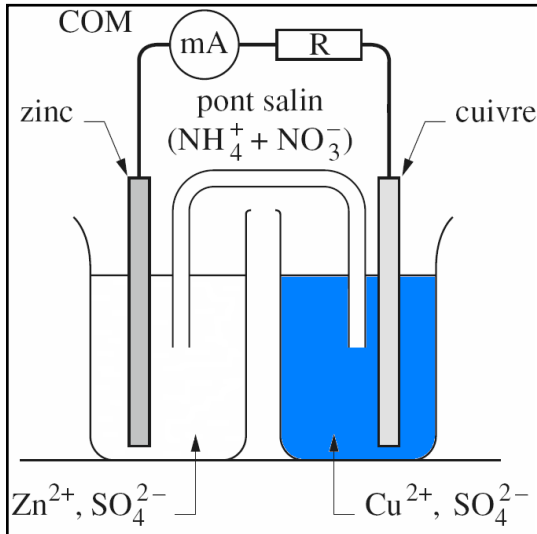
☛ Rôles de la JONCTION ELECTROLYTIQUE :

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.

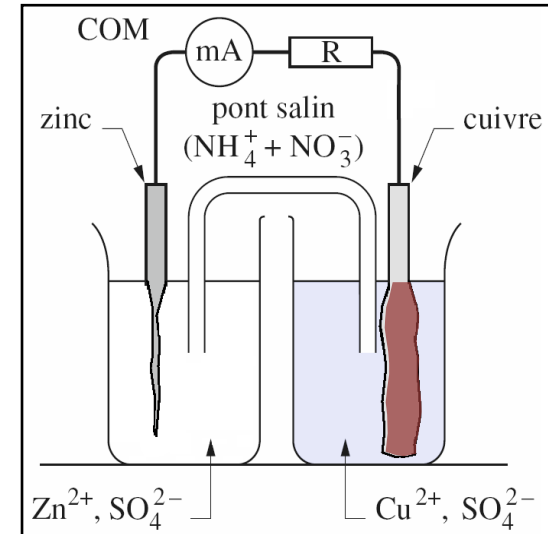
3) Principe de fonctionnement



Après quelques minutes ...



- *Décoloration* du compartiment droit ;
- La lame de *cuiivre 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 9 : 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 9** : 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 10** : 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 10** : Quelle est la réaction de pile de la pile Daniell ?



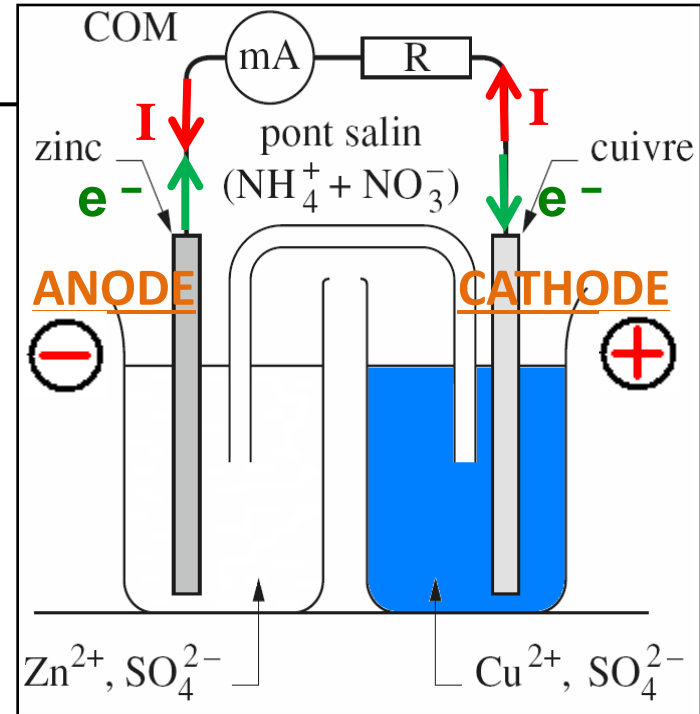
Déplacements à l'échelle microscopique

- ◆ **Les électrons** produits à **l'anode** sont acheminés vers **la cathode** via 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 -

