

I Présentation	2
1.) Les couples oxydant-réducteur	2
2.) La réaction d'oxydoréduction	2
3.) Equilibrage des réactions d'oxydoréduction	2
II Potentiels d'électrode	4
1.) la pile Daniell : $Zn^{2+} / Zn_{(s)}$ et $Cu^{2+} / Cu_{(s)}$	4
2.) Potentiel d'oxydoréduction d'un couple redox	5
3.) Formule de Nernst	6
III Prévision des réactions d'oxydoréduction	8
1.) Concurrence entre deux couples d'oxydoréduction	8
2.) Détermination d'une constante d'équilibre	9
3.) Les différents types d'électrode (ou de demi-piles)	9
4.) Domaines de prédominance à 25°C	11
IV Facteurs modifiant la prévision d'une réaction	11
1.) Influence du pH	11
2.) Influence de la précipitation	11
V Dosage d'oxydoréduction par potentiométrie : Dosage de Fe^{2+} par Ce^{4+}	11
1.) Dispositif expérimental	11
2.) Etude préliminaire à 25°C	11
3.) Etude théorique $E = f(x)$	11
4.) Courbe expérimentale $E = f(x)$	12

Walther Hermann Nernst (1864-1941) est un physicien et chimiste allemand, lauréat du prix Nobel de chimie de 1920. Il a mené de nombreuses recherches dans les domaines de l'électrochimie, de la thermodynamique, de la chimie du solide et de la photochimie. Ses découvertes incluent également l'équation qui porte son nom.



W. Nernst.

I Présentation

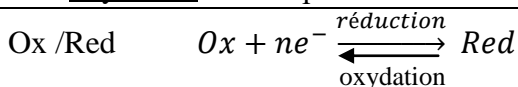
1.) Les couples oxydant-réducteur

Un réducteur est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de donner un ou plusieurs électrons.

Un oxydant est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

Une demi-équation redox caractérise un couple oxydant-réducteur.

Une oxydation est une perte d'électrons. Une réduction est un gain d'électrons.



2.) La réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction au cours de laquelle il y a échange d'électrons entre deux couples.

Remarque : Les électrons n'existent pas à l'état libre en solution. Les demi-équations ne correspondent donc pas à un réel équilibre chimique. Ce ne sont que des intermédiaires d'écriture. Pour trouver l'équation bilan, on combine donc les demi-équations redox de façon à ce que les électrons disparaissent.

3.) Equilibrage des réactions d'oxydoréduction

a.) Nombre d'oxydation (noté n.o.):

Le nombre d'oxydation d'un élément dans une entité chimique est la charge qui serait présente sur un atome de cet élément si les électrons des liaisons aboutissant à cet élément étaient attribués à l'atome le plus électronégatif.

Oxyder un élément revient à augmenter son n.o. du nombre d'électrons échangés.

Réduire un élément revient à diminuer son n.o. du nombre d'électrons échangés.

- Corps simple neutre (S, Fe, Cu) : n.o.=0

- Ion simple : n.o.=charge de l'ion. Ex : n.o.(H⁺) = +I, n.o.(S²⁻) = -II.

- Molécule : Σn.o.=0.

- Ion composé : Σn.o.= charge de l'ion.

n.o.(H dans H₂O) = +I et n.o.(O dans H₂O) = -II pris comme valeurs de référence.

n.o.(H dans H₂) = 0 n.o.(O dans O₂) = 0

Exception: eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène H₂O₂(aq) n.o.(H) = +I, n.o.(O) = -I.

b.) Equilibrage des demi-réactions redox : (sans utiliser les nombres d'oxydation):

- Equilibrer l'élément concerné par l'oxydation ou la réduction.
- Equilibrer les atomes O par des molécules d'eau.
- Equilibrer les atomes H par des ions H⁺.
- Equilibrer les charges par des électrons.
- Vérifier par les n.o.

c.) Ecriture de l'équation bilan :

Il s'agit d'éliminer entre les deux demi-équations redox les électrons, afin qu'ils n'apparaissent pas dans l'équation bilan. L'équation bilan sera écrite avec des ions hydronium H₃O⁺ (ou des ions hydroxyde OH⁻, suivant l'acidité ou la basicité du milieu). Par défaut, on équilibre en milieu acide.

