

CHAPITRE 25

Réactions d'oxydo-réduction

On rencontre des transferts d'électrons entre espèces chimiques tant en biochimie (respiration, photosynthèse) que dans l'industrie (piles, accumulateurs...).

Ce chapitre étudie les réactions modélisant ces transferts d'électrons, que l'on qualifie de **réactions d'oxydo-réduction** (ou rédox), en particulier leur application aux **piles électriques**.

Afin de faciliter l'apprentissage, nous nous appuyerons sur des analogies avec les réactions acide-base lorsque cela s'avèrera possible.

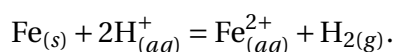


FIGURE 1 – De gauche à droite : John Frederic Daniell (1790-1845), Michael Faraday (1791-1867), Walther Hermann Nernst (1864-1941, PNC 1921)

1 Réaction entre un oxydant et un réducteur

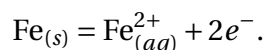
1.1 Couple oxydant/réducteur

La transformation du fer en milieu acide peut être modélisée par la réaction :

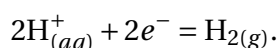


Cette réaction peut être interprétée par un échange d'électrons en la décomposant formellement en deux **demi-équations d'échange électronique**.

▷ L'une met en évidence que le fer cède des électrons :



▷ L'autre met en évidence que les ions hydrogène captent ces mêmes électrons :



Une combinaison linéaire (ici une simple somme) des deux demi-équations d'échange électronique permet de retrouver l'équation de la réaction.

Par analogie avec les **réactions acide-base**, on introduit le vocabulaire suivant :

- ▷ Un **réducteur** (Red) est une espèce qui peut céder un ou plusieurs électron(s).
- ▷ Un **oxydant** (Ox) est une espèce qui peut gagner un ou plusieurs électron(s).

▷ Lors d'une **réaction d'oxydo-réduction** (ou redox), un échange d'électron(s) a lieu entre un oxydant et un réducteur, qui sont transformés en leur réducteur et leur oxydant conjugués.

▷ On définit par analogie avec un couple acide/base un **couple oxydant/réducteur**, noté de façon générique Ox/Red (attention à l'ordre !!!).

Dans ce contexte, on utilise également du vocabulaire qui n'a pas d'analogue pour les réactions acide-base :

▷ Un oxydant, en gagnant un ou des électron(s), devient un réducteur : on dit qu'il subit une **réduction**, ou qu'il est **réduit**. Une réduction est un gain d'électron(s).

▷ Un réducteur, en perdant un ou des électron(s), devient un oxydant : on dit qu'il subit une **oxydation**, ou qu'il est **oxydé**. Une oxydation est une perte d'électron(s).

La **demi-équation d'échange électronique** associée à un couple oxydant/réducteur fait apparaître l'oxydant et le réducteur de ce couple, un certain nombre d'électrons, mais aussi potentiellement de l'eau H_2O (en milieu aqueux) et des ions hydrogène H^+ (en milieu acide) ou hydroxyde HO^- (en milieu basique).

Exercice d'application 1 :

Compléter le tableau ci-dessous (ce qui est encadré doit être appris).

Indication : pour les cas les plus complexes, appliquer l'algorithme décrit ci-dessous.

Couple oxydant/réducteur	Demi-équation d'échange électronique
Na^+ / Na ion sodium / sodium	
Fe^{2+} / Fe ion fer (II) / fer	
Fe^{3+} / Fe^{2+} ion fer (III) / ion fer (II)	
ClO^- / Cl^- ion hypochlorite / ion chlorure	
MnO_4^- / Mn^{2+} ion permanganate / ion manganèse (II)	
$S_2O_3^{2-} / S$ ion thiosulfate / soufre	
$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$ ion tétrathionate / