

- 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.

Né à Briesen, en Prusse, Nernst est l'un des fondateurs de la chimie physique moderne. Après des études à Zurich, à Graz (Autriche) et à Würzburg (Allemagne), Nernst devient, en 1887, l'assistant de Wilhelm Ostwald, qui, avec Jacobus Van't Hoff et Svante Arrhenius, était en passe de faire de la chimie-physique une discipline indépendante. En 1890, il est appelé au département de physique de l'université de Göttingen (Allemagne). Il se rend en 1905 à Berlin, où il dirige, de 1924 à 1933, l'Institut de physique expérimentale. Ses recherches sur les cellules galvaniques, sur la thermodynamique de l'équilibre chimique, sur le mécanisme de la photochimie, sur les propriétés des vapeurs à haute température et sur celles des solides à basse température ont eu d'importantes applications industrielles et scientifiques. Il a reçu en 1920 le prix Nobel de chimie pour sa formulation de la troisième loi de la thermodynamique qui peut se résumer de la façon suivante : au zéro absolu, l'entropie de tout système peut être considérée comme nulle. Auteur d'un manuel fondamental de chimie théorique, publié en 1893, Nernst s'intéresse également à la recherche appliquée : il invente un système d'éclairage électrique amélioré et un piano à amplification électronique. Il consacre ses dernières années à l'astrophysique théorique. Il est mort le 18 novembre 1941 près de Muskau (Allemagne).



## I Présentation

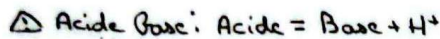
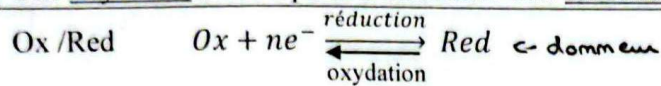
### 1.) Les couples oxydant-réducteur

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.

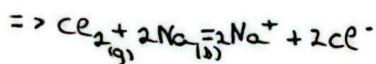
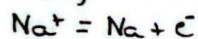
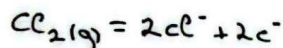
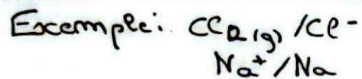
Une oxydation est une perte d'électrons. Une réduction est un gain d'électrons.



### 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.



(réaction violente)

### 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 électro-négatif.

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<sup>+</sup>) = +I, n.o.(S<sup>2-</sup>) = -II.

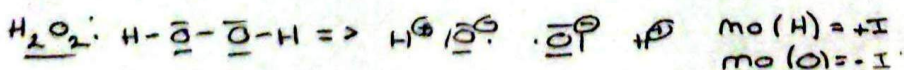
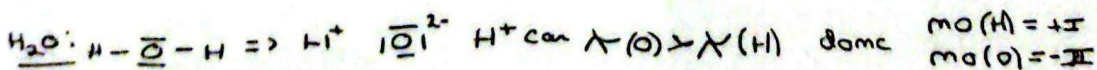
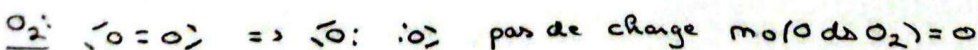
- Molécule :  $\Sigma \text{n.o.} = 0$ .

- Ion composé :  $\Sigma \text{n.o.} = \text{charge de l'ion}$ .

n.o.(H dans H<sub>2</sub>O) = +I      n.o.(O dans H<sub>2</sub>O) = -II      pris comme valeurs de référence.

n.o.(H dans H<sub>2</sub>) = 0      n.o.(O dans O<sub>2</sub>) = 0

Exception: Eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq) n.o.(H) = +I      n.o.(O) = -I.