Exemples : **ion hypochlorite** ClO⁻ / Cl⁻; **ion permanganate** MnO₄⁻ / Mn²⁺; S₄O₆²⁻ / S₂O₃²⁻ **ion thiosulfate**
Réaction bilan de ClO⁻ sur Mn²⁺

d.) Place dans la classification :

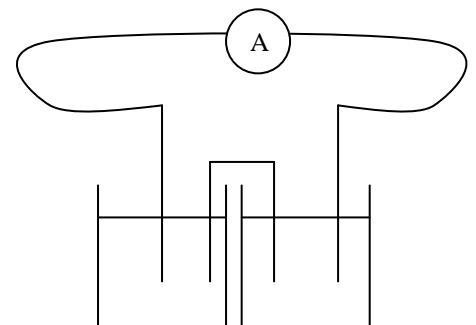
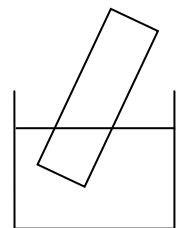
Un élément chimique de la n^{ième} ligne de la classification peut :

- être oxydé en perdant au maximum tous les électrons de sa couche de valence
- être réduit en remplissant au maximum sa couche de valence.

II Potentiels d'électrode

1.) la pile Daniell : $Zn^{2+} / Zn_{(s)}$ et $Cu^{2+} / Cu_{(s)}$

Expérimentalement : la plaque de zinc se recouvre spontanément de cuivre (rouge).
La solution de sulfate de cuivre (bleue) se décolore.



Pont électrochimique ou pont salin : Tube en verre (ou simple papier filtre) contenant un électrolyte, c'est à dire une solution permettant le passage du courant dans un gel : K^+ , Cl^- ou NH_4^+ , NO_3^- .

Le pont permet la fermeture du circuit électrique en évitant le mélange des solutions.

Cathode : Borne à laquelle se produit la réduction. Réduction cathodique.

Anode: Borne à laquelle se produit l'oxydation. Oxydation anodique.

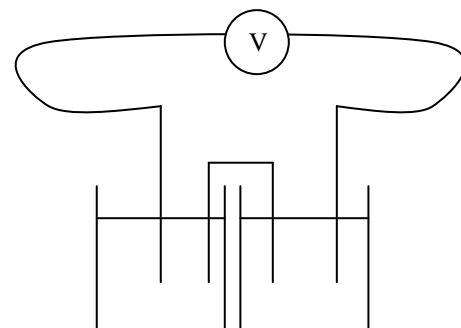
2.) Potentiel d'oxydoréduction d'un couple redox

a) Force électromotrice d'une pile (f.é.m)

Demi-pile : Association d'une électrode et d'une solution aqueuse.

Force électromotrice : Tension à vide aux bornes de la pile ($i=0$).

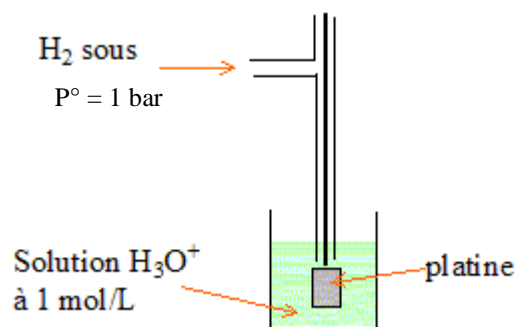
$$\mathcal{E}_{CA} = U_{CA}(i = 0) = (V_C - V_A)_{(i=0)}$$



b) Electrode standard à hydrogène ESH (ou Electrode normale à hydrogène ENH)

On peut mesurer la différence de potentiel entre deux électrodes, mais pour associer la valeur d'un potentiel à une demi-pile, il faut choisir une demi-pile de référence.

Tous les potentiels seront mesurés à partir de cette demi-pile.



c) Définition du potentiel d'oxydoréduction

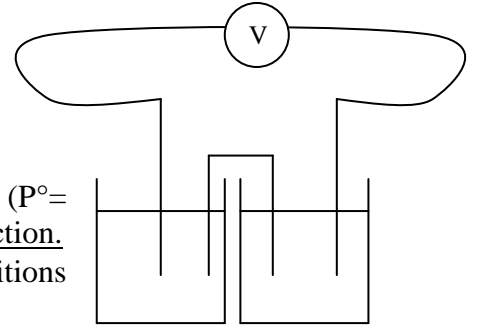
Le potentiel d'oxydoréduction ou potentiel d'électrode d'un couple oxydant-réducteur est la force électromotrice de la pile constituée de la demi-pile du couple redox considéré et de l'ESH.

$$E_{Ox/Red} = (V_{Ox/Red} - V_{ESH})_{(i=0)}$$

Si les constituants de la demi-pile sont dans leur état standard ($P^\circ = 1,00 \text{ bar}$, $c^\circ = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$), la fém est le potentiel standard d'oxydoréduction.

$E^\circ_{Ox/Red} = (V_{Ox/Red} - V_{ESH})_{(i=0)}$ où Ox et Red sont dans les conditions standard

Par convention : $\forall T \ E^\circ(H_3O^+/H_2(g)) = (V_{H_3O^+/H_2(g)} - V_{ESH})_{(i=0)} = 0$ pour l'ESH



3.) Formule de Nernst

a) Rappel sur les activités de différents corps

- Pour un gaz supposé parfait : $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$ P_i est la pression partielle, exprimée en bar. $P_i = x_i P$

où $x_i = \frac{n_i}{n_{tot.gaz}}$ est la fraction molaire de l'espèce étudiée. $n_{tot.gaz} = \sum_{gaz.i} n_i$

$P^\circ = 1,00 \text{ bar}$ est la pression standard de référence ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$)

- Pour un corps pur condensé, (solide ou liquide), seul dans sa phase, $a_i = 1$.

- Pour les équilibres en phase liquide :

Solutions diluées $a_i = 1$ pour le solvant.

$a_i = 1$ pour tout précipité.

$a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$ pour les solutés

c_i est la concentration molaire, supposée faible, de l'espèce en solution, exprimée en mol.L^{-1} .

$c^\circ = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ est la concentration standard de référence

Solutions non diluées $a_i = x_i$.

b) Enoncé de la Formule de Nernst

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple Ox/Red tel que : $\alpha_i Ox + ne^- = \beta_i Red$ est donné, à la température T, par la formule :

$$E_{Ox/Red} = E^\circ_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod_{cote Ox} a_{Ox}^{\alpha_i}}{\prod_{cote Red} a_{Red}^{\beta_i}} \right)$$

E° : Potentiel standard d'oxydoréduction, à la température T (en Volt), **donné à pH = 0.**

$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Constante des gaz parfaits

T : Température en Kelvin

$F = N_A \cdot e = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$ Constante de Faraday

n : nombre d'électrons échangés entre l'oxydant et le réducteur.

a_i : activité de l'espèce considérée.

A 25°C , le potentiel d'oxydoréduction d'un couple Ox/Red tel que : $\alpha_i Ox + ne^- = \beta_i Red$ est donné par la formule :

$$E_{Ox/Red} = E^\circ_{Ox/Red} + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{\prod_{cote Ox} a_{Ox}^{\alpha_i}}{\prod_{cote Red} a_{Red}^{\beta_i}} \right)$$

Exemples : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$

c) Les couples de l'eau

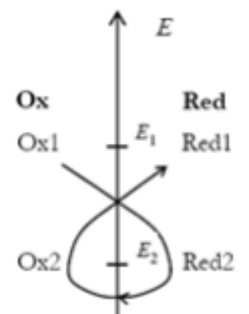
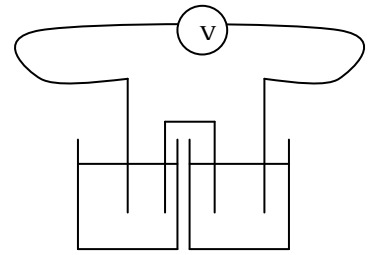
$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0\text{V}$$

$$E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = 1,23\text{V}$$

III Prévision des réactions d'oxydoréduction

1.) Concurrence entre deux couples d'oxydoréduction

Force électromotrice de la pile à vide : $\mathcal{E}_{12} = U_{12(i=0)} = (V_1 - V_2)_{(i=0)} > 0$



La réaction qui se produit spontanément est la réaction de l'oxydant du couple de potentiel le plus fort sur le réducteur du couple de potentiel le plus faible.

2.) Détermination d'une constante d'équilibre

Exemple : $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ $E^\circ_2 = 0,77\text{V}$ et $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}$ $E^\circ_1 = 0,34\text{V}$



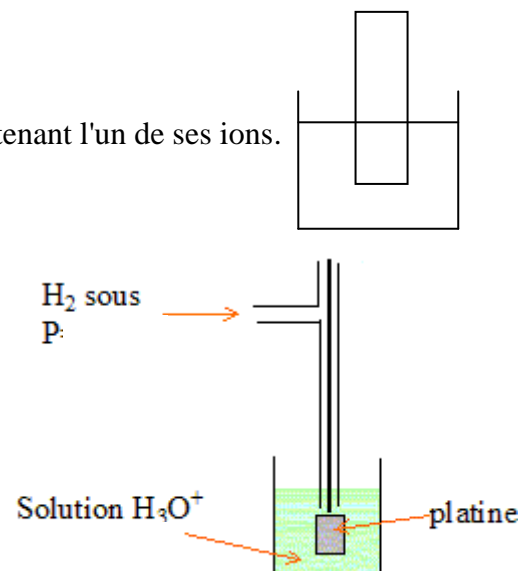
3.) Les différents types d'électrode (ou de demi-piles)

a) Description

Electrodes de première espèce

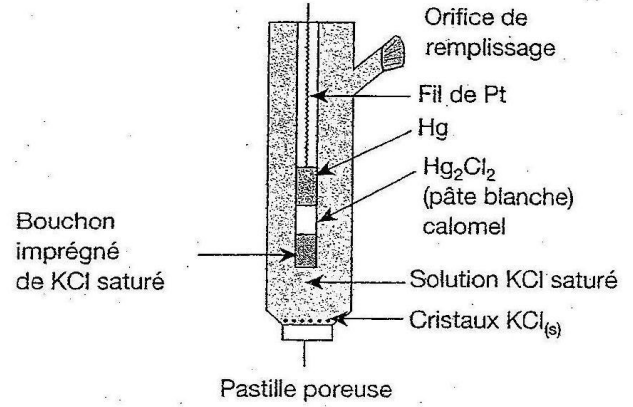
- Electrode métallique : lame métallique plongeant dans une solution contenant l'un de ses ions.

- Electrode à gaz : lame de platine platiné plongeant dans une solution contenant l'oxydant ou le réducteur sous forme d'ions, l'autre forme étant un gaz barbotant en solution.



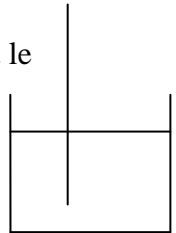
Electrodes de deuxième espèce : Electrode mettant en jeu un précipité : Métal en contact avec un composé ionique peu soluble contenant un de ses ions.

ex : Electrode au calomel saturé $Hg_2Cl_{2(s)}/Hg(l)$



Electrodes de troisième espèce : Electrode avec l'oxydant et le réducteur en phase aqueuse

Fil métallique inattaquable (platine) plongeant dans une solution contenant à la fois l'oxydant et le réducteur.



b) Application à la mesure de pH: Electrode de seconde espèce, comme l'électrode au calomel saturé.

Exemple : Electrode de verre (électrode au chlorure d'argent)

$AgCl_{(s)} / Ag_{(s)}$

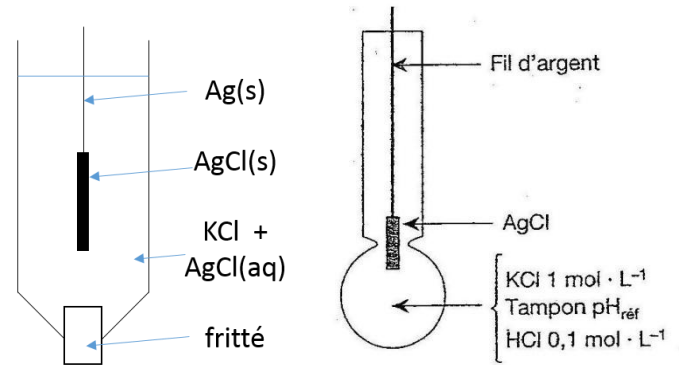
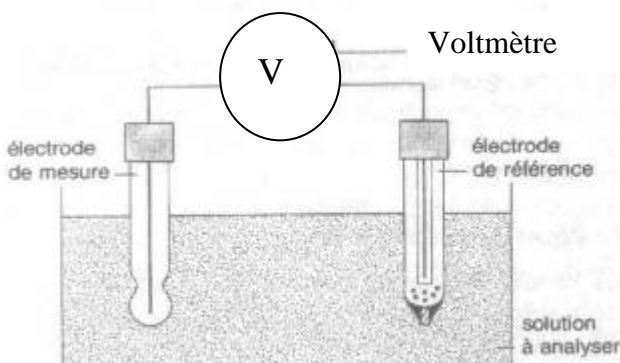
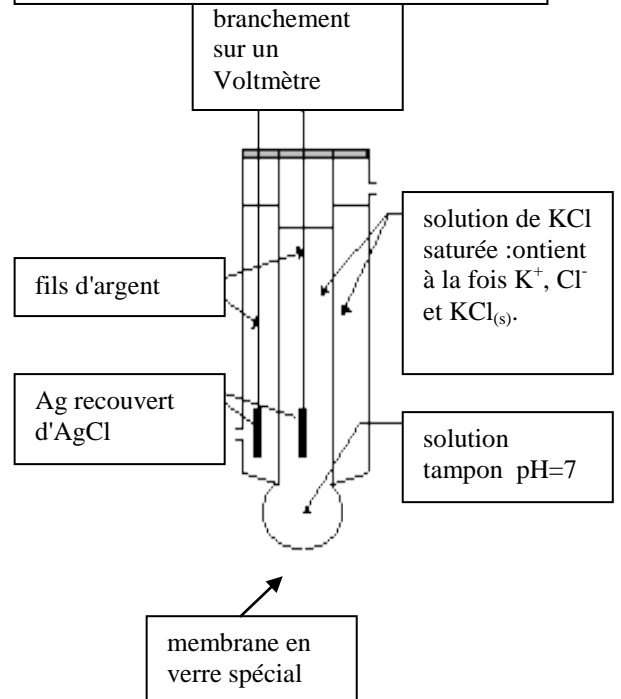
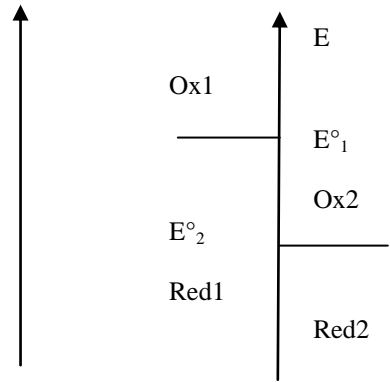


Schéma d'une électrode combinée



4.) Domaines de prédominance à 25°C



- a) Oxydant et réducteur en solution Exemple : Fe^{3+} / Fe^{2+} $E^{\circ}_1 = 0,77V$
- b) L'un des deux est solide Exemple : $Fe^{2+} / Fe_{(s)}$ $E^{\circ}_2 = -0,44V$
- c) L'un des deux est gazeux Exemple : $Cl_{2(g)} / Cl^{-}$ $E^{\circ}_3 = 1,36V$
- d) Application à la prévision d'une réaction en solution aqueuse.

IV Facteurs modifiant la prévision d'une réaction

1.) Influence du pH

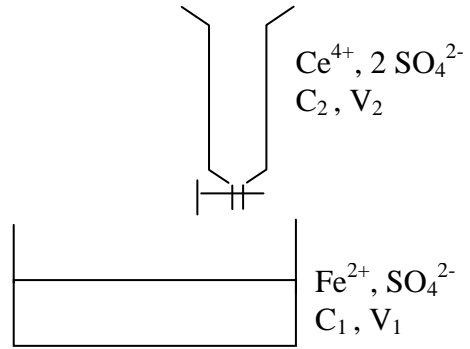
Exemple : MnO_4^{-} / Mn^{2+} : $E^{\circ}_1 = 1,51V$

2.) Influence de la précipitation

Exemple : $Ag^{+} / Ag_{(s)}$: $E^{\circ}_1 = 0,80V$
 $AgBr_{(s)}$ $pK_s = 12,3$

V Dosage d'oxydoréduction par potentiométrie : Dosage de Fe^{2+} par Ce^{4+}

1.) Dispositif expérimental



2.) Etude préliminaire à 25°C

On considère les deux couples redox : Fe^{3+} / Fe^{2+} : $E^{\circ}_1 = 0,77V$ à $pH = 0$
 Ce^{4+} / Ce^{3+} : $E^{\circ}_2 = 1,33V$ à $pH = 0$

Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage, calculer sa constante d'équilibre et vérifier qu'elle est bien quasi-totale et peut donc être utilisée pour effectuer un dosage.

3.) Etude théorique $E = f(x)$

$x = \frac{V_2}{V_{eq}}$ Montrer que :

Pour $x < 1$: $E = E_1^{\circ} + 0,06 \log\left(\frac{x}{1-x}\right)$

Pour $x = 1$: $E = \frac{E_1^{\circ} + E_2^{\circ}}{2}$

Pour $x > 1$: $E = E_2^{\circ} + 0,06 \log(x - 1)$

4.) Courbe expérimentale $E = f(x)$ 