C3 – Réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse

Table des matières

I. Oxydants et réducteurs **2**
1. Transfert d'électrons et couple oxydant/réducteur . . . 2
2. Nombre d'oxydation . . . 2
3. Couple oxydant-réducteur, approche par le nombre d'oxydation . . . 3
4. Ajuster une réaction d'oxydoréduction . . . 4

II. Potentiel d'oxydoréduction **5**
1. Vocabulaire de la pile électrochimique . . . 5
2. Structure d'une pile : la pile Daniell . . . 5
3. Déplacement des porteurs de charge, sens du courant et force électromotrice . . . 6
4. Capacité d'une pile . . . 6
5. Potentiel d'électrode et relation de Nernst . . . 8
6. Électrode standard à hydrogène . . . 9
7. Échelle des potentiels standard . . . 9

III. Équilibres d'oxydoréduction **10**
1. Unicité du potentiel à l'équilibre . . . 10
2. Diagrammes de prédominance et d'existence . . . 10
3. Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction . . . 11

I. Oxydants et réducteurs

1. Transfert d'électrons et couple oxydant/réducteur

Un **oxydant** est une espèce chimique capable de **capter** un ou plusieurs électrons. Un **réducteur** est une espèce capable d'en **céder**.

Deux espèces reliées par un transfert d'électrons constituent un **couple oxydant/réducteur**, noté Ox/Red. Sa demi-équation électronique s'écrit, dans le sens de la réduction et sous sa forme la plus simple,

$$\boxed{\mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e}^- = \mathrm{Red}.}$$

L'oxydant se **réduit** en captant des électrons. En lisant la demi-équation dans le sens inverse, le réducteur s'**oxyde** en cédant des électrons.

Exemples :

Couple Ox/Red	Noms des formes	Couple Ox/Red	Noms des formes
Cu^{2+}/Cu	Ion cuivre(II) / cuivre	H^+/H_2	Ion hydrogène / dihydrogène
Zn^{2+}/Zn	Ion zinc / zinc	O_2/H_2O	Dioxygène / eau
MnO_4^-/Mn^{2+}	Ion permanganate / ion manganèse(II)	O_2/H_2O_2	Dioxygène / peroxyde d'hydrogène
I_2/I^-	Diiode / ion iodure	H_2O_2/H_2O	Peroxyde d'hydrogène / eau
$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	Ion tétrathionate / ion thiosulfate	ClO^-/Cl^-	Ion hypochlorite / ion chlorure

Une **réaction d'oxydoréduction** associe l'oxydation d'un réducteur à la réduction de l'oxydant d'un autre couple. Les électrons cédés par l'un sont captés par l'autre et se simplifient dans l'équation-bilan.

Exemples :

— Une lame de zinc plongée dans une solution contenant des ions cuivre(II) se couvre d'un dépôt de cuivre. Le zinc cède deux électrons à chaque ion cuivre(II) réduit :

$$\mathrm{Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}}.$$

— Lors d'un dosage iodométrique, les ions thiosulfate réduisent le diiode en ions iodure :

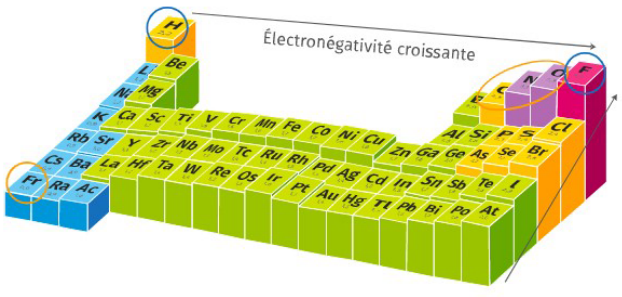
$$\mathrm{I_{2(aq)} + 2\,S_2O^{2-}_{3(aq)} \longrightarrow 2\,I^-_{(aq)} + S_4O^{2-}_{6(aq)}}.$$

2. Nombre d'oxydation

Le **nombre d'oxydation** (n.o.) traduit **l'état d'oxydation d'un élément au sein d'une molécule ou d'un ion**, c'est-à-dire le nombre d'électrons qu'il attire (ou se fait prendre) en fonction de son électronégativité et celle de ses voisins. On peut le voir comme une « charge fictive » portée par un atome au sein de la structure, on exprime habituellement ce nombre en chiffres romains.

Par convention, **les n.o. sont calculés en attribuant tous les électrons d'une liaison à l'atome le plus électronégatif**. Pour une liaison entre deux atomes identiques, chaque doublet liant est partagé également. En conséquence, **la somme des n.o. est égale à la charge de l'espèce exprimée en unités de charge élémentaire**. En notant $z\,e$ la charge de l'espèce et en sommant sur chacun de ses atomes X_i, on obtient

$$\boxed{\sum_i \mathrm{n.o.(X_i)} = z.}$$



Électronégativité des éléments chimiques.

Exemples :

— Dans l'eau, l'oxygène, plus électronégatif que l'hydrogène, se voit attribuer les deux doublets des liaisons O–H. Avec ses deux doublets non liants, on lui attribue donc huit électrons de valence, contre six pour l'atome isolé. Chaque atome d'hydrogène se voit attribuer zéro électron, contre un pour l'atome isolé. Ainsi :

$$\text{n.o.}(\text{O}) = 6 - 8 = -\text{II} \qquad \text{et} \qquad \text{n.o.}(\text{H}) = 1 - 0 = +\text{I}.$$

La molécule d'eau H_2O étant neutre, la somme des nombres d'oxydation de ses trois atomes est égale à zéro :

$$2\,\text{n.o.}(\text{H}) + \text{n.o.}(\text{O}) = 2 \times (+1) + (-2) = 0.$$

— Dans l'ion chlorure Cl^-, le chlore est le seul atome. Son nombre d'oxydation est donc égal à la charge de l'ion exprimée en unités de charge élémentaire :

$$\text{n.o.}(\text{Cl}) = -\text{I}.$$

— Dans l'ion permanganate MnO_4^-, chaque atome d'oxygène a pour nombre d'oxydation $-$II. L'ion portant une charge $-e$, la somme des nombres d'oxydation de ses cinq atomes est égale à -1 :

$$\text{n.o.}(\text{Mn}) + 4\,\text{n.o.}(\text{O}) = -1 \quad \Longrightarrow \quad \text{n.o.}(\text{Mn}) + 4 \times (-2) = -1 \quad \Longrightarrow \quad \text{n.o.}(\text{Mn}) = +\text{VII}.$$

Application n°1 : Nombres d'oxydation du manganèse

Énoncé :
Calculer le nombre d'oxydation du manganèse dans Mn, Mn^{2+}, $Mn(OH)_2$ et MnO_2.

Correction :

Espèce	Bilan	n.o. du manganèse
Mn	Corps simple	0
Mn^{2+}	Ion monoatomique	+II
$Mn(OH)_2$	$x + 2(-2+1) = 0$	+II
MnO_2	$x + 2(-2) = 0$	+IV

3. Couple oxydant-réducteur, approche par le nombre d'oxydation

Deux espèces dans lesquelles un même élément chimique, parfois appelé élément principal, se trouve à deux n.o. différents forment un couple oxydant-réducteur.

— L'espèce où le n.o. est le plus élevé est appelée l'oxydant.

— L'espèce où le n.o. est le plus faible est appelée le réducteur.

La valeur absolue de la variation du n.o. donne le nombre d'électrons échangés par atome de l'élément considéré entre la forme oxydée et la forme réduite.

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

Application n°2 : Identifier les couples du manganèse

Énoncé :
Parmi MnO_4^-/MnO_2, $Mn(OH)_2/Mn^{2+}$ et MnO_2/Mn^{2+}, identifier les couples rédox. Quelle espèce est un ampholyte ?

Correction :
Les passages +VII $\rightarrow$ +IV puis +IV $\rightarrow$ +II correspondent à des réductions. Les couples sont donc

MnO_4^-/MnO_2 et MnO_2/Mn^{2+}. Le manganèse reste au n.o. +II entre $Mn(OH)_2$ et Mn^{2+}.
$\boxed{MnO_2}$ est le réducteur du premier couple et l'oxydant du second.

4. Ajuster une réaction d'oxydoréduction

Il s'agit d'ajuster les demi-équations associées à chaque couple, puis de les combiner en égalisant le transfert d'électrons. Pour ajuster les demi-équations, il existe deux méthodes à connaître.

Méthode 1. Utiliser la conservation des éléments et de la charge

1. Écrire l'oxydant à gauche et le réducteur à droite. Ajuster les éléments autres que H et O.