- ◆ **écriture conventionnelle de la pile :**



♦ 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 -

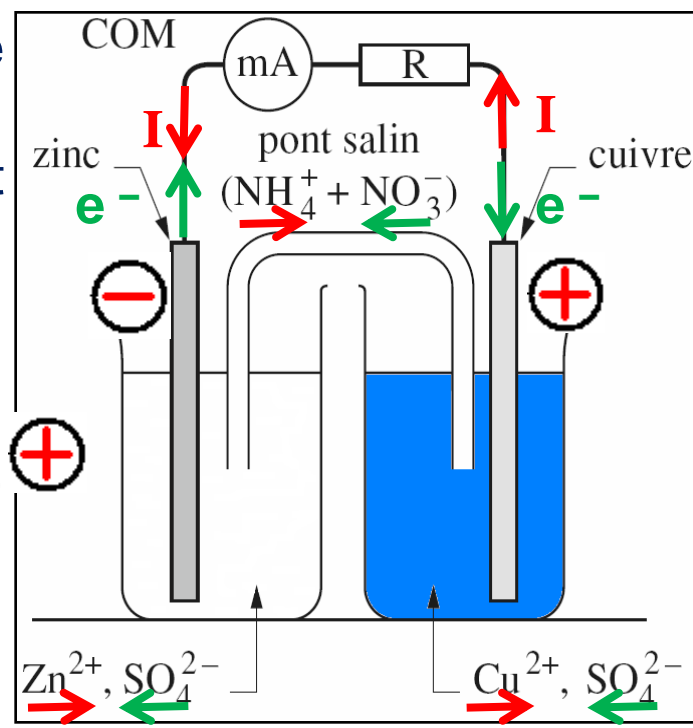
♦ Notation conventionnelle de la pile :



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 :

$$\Delta E = E_{(+)} - E_{(-)}$$

Potentiel de la borne \oplus (en V)

Potentiel de la borne \ominus (en V)

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 :

$$\Delta E = E_{(+)} - E_{(-)}$$

Potentiel de la borne \oplus (en V) Potentiel de la borne \ominus (en V)

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 (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 ;
 - # 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 ;

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

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

➤ **Application 11** : 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.

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

C A s

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

C C.mol⁻¹ mol

➤ Application 11 : 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

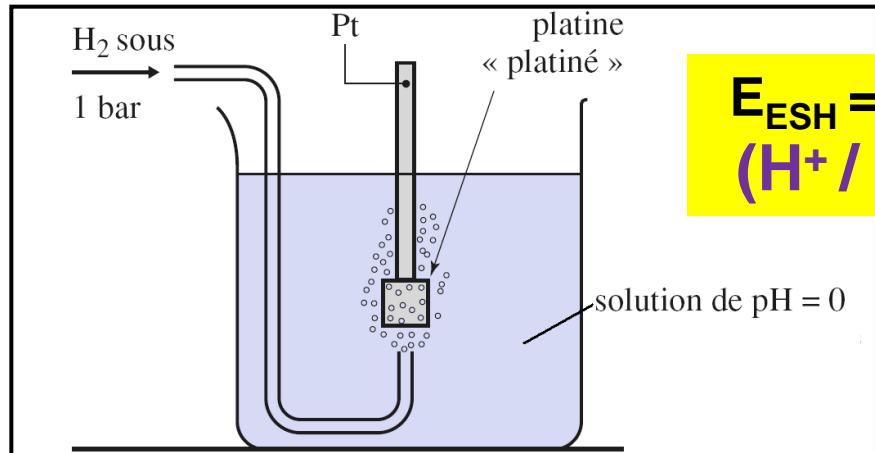
1) Définitions :

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

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

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.