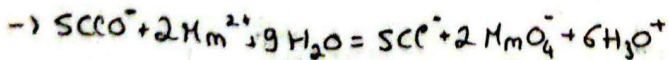
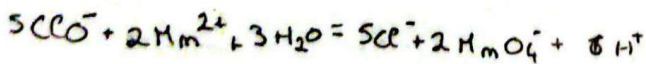
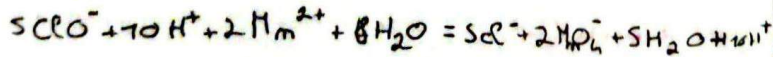
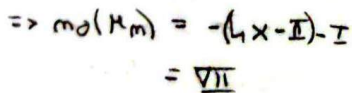
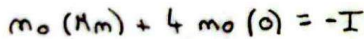
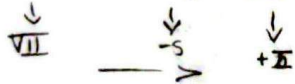
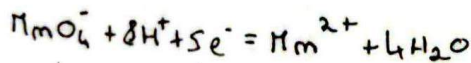
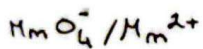
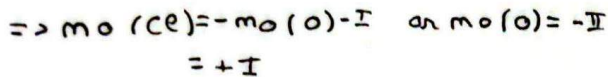
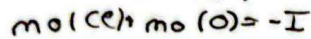
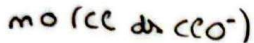
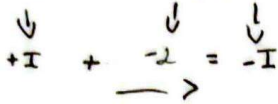
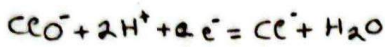
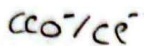
b.) Equilibrage des demi-réactions redox : (sans utiliser les nombres d'oxydation):

- 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.

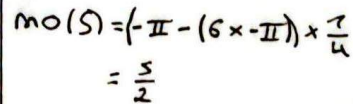
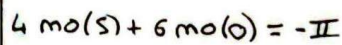
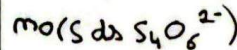
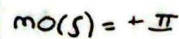
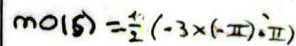
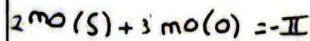
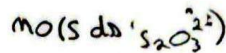
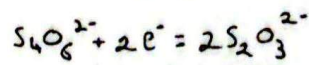
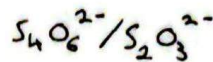
c.) Ecriture de l'équation bilan :

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  $H_3O^+$  (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  $MnO_4^- / Mn^{2+}$ ;  $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$  ion thiosulfate  
Réaction bilan de  $ClO^-$  sur  $Mn^{2+}$



$\rightarrow$  par défaut on eq en milieu acide.



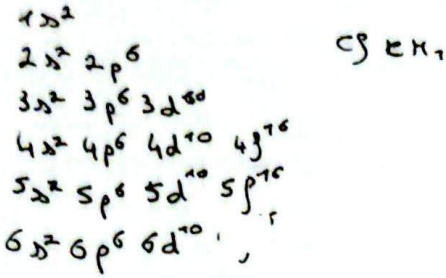
Les  $mo(S)$  ne sont pas tjrs identique

Reduction  
 $Ox + m e^- \rightarrow Red$   
 oxydation

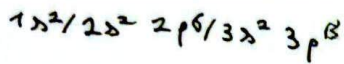
d.) Place dans la classification :

Un élément chimique de la n<sup>ième</sup> 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.



P (phosphore)  $Z=15 \rightarrow 15e^-$



électron de valence :

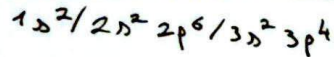
électron de n le plus grand + les sous-couche partiellement rempli.

• P peut perdre  $5e^-$  :  $MO(P) = +V$  (oxydation)

• P peut gagner  $3e^-$  (reduction) :  $MO(P) = -III$

-> Il acquiert la structure du gaz noble qui précède ou qu'il suit.

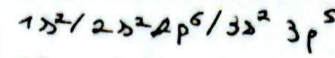
S (soufre)  $Z=16 \rightarrow 16e^-$



• S : perd  $6e^-$  (ox),  $MO(S) = +VI$  ex  $SO_3$

• S : gagne  $2e^-$  (red)  $MO(S) = -II$  ex  $H_2S$

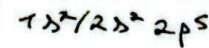
Cl (chlore)  $Z=17 \rightarrow 17e^-$



• Cl : perd  $7e^-$  (ox),  $MO(Cl) = +VII$  ( $ClO_4^-$ )

• Cl : gagne  $1e^-$  (red)  $MO(Cl) = -I$  ( $Cl^-$ )

F (fluor)  $Z=9 \rightarrow 9e^-$



• F : gagne  $1e^-$  (red)  $MO(F) = -I$  ( $F^-$ )

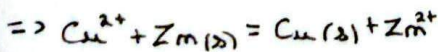
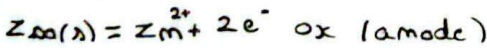
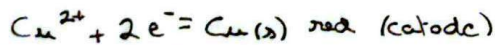
• F : ne s'oxyde jamais car F : élément (+ électronegatif).

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).

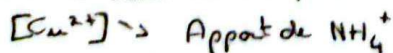
La solution de sulfate de cuivre (bleue) se décolore.



On crée une pile pour observer le passage des  $e^-$

Zn fournit les  $e^-$ , qui se déplacent en sens inverse de I

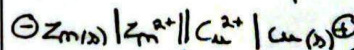
Les  $e^-$  sont attirés par les électrode (+)



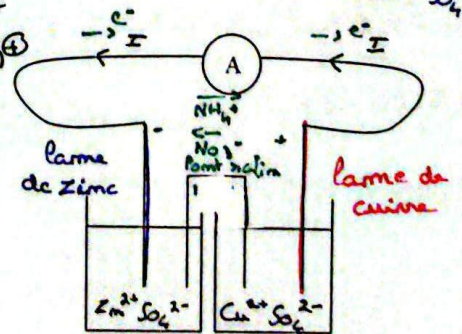
$\Rightarrow$  déplacement de  $NO_3^-$  en sens inverse

⚠ signe ≠ anode/cathode

Schématisation de la pile



↑ lame  
 ↑ pont salin  
 ↑ lame



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

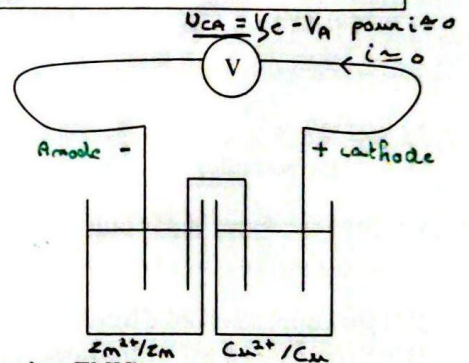
a) Force électromotrice d'une pile (f.é.m)

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

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

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

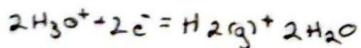
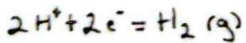
F<sub>é.m</sub>



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

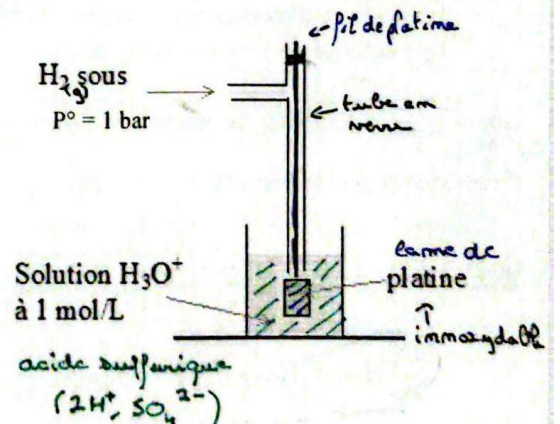
On peut mesurer la différence de potentiel entre deux électrodes, mais pour associer la valeur d'un potentiel à une demi-pile, il faut choisir une demi-pile de référence.