2. En milieu acide (dans la majorité de cas), équilibrer O avec H_2O, puis H avec H^+.

3. Équilibrer la charge avec des électrons. Dans le sens de la réduction, ils figurent à gauche.

4. En milieu basique, ajouter autant de HO^- de chaque côté qu'il y a de H^+. Remplacer $H^+ + HO^-$ par H_2O et simplifier les molécules d'eau.

Méthode 2. Utiliser la variation du nombre d'oxydation

1. Ajuster l'élément qui change de n.o.

2. Déterminer la variation de son n.o. entre la forme oxydée et la forme réduite, multiplier la valeur absolue de cette variation par le nombre d'atomes concernés pour obtenir le nombre d'électrons échangés.

3. Équilibrer les charges avec H^+ en milieu acide ou HO^- en milieu basique. Compléter avec H_2O.

Une fois que l'on a ajusté les demi-équations associées à chaque couple, on peut écrire l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction par combinaison linéaire des deux demi-équations d'oxydoréduction.

Application n°3 : Des demi-équations d'un couple à l'équation-bilan d'oxydoréduction

Énoncé :

1. Écrire en milieu acide les demi-équations des couples H^+/H_2, O_2/H_2O, O_2/H_2O_2 et MnO_4^-/Mn^{2+}.

2. En déduire les bilans des réactions entre O_2 et H_2, puis entre H_2O_2 et MnO_4^-.

Correction :

1. Dans le sens de la réduction :

$$2\,H^+ + 2\,e^- = H_2, \qquad O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- = 2\,H_2O,$$
$$O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = H_2O_2, \quad MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- = Mn^{2+} + 4\,H_2O.$$

2. Deux molécules de dihydrogène cèdent les quatre électrons captés par une molécule de dioxygène :

$$\boxed{2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O.}$$

Pour le second bilan, cinq molécules de H_2O_2 cèdent dix électrons à deux ions permanganate. Après simplification des ions H^+ :

$$\boxed{2\,MnO_4^- + 5\,H_2O_2 + 6\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,O_2 + 8\,H_2O.}$$

II. Potentiel d'oxydoréduction

1. Vocabulaire de la pile électrochimique

On appelle **demi-pile** un système physico-chimique pouvant être le siège d'une **demi-réaction d'oxydoréduction**.

Une demi-pile peut être constituée de l'une des deux façons suivantes :

— Un conducteur métallique actif est en contact avec une solution contenant des ions de ce métal.
Exemple : une lame de cuivre plongée dans une solution contenant des ions Cu^{2+}.

— Un conducteur métallique inerte est en contact avec une solution contenant les deux formes d'un couple rédox.
Exemple : un fil de platine plongé dans une solution contenant des ions Fe^{3+} *et* Fe^{2+}.

Le conducteur métallique de la demi-pile est appelé **électrode**. Son nom dépend de la demi-réaction qui s'y déroule :

— La **cathode** est l'électrode où se produit la **réduction**.

— L'**anode** est l'électrode où se produit l'**oxydation**.

2. Structure d'une pile : la pile Daniell

La pile Daniell met en jeu les couples Zn^{2+}/Zn *et* Cu^{2+}/Cu. *Elle n'est plus utilisée pour stocker de l'énergie électrique, mais sa simplicité en fait un bon exemple pour comprendre le fonctionnement d'une pile.*

Les ions $Cu^{2+}_{(aq)}$ oxydent spontanément le zinc métallique $Zn_{(s)}$ selon la réaction (cf. section III Équilibre d'oxydo-réduction)

$$Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \longrightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}.$$

Si l'on plonge une lame de zinc dans une solution contenant des ions $Cu^{2+}_{(aq)}$, les électrons sont échangés directement à la surface du zinc. **Le principe d'une pile consiste à séparer les deux réactifs pour que les électrons circulent d'une électrode à l'autre par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur.**

Une **pile** est constituée de **deux demi-piles**, qui contiennent chacune l'oxydant et le réducteur d'un même couple. Les deux demi-piles sont reliées de deux façons :

— Le **circuit électrique extérieur** permet la circulation des électrons entre les électrodes.

— Le **pont salin** assure l'électroneutralité des solutions grâce à la migration d'ions inertes.

À l'**électrode de zinc**, le zinc métallique cède des électrons. Cette électrode est le siège d'une **oxydation** : c'est l'**anode**.

$$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-.$$

À l'**électrode de cuivre**, les ions cuivre captent des électrons. Cette électrode est le siège d'une **réduction** : c'est la **cathode**.

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \longrightarrow Cu_{(s)}.$$

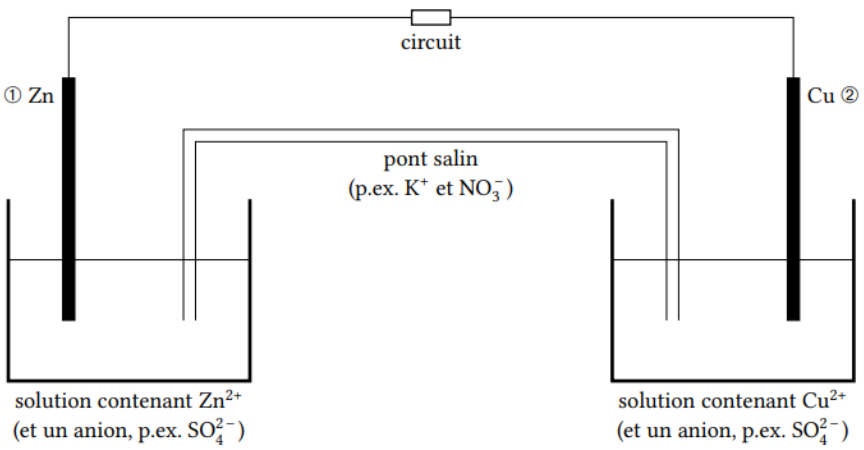


Schéma de la pile Daniell.

	Électrode de zinc	**Électrode de cuivre**
Demi-réaction	$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-$	$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$
Nom de l'électrode	**Anode** (oxydation)	**Cathode** (réduction)
Polarité de la pile	Borne négative	Borne positive
Évolution en décharge	La lame perd de la masse.	La lame gagne de la masse.

3. Déplacement des porteurs de charge, sens du courant et force électromotrice

Dans le circuit électrique extérieur, les porteurs de charge sont les **électrons**. Ils se déplacent **de l'anode vers la cathode** : ils sont libérés par l'oxydation à l'anode et consommés par la réduction à la cathode. Le courant conventionnel circule donc en sens inverse, **de la cathode vers l'anode**.

Dans le **pont salin**, les porteurs de charge sont les **ions**. Dans la pile Daniell, les anions migrent vers la demi-pile de zinc, où se forment les ions Zn^{2+}, tandis que les cations migrent vers la demi-pile de cuivre, où sont consommés les ions Cu^{2+}. Ces déplacements maintiennent l'électroneutralité des deux solutions.

Lorsque la pile débite dans une résistance, le courant traverse celle-ci de la cathode vers l'anode. La cathode est donc au potentiel le plus élevé : elle constitue le **pôle positif** de la pile et l'anode son **pôle négatif**. On a ainsi

$$V_{\text{cathode}} > V_{\text{anode}} \qquad \Longleftrightarrow \qquad \boxed{U_{\text{pile}} = V_{\text{cathode}} - V_{\text{anode}} > 0}.$$

La **tension à vide**, ou **force électromotrice**, est notée $\mathcal{E}$. C'est la tension aux bornes de la pile lorsque le circuit est ouvert. La pile ne débite alors aucun courant ($i = 0$) :

$$\boxed{\mathcal{E} = U_{\text{pile}}(i=0) = V_{\text{cathode}}(i=0) - V_{\text{anode}}(i=0)}.$$

4. Capacité d'une pile

La **constante de Faraday**, notée F, est la valeur absolue de la charge électrique portée par une mole d'électrons :

$$F = N_A\, e \simeq 96\,500\,\text{C}\,\text{mol}^{-1}.$$

On appelle **capacité d'une pile**, notée Q, la charge électrique totale qu'elle peut fournir au circuit extérieur au cours de sa décharge. Elle s'exprime en coulombs (C).

Si la réaction échange n électrons par avancement unitaire, un avancement final ξ_f correspond au transfert de $n\xi_f$ moles d'électrons. La capacité de la pile vaut donc :

$$\boxed{Q = n\,\xi_f\,F.}$$

Lorsque la pile débite un courant d'intensité constante i, la charge transférée pendant une durée Δt vaut $q = i\,\Delta t$. Pour une décharge complète de durée Δt, on obtient :

$$\boxed{Q = i\,\Delta t = n\,\xi_f\,F.}$$

Application n°4 : Capacité d'une pile Daniell

Énoncé :
Une pile Daniell est constituée d'une lame de zinc plongée dans une solution contenant des ions Zn^{2+} et d'une lame de cuivre plongée dans une solution contenant des ions Cu^{2+}.
Chaque solution a un volume $V = 50\,\text{mL}$ et une concentration initiale en ions métalliques $C = 0{,}10\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$.
Le zinc métallique est en excès. On suppose la réaction totale et les volumes des solutions constants.

1. Rappeler l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile. Identifier le réactif limitant.

2. Dresser le tableau d'avancement de la réaction.

3. En déduire la capacité Q de la pile.

4. La pile se décharge entièrement en $\Delta t = 2\,\text{h}$. Calculer l'intensité i du courant débité, supposée constante.

5. On recommence l'expérience avec une pile de même composition initiale, qui débite un courant de même intensité. Déterminer les concentrations en ions métalliques après 10 min et préciser l'évolution de chaque électrode.

Correction :

1. Réaction de fonctionnement et réactif limitant. Le zinc métallique cède deux électrons, qui sont captés par un ion cuivre. L'équation de la réaction est :

$$\mathrm{Zn_{(s)}} + \mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}} \longrightarrow \mathrm{Zn^{2+}_{(aq)}} + \mathrm{Cu_{(s)}}.$$

Le zinc métallique étant en excès, **les ions** $\mathrm{Cu^{2+}}$ **constituent le réactif limitant**.

2. Tableau d'avancement. On note n^0_{Zn} et n^0_{Cu} les quantités de matière initiales des deux métaux. Les quantités du tableau sont exprimées en moles.

	$\mathrm{Zn_{(s)}}$	$\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}}$	$\mathrm{Zn^{2+}_{(aq)}}$	$\mathrm{Cu_{(s)}}$
État initial	n^0_{Zn}	CV	CV	n^0_{Cu}
État quelconque	$n^0_{\mathrm{Zn}} - \xi$	$CV - \xi$	$CV + \xi$	$n^0_{\mathrm{Cu}} + \xi$
État final	$n^0_{\mathrm{Zn}} - \xi_{\mathrm{f}}$	0	$CV + \xi_{\mathrm{f}}$	$n^0_{\mathrm{Cu}} + \xi_{\mathrm{f}}$

3. Capacité de la pile. À la fin de la décharge, les ions cuivre sont entièrement consommés. La condition $CV - \xi_{\mathrm{f}} = 0$ donne :

$$\xi_{\mathrm{f}} = CV = 0{,}10 \times 50 \times 10^{-3} = 5{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}.$$

Deux moles d'électrons sont transférées par mole de zinc consommée. On en déduit :

$$\boxed{Q = 2\,\xi_{\mathrm{f}}\,F = 2 \times 5{,}0 \times 10^{-3} \times 96\,500 = 965\,\mathrm{C}.}$$

4. Intensité du courant débité. La pile fournit toute sa capacité en deux heures, soit 7 200 s :

$$\boxed{i = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{965}{7\,200}\,\mathrm{A} \simeq 134\,\mathrm{mA}.}$$

5. Composition après dix minutes. Pendant $t = 10\,\mathrm{min} = 600\,\mathrm{s}$, la charge transférée vaut $q(t) = i\,t$. La relation $q(t) = 2\,\xi(t)\,F$ donne :

$$\xi(t) = \frac{i\,t}{2F} \simeq \frac{0{,}134 \times 600}{2 \times 96\,500}\,\mathrm{mol} \simeq 4{,}17 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol}.$$

La pile est encore en fonctionnement. On utilise donc la ligne « État quelconque » du tableau pour calculer les concentrations :

$$\boxed{[\mathrm{Cu^{2+}}](t) = \frac{CV - \xi(t)}{V} \simeq 0{,}092\,\mathrm{mol\,L^{-1}}} \qquad \boxed{[\mathrm{Zn^{2+}}](t) = \frac{CV + \xi(t)}{V} \simeq 0{,}108\,\mathrm{mol\,L^{-1}}.}$$

À l'anode, la lame de zinc a perdu $4{,}17 \times 10^{-4}$ mol de zinc métallique. À la cathode, la même quantité de cuivre métallique s'est déposée sur la lame de cuivre.