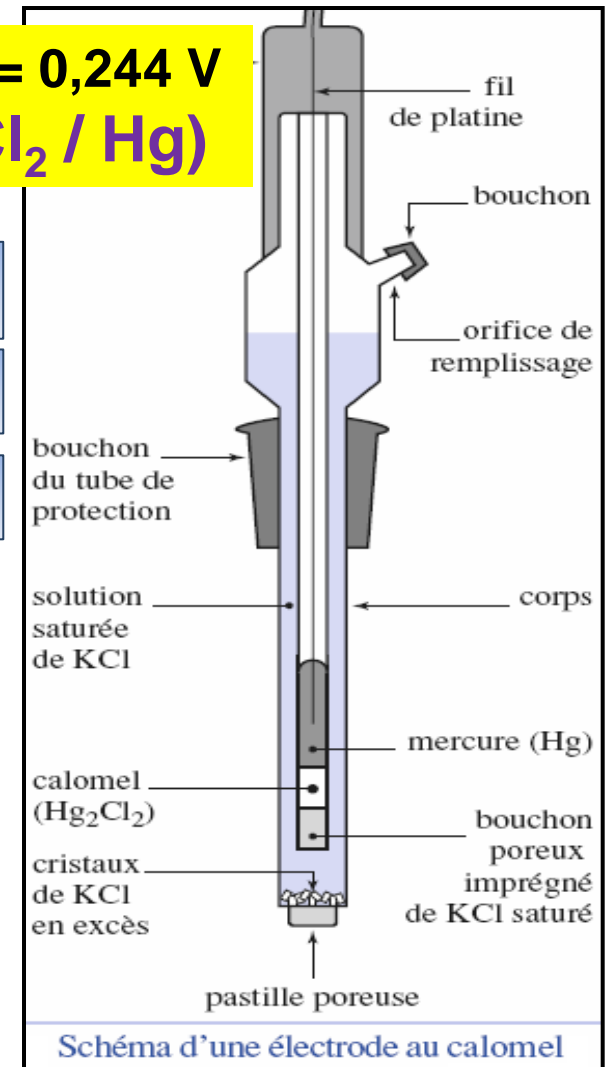


Schéma d'une électrode au calomel

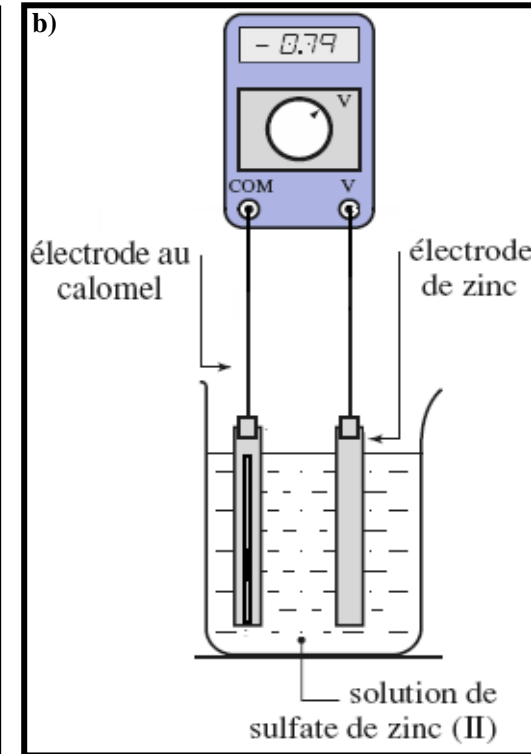
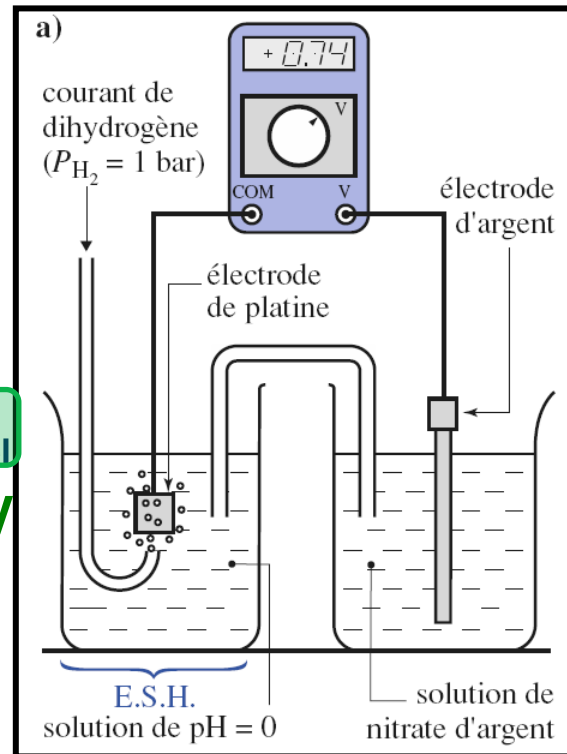
Application 12 : Déterminer le potentiel redox des couples Ag^+/Ag et Zn^{2+}/Zn à l'aide des résultats expérimentaux ci-dessous.

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,

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

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,

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

♦ 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 : $C = C^\circ$; $P = P^\circ$)

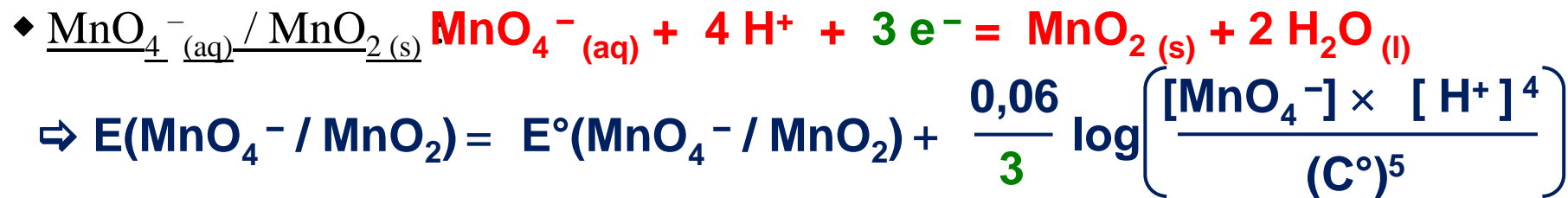
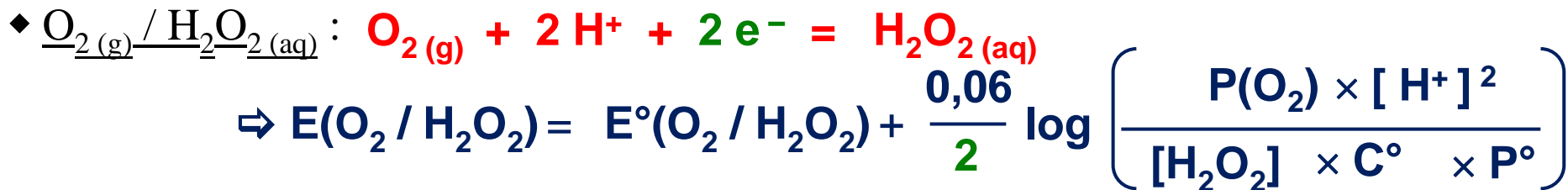
➤ Application 13 : Donner l'expression du potentiel redox des couples ci-dessous :