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



$pH = -\log a_{H_3O^+}$  où  $a_{H_3O^+} = \frac{[H_3O^+]}{c^0}$  si solution diluée

$pH = 0$   $a_{H_3O^+} = x_{H_3O^+}$  si ion diluée  
 ↑  
 réaction standard



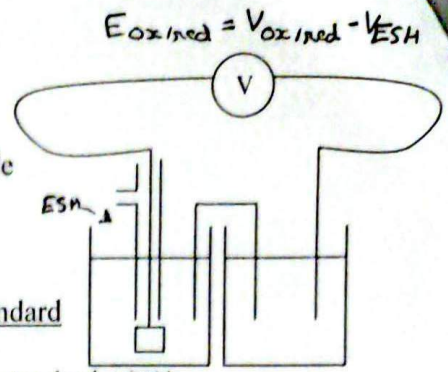
## c) Définition du potentiel d'oxydoréduction

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.

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

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.

$$E^\circ_{Ox/Red} = (V_{Ox/Red} - V_{ESH})_{(t=0)} \text{ où Ox et Red sont dans les conditions standard } H^+/H_2$$



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

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

$P^\circ = 1,00 \text{ bar}$  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  $\text{mol.L}^{-1}$ .

$c^\circ = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$  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 :  $\alpha_i \text{ Ox} + n e^- = \beta_i \text{ Red}$  est donné, à la température T, par la formule :

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

$E^\circ$  : 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 (NFA : est avogadro, e charge élémentaire)

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

$a_i$  : activité de l'espèce considérée.

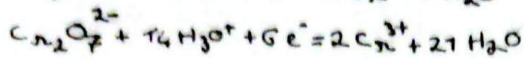
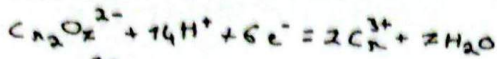
A  $25^\circ\text{C}$ , le potentiel d'oxydoréduction d'un couple Ox/Red tel que :  $\alpha_i \text{ Ox} + n e^- = \beta_i \text{ Red}$  est donné par la formule :

$$E_{Ox/Red} = E^\circ_{Ox/Red} + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{\prod_{\text{cote Ox}} a_{Ox}^{\alpha_i}}{\prod_{\text{cote Red}} a_{Red}^{\beta_i}} \right)$$

Rq:  $\log(x) = \frac{\ln x}{\ln 10} \Rightarrow \ln x = \log(x) \times \ln(10)$

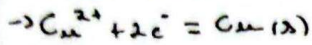
$\frac{RT}{nF} \ln 10 \log(\dots)$   
 $= 0,06 \text{ à } 25^\circ\text{C}$

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



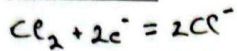
$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}}^{\circ} + \frac{0,06}{6} \log \left( \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

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



$$E_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-$



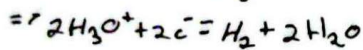
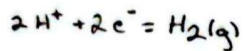
$$E_{\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{P_{\text{Cl}_2}}{P_0} \times \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

c) Les couples de l'eau

$$E^{\circ}(\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})) = 0\text{V}$$

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

•  $\text{H}^+ / \text{H}_2$



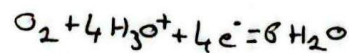
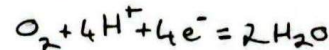
$$E_{\text{H}^+ / \text{H}_2} = \underbrace{E_{\text{H}^+ / \text{H}_2}^{\circ}}_{=0} + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 P_0}{P_{\text{H}_2}} \right)$$

$$\text{si } P_{\text{H}_2} = P_0 = 1 \text{ bar}$$

$$E = \frac{0,06}{2} \log [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$= -0,06 \text{ pH}$$

•  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$



$$E = E_{\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_0} [\text{H}_3\text{O}^+]^4 \right)$$

$$\text{si } P_{\text{O}_2} = P_0 : E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$