5. Potentiel d'électrode et relation de Nernst

Le **potentiel d'électrode** d'une demi-pile associée au couple Ox/Red est noté $E_{\text{Ox/Red}}$. Il est mesuré par rapport à l'**électrode standard à hydrogène**, dont le potentiel est fixé par convention à $E_{\text{réf}} = 0\,\text{V}$.

Équation de Nernst

Pour un couple rédox dont la demi-équation s'écrit dans le sens de la réduction,

$$\delta\,\text{Ox} + n\,\text{e}^- = \beta\,\text{Red},$$

Le potentiel d'électrode est donné par :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} - \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a_{\text{Red}}^\beta}{a_{\text{Ox}}^\delta}\right).$$

— a_{Ox} et a_{Red} sont les activités de l'oxydant et du réducteur. Elles sont sans dimension.

— n est le nombre d'électrons échangés dans la demi-équation.

— R est la constante des gaz parfaits : $R \simeq 8{,}31\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$.

— T est la température absolue, exprimée en kelvins.

— $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$ est le **potentiel standard** du couple, exprimé en volts. Sa valeur à la température considérée est donnée dans les tables thermodynamiques.

— F est la **constante de Faraday**. Elle correspond à la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons. En notant e la charge élémentaire et N_A la constante d'Avogadro, on obtient :

$$F = e\,N_\text{A} \simeq (1{,}602\times10^{-19})(6{,}022\times10^{23}) \simeq 9{,}65\times10^4\,\text{C mol}^{-1}.$$

Lorsque d'autres espèces que l'oxydant et le réducteur interviennent dans la demi-équation, leurs activités figurent également dans le quotient de réaction Q_r. Pour une demi-équation écrite dans le **sens de la réduction**,

$$\delta\,\text{Ox} + \sum_i \nu_i A_i + n\,\text{e}^- = \beta\,\text{Red} + \sum_j \nu_j B_j,$$

l'équation de Nernst s'écrit

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} - \frac{RT}{nF}\ln Q_\text{r}, \qquad Q_\text{r} = \frac{a_{\text{Red}}^\beta \prod_j a_{B_j}^{\nu_j}}{a_{\text{Ox}}^\delta \prod_i a_{A_i}^{\nu_i}}.$$

Les électrons ne figurent pas dans l'expression de Q_r.

Équation de Nernst à 25 °C

À 25 °C, on a $\dfrac{RT}{F}\ln 10 \simeq 0{,}0592\,\text{V}$. En utilisant le logarithme décimal et en arrondissant ce coefficient à 0,06 V, on obtient :

$$E_{\text{Ox/Red}} \simeq E^\circ_{\text{Ox/Red}} - \frac{0{,}06\,\text{V}}{n}\log_{10} Q_\text{r}.$$

Retour sur la pile Daniell

— À circuit ouvert, lorsque chaque électrode est à l'équilibre avec sa solution, la **tension à vide** de la pile Daniell est égale à la différence des potentiels de Nernst des deux couples :

$$\mathcal{E}_{\text{Daniell}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}.$$

— La relation de Nernst donne le **potentiel d'équilibre** de chaque électrode. Lorsque la pile débite un courant, les potentiels des électrodes peuvent s'écarter de leurs valeurs d'équilibre.

Application n°5 : Appliquer la relation de Nernst

Énoncé :
À 25 °C, exprimer le potentiel des couples Mn^{2+}/Mn, MnO_4^-/Mn^{2+} et H_2O_2/H_2O. Pour les deux derniers couples, écrire les demi-équations en milieu acide.

Correction :
On note $k = (RT/F)\ln 10 \simeq 0{,}0592\,V$ et, dans chaque ligne, E° désigne le potentiel standard du couple considéré.

$$Mn^{2+} + 2\,e^- = Mn_{(s)} \qquad E = E^\circ + \frac{k}{2}\log_{10} a_{Mn^{2+}},$$

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- = Mn^{2+} + 4\,H_2O \qquad E = E^\circ + \frac{k}{5}\log_{10}\frac{a_{MnO_4^-}\,a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}},$$

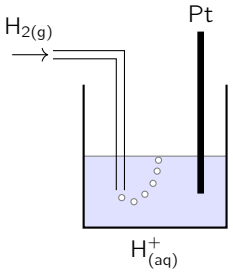
$$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = 2\,H_2O \qquad E = E^\circ + \frac{k}{2}\log_{10}\left(a_{H_2O_2}\,a_{H^+}^2\right).$$

La puissance de a_{H^+} est le coefficient de H^+ dans la demi-équation.

6. Électrode standard à hydrogène

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

$$2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = H_{2(g)}.$$



— Le dihydrogène H_2, assimilé à un gaz parfait, est à la pression standard $p^\circ = 1\,bar$.

— L'activité des ions H^+ est égale à 1. Dans le modèle de la solution idéale, cela correspond à $[H^+] = C^\circ = 1\,mol\,L^{-1}$.

— Une lame de **platine**, chimiquement inerte, assure le contact électrique avec le couple H^+/H_2.

Par convention, le potentiel de l'électrode standard à hydrogène est **nul à toute température** :

$$\boxed{E_{ESH} = E_{réf} = 0\,V}.$$

7. Échelle des potentiels standard

L'échelle des potentiels standard consiste à placer les couples sur un axe par potentiel standard croissant.

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

Oxydants	E° (V)	**Réducteurs**
F_2	2,87	F^-
MnO_4^-	1,51	Mn^{2+}
$O_{2(g)}$	1,23	H_2O
Ag^+	0,80	$Ag_{(s)}$
Fe^{3+}	0,77	Fe^{2+}
Cu^{2+}	0,34	$Cu_{(s)}$
H^+	0,00	$H_{2(g)}$
Fe^{2+}	−0,44	$Fe_{(s)}$
Zn^{2+}	−0,76	$Zn_{(s)}$
Na^+	−2,71	$Na_{(s)}$

III. Équilibres d'oxydoréduction

1. Unicité du potentiel à l'équilibre

Lorsque plusieurs couples sont en équilibre chimique dans un même milieu, la thermodynamique impose que leurs potentiels de Nernst sont égaux, pour les couples dont les deux formes sont présentes :

$$\boxed{E_{\mathrm{Ox_1/Red_1}} = E_{\mathrm{Ox_2/Red_2}} = E_{\text{éq}}.}$$

Si les potentiels initiaux diffèrent, l'oxydant du couple de potentiel le plus élevé peut capter des électrons du réducteur du couple de potentiel le plus faible. Ce critère thermodynamique indique le sens d'évolution. La vitesse dépend de la cinétique.

2. Diagrammes de prédominance et d'existence

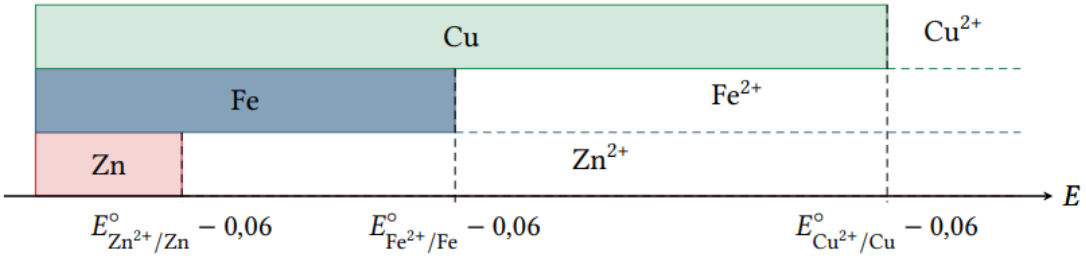
Un diagramme de **prédominance** ou **d'existence** (on parle d'existence pour un composé solide) oxydant-réducteur indique, en fonction du potentiel pris par le système, la forme oxydo-réductrice majoritaire.

Comme pour les réactions acido-basiques, ce diagramme permet de déterminer les espèces **compatibles** et **incompatibles** pour prévoir les réactions spontanées.

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

Application n°6 : Exploiter des diagrammes de prédominance et d'existence

Énoncé :
Les diagrammes de prédominance et d'existence du cuivre, du fer et du zinc sont tracés pour une concentration de tracé $C_t = 10^{-2}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$.