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



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



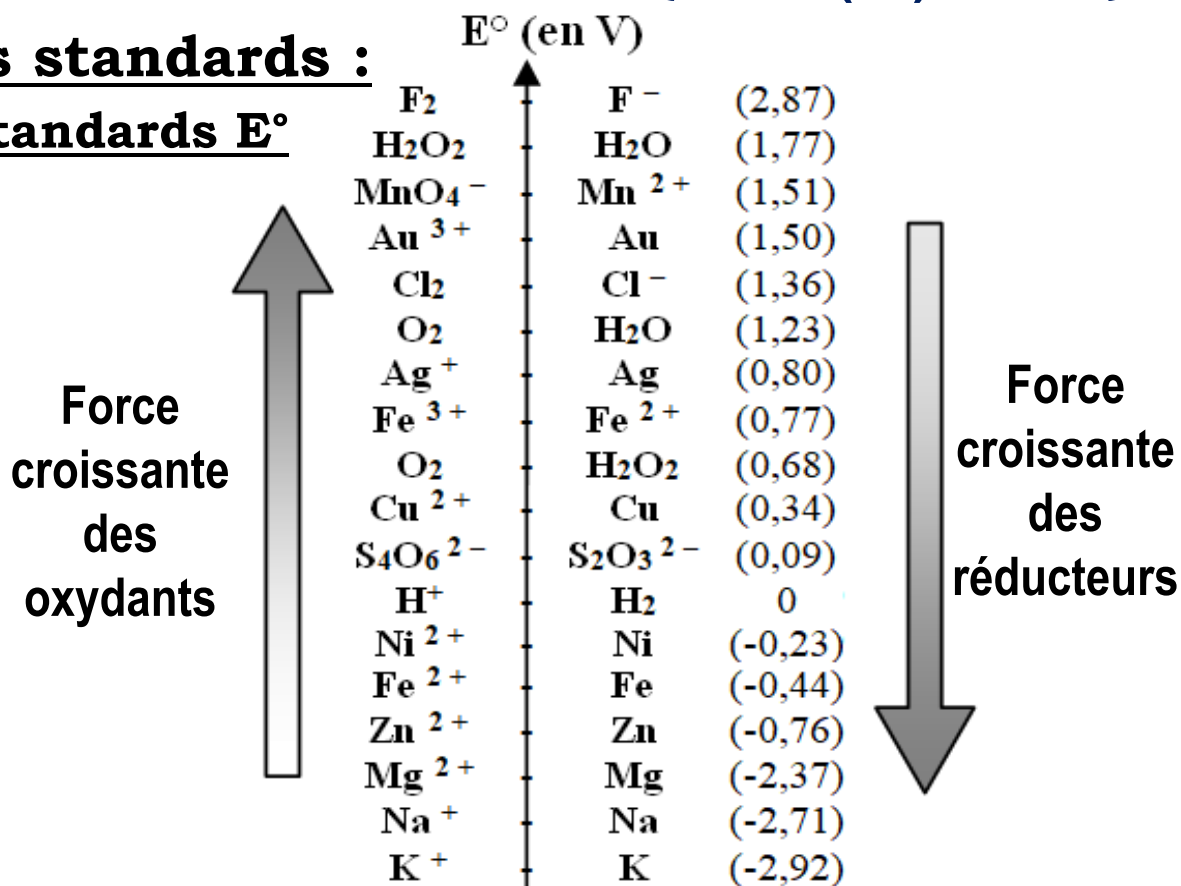
3) Les potentiels standards :

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** est **d'autant plus fort** que le **potentiel standard E°** du couple auquel il appartient **est grand**.

C'est le contraire pour les 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** est **d'autant plus fort** que le **potentiel standard E°** du couple auquel il appartient **est grand**.

C'est le contraire pour les réducteurs.

		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)
	$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	(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 oxydants (↑) / 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 $E^{\circ*}$

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 $E^{\circ*}$ qui tient
compte du pH

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

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

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

◆ Définition : 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 :

A 25 °C,

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

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

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

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

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

➤ **Application 14** : Le potentiel standard du couple redox ($\text{NAD}^+ / \text{NADH}$) 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.**



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

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

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

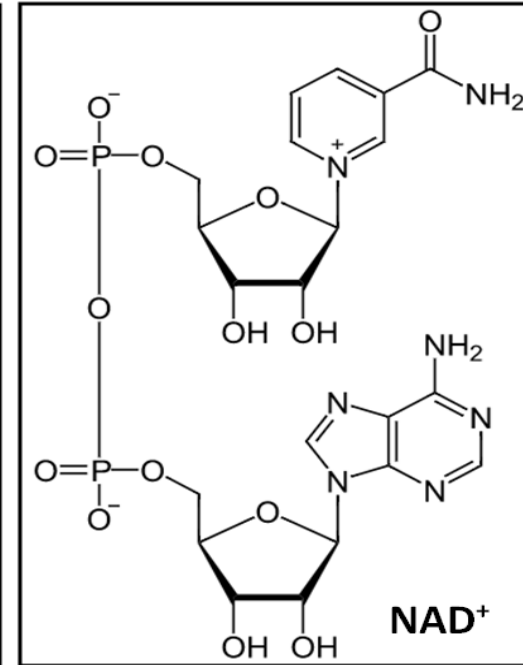
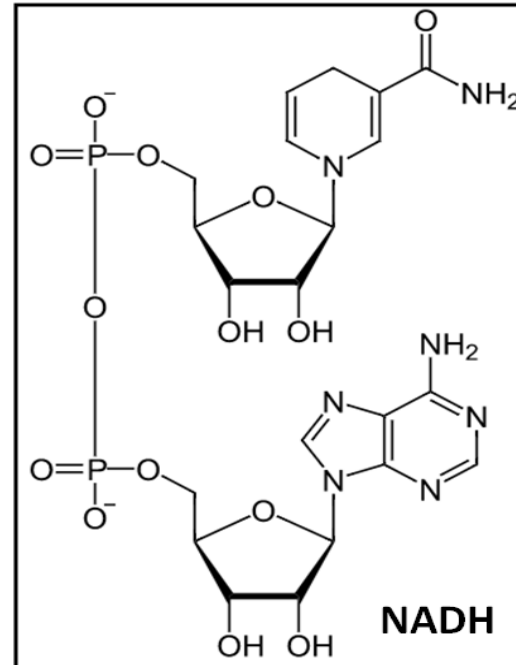
Application 14 : Le NADH permet aux cellules de produire de l'énergie via des réactions d'oxydo-réduction. Son oxydant conjuguée est le NAD^+ . Le potentiel standard du couple redox ($\text{NAD}^+ / \text{NADH}$) vaut $E^\circ = -0,32 \text{ V}$ à 25°C .

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



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

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



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

Quand $\text{pH} \nearrow$, $E^* \searrow$ donc l'oxydant est moins fort

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



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

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

Quand pH \nearrow , $E^{\circ*}$ \searrow 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 GRAND** (borne +)
- ♦ l'oxydation du couple dont le potentiel redox **E est le plus PETIT** (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 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 le CUIVRE comme borne positive et le ZINC comme borne négative.

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

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

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

☛ **Application 15** : Vérifier qu'une pile Daniell initialement constituée 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 **le CUIVRE comme borne positive et le ZINC comme borne négative**.

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

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

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

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

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

☛ **Application 16** : 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 +

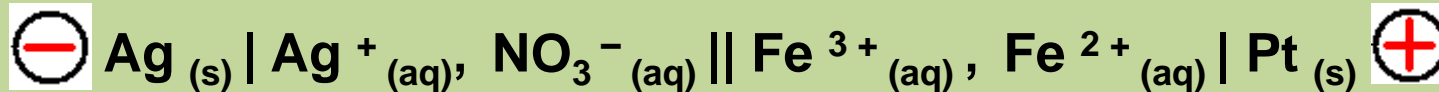
Il y aura donc oxydation de l'argent et réduction du fer



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

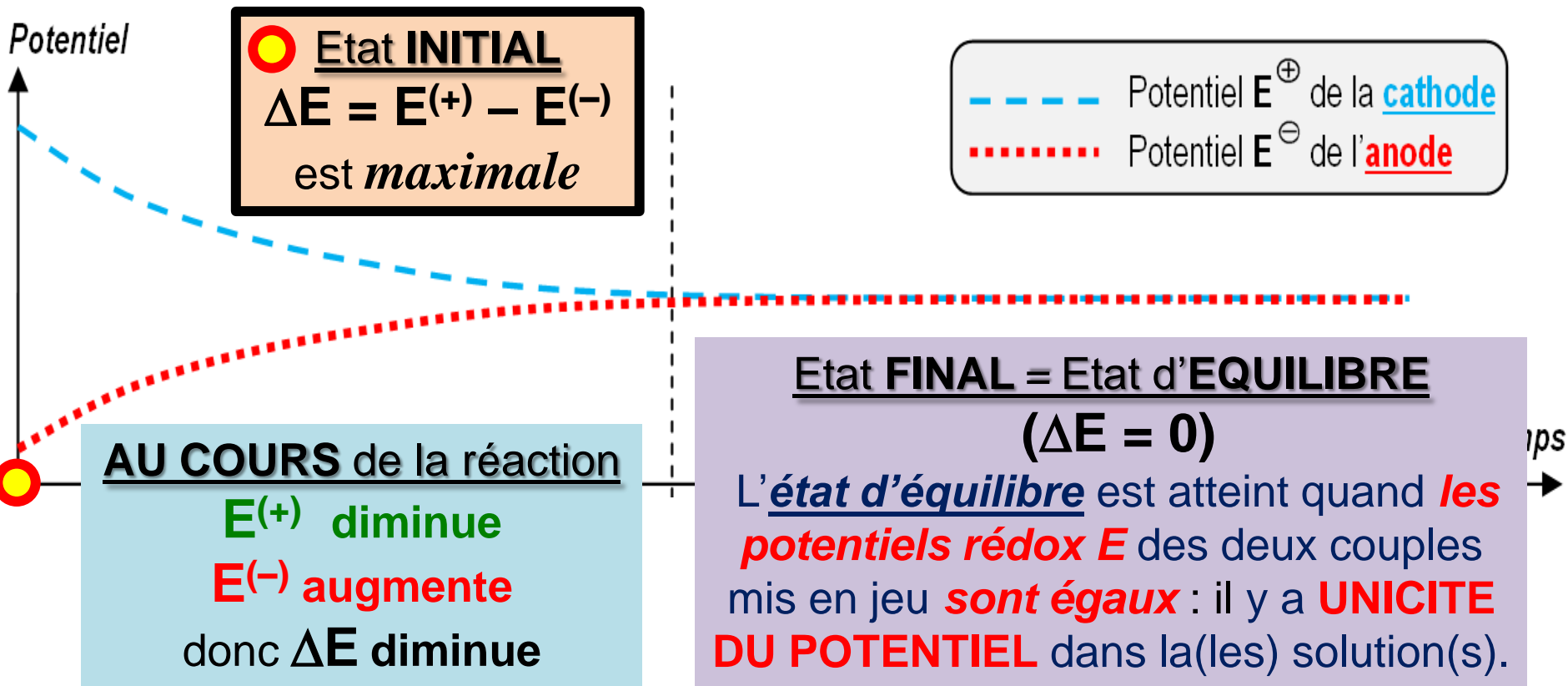
Etat FINAL = Etat d'EQUILIBRE

$(\Delta E = 0)$

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



➔ 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

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

A 25 °C,

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).

➔ 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 17 :

a) Exprimer puis calculer la constante d'équilibre de la réaction se produisant dans la pile Daniell : $Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$

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

Rappel



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

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

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

Application 17 :

a) Exprimer puis calculer la constante d'équilibre de la réaction se produisant dans la pile Daniell : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$

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

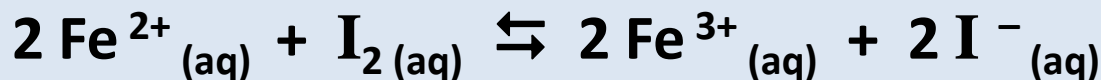
Rappel



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

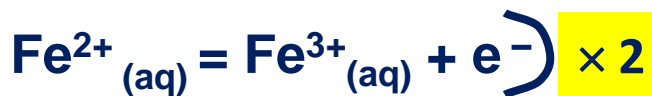
$$\text{A.N. } K^\circ = 10^{\frac{0,34 + 0,76}{0,03}} = 10^{36,7} \quad K^\circ > 10^3 \text{ (réaction totale)}$$

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



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

1/2 équations



Donc **n = 2 e⁻** échangés entre **Fe²⁺** et **I₂**

🔗 Application 17 :

a) Exprimer puis calculer la constante d'équilibre de la réaction se produisant dans la



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

Rappel

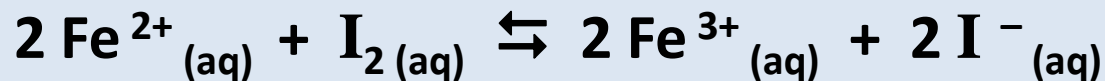


$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} \times [E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})]}$$

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

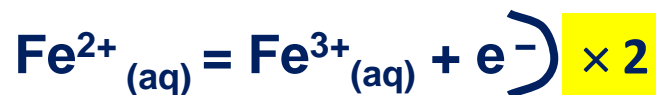
$K^\circ > 10^3$ (réaction totale)

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



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

½ équations



Donc $n = 2 e^-$ échangés
entre Fe^{2+} et I_2

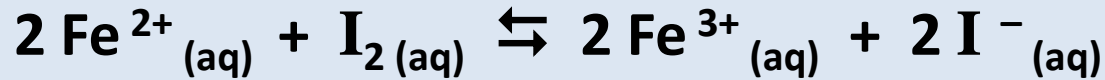
$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} \times [E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})]}$$

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

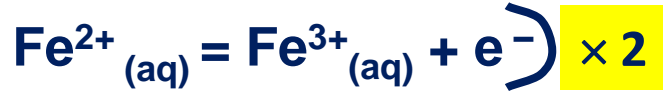
Soit $K^\circ < 10^{-3}$ (réaction très limitée)

Application 17 : Données : $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ (\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$

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



1/2 équations



Donc $n = 2 e^-$ échangés entre Fe^{2+} et I_2

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

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

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

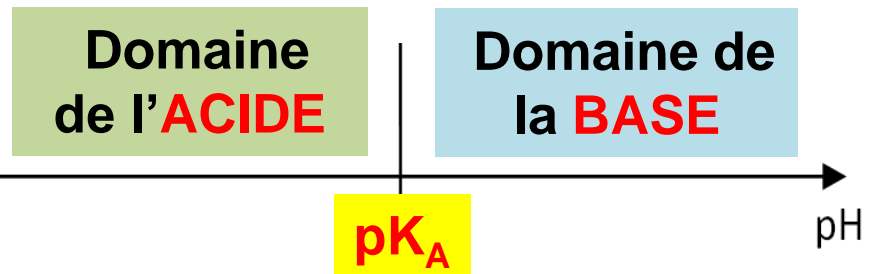


Quand $E^\circ(\text{réactif oxydant}) - E^\circ(\text{réactif réducteur}) > 0,30 \text{ V}$, on peut formuler l'hypothèse que la réaction est TOTALE.

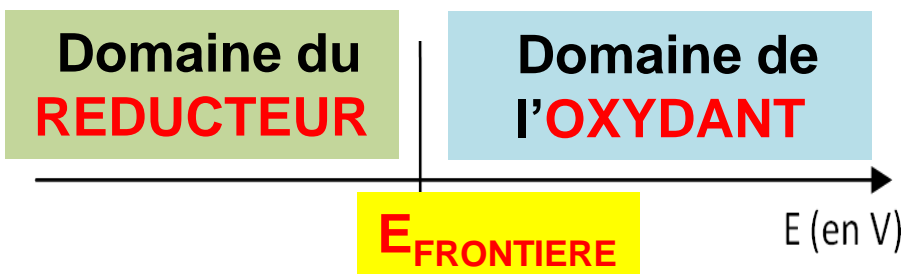
3) Diagrammes de prédominance/existence

a/ Construction des diagrammes

Pour un couple ACIDE/BASE



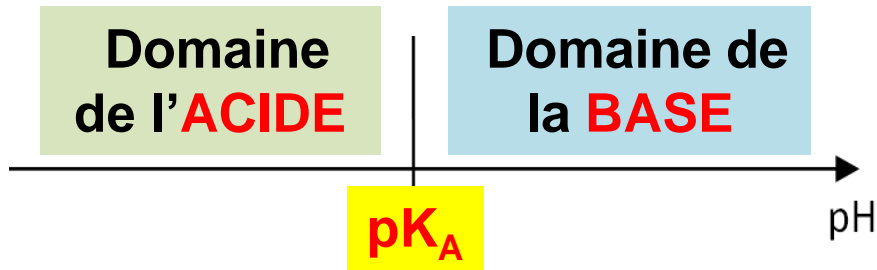
Pour un couple OXYDANT/REDUCTEUR



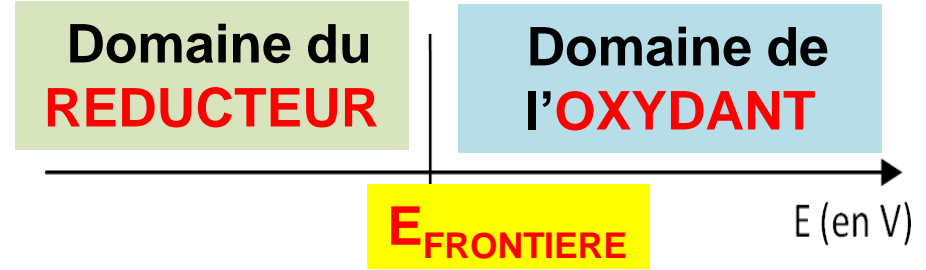
3) Diagrammes de prédominance/existence

a/ Construction des diagrammes

Pour un couple ACIDE/BASE



Pour un couple OXYDANT/REDUCTEUR



- 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 $E_{\text{front}} = 0,77 \text{ V}$