1. À l'aide des diagrammes, discuter la compatibilité de chacun des métaux $\mathrm{Cu_{(s)}}$, $\mathrm{Fe_{(s)}}$ et $\mathrm{Zn_{(s)}}$ avec chacun des ions $\mathrm{Cu^{2+}}$, $\mathrm{Fe^{2+}}$ et $\mathrm{Zn^{2+}}$.
2. On met les trois métaux en contact avec une solution contenant les trois ions à la concentration C_t. Déterminer la réaction prépondérante.

Correction :

1. Un métal et un ion sont **compatibles** si leurs domaines ont au moins un potentiel en commun. Pour un métal et son propre ion, la coexistence est possible au potentiel de frontière.
   - $\mathrm{Cu^{2+}}$ oxyde $\mathrm{Fe_{(s)}}$ et $\mathrm{Zn_{(s)}}$. Il est compatible avec $\mathrm{Cu_{(s)}}$.
   - $\mathrm{Fe^{2+}}$ oxyde $\mathrm{Zn_{(s)}}$. Il est compatible avec $\mathrm{Fe_{(s)}}$ et $\mathrm{Cu_{(s)}}$.
   - $\mathrm{Zn^{2+}}$ est compatible avec les trois métaux.
2. Le couple $\mathrm{Cu^{2+}/Cu}$ a le potentiel de frontière le plus élevé. $\mathrm{Cu^{2+}}$ est donc l'oxydant le plus fort présent. Le couple $\mathrm{Zn^{2+}/Zn}$ a le potentiel de frontière le plus bas. $\mathrm{Zn_{(s)}}$ est donc le réducteur le plus fort présent.

La réaction prépondérante s'écrit

$$\boxed{Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \longrightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}.}$$

3. Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

Pour déterminer **la constante d'équilibre** d'une réaction d'oxydoréduction :

— On écrit la relation de Nernst pour chacun des deux couples en considérant **le même nombre d'électrons échangés**.

— On traduit l'unicité du potentiel à l'équilibre par **une égalité sur les potentiels des deux couples**.

— On **factorise les logarithmes** pour faire apparaître l'expression de la constante d'équilibre K°.

Application n°7 : Calculer la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

Énoncé :
Calculer, à 25 °C, la constante d'équilibre de la réaction d'oxydation des ions fer(II) par les ions permanganate en milieu acide.

Données. $E_1^\circ = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51\,V$ et $E_2^\circ = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77\,V$.

Correction :
Équation de la réaction. Les demi-équations s'écrivent dans le sens de la réaction étudiée :

$$\begin{aligned} MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- &= Mn^{2+} + 4\,H_2O, \\ Fe^{2+} &= Fe^{3+} + e^- \qquad (\times 5). \end{aligned}$$

En les additionnant, on obtient

$$\boxed{MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8\,H^+ = Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O}.$$

Relations de Nernst.

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0.06}{5}\log_{10}\left(\frac{a_{MnO_4^-}\,a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}}\right),$$

$$E_2 = E_2^\circ + 0.06\log_{10}\left(\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}\right) = E_2^\circ + \frac{0.06}{5}\log_{10}\left(\frac{a_{Fe^{3+}}^5}{a_{Fe^{2+}}^5}\right).$$

À l'équilibre, $E_1 = E_2$. En regroupant les activités, on reconnaît le quotient de réaction à l'équilibre :

$$\frac{5}{0.06}(E_1^\circ - E_2^\circ) = \log_{10}\left(\frac{a_{Mn^{2+}}\,a_{Fe^{3+}}^5}{a_{MnO_4^-}\,a_{Fe^{2+}}^5\,a_{H^+}^8}\right)_{éq} = \log_{10} K^\circ.$$

Avec l'approximation $k \simeq 0{,}060\,V$, on obtient

$$\boxed{K^\circ = 10^{5(E_1^\circ - E_2^\circ)/k} \simeq 10^{5(1{,}51-0{,}77)/0{,}060} \simeq 5\times 10^{61}}.$$

La réaction est donc très favorisée dans le sens de l'oxydation des ions fer(II).

Relation générale. Pour une réaction échangeant n électrons, on note E_1° le potentiel standard du couple de l'oxydant qui réagit et E_2° celui du couple du réducteur qui réagit :

$$\boxed{\log_{10} K^\circ = \frac{n(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0.06}}$$

Remarque : Les réactions d'oxydoréduction sont généralement très favorisées dans l'un des deux sens.