Domaine de **prédominance** de Fe^{2+}
 $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}]$

Domaine de **prédominance** de Fe^{3+}
 $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$

0,77 V

E (en V)

- 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.

Domaine de **prédominance** de Fe^{2+}
 $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}]$

Domaine de **prédominance** de Fe^{3+}
 $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$

0,77 V

E (en 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, $E_{\text{front}} = E_2^\circ + 0,03 \log \frac{C_T}{C^\circ} = -0,44 + 0,03 \log \frac{0,010}{1}$

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

Domaine d'**existence** de $\text{Fe}_{(\text{s})}$
 et $[\text{Fe}^{2+}] < C_T$

Domaine d'**absence** de $\text{Fe}_{(\text{s})}$
 et $[\text{Fe}^{2+}] > C_T$

-0,50 V

E (en V)

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

Domaine de **prédominance** de Fe^{2+}
 $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}]$

Domaine de **prédominance** de Fe^{3+}
 $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}]$

0,77 V

E (en V)

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

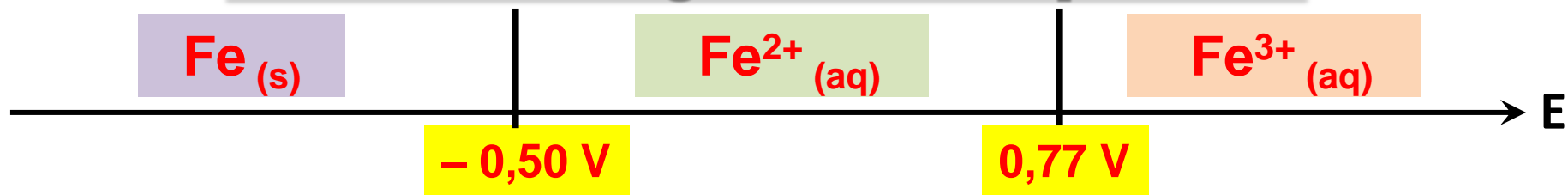
Domaine d'**existence** de $\text{Fe}_{(\text{s})}$
 et $[\text{Fe}^{2+}] < C_T$

Domaine d'**absence** de $\text{Fe}_{(\text{s})}$
 et $[\text{Fe}^{2+}] > C_T$

- 0,50 V

E (en V)

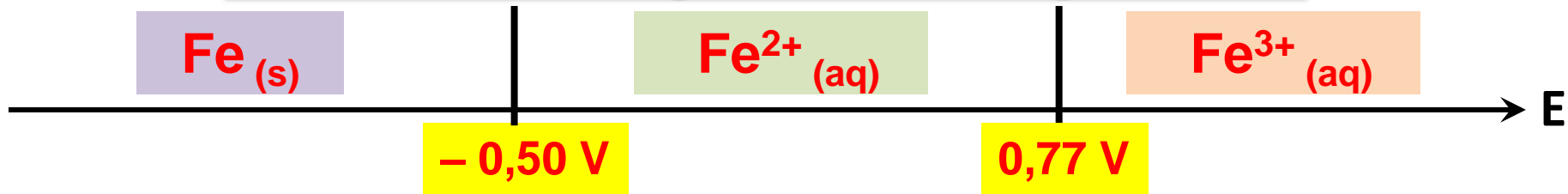
CONCLUSION : Diagramme des couples du fer



b/ Prédiction des réactions d'oxydo-réduction

Un oxydant et un réducteur sont **INCOMPATIBLES** si leurs **domaines de prédominance ou d'existence** sont **DISJOINTS** : dans ce cas, la réaction entre eux a une constante d'équilibre $K^\circ > 1$.

CONCLUSION : Diagramme des couples du fer



b/ Prédiction des réactions d'oxydo-réduction

Un oxydant et un réducteur sont **INCOMPATIBLES** si leurs **domaines de prédominance ou d'existence** sont **DISJOINTS** : dans ce cas, la réaction entre eux a une **constante d'équilibre $K^\circ > 1$** .

➤ Application 18 : On introduit de la poudre de fer $\text{Fe}_{(s)}$ dans une solution contenant des ions $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$. 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 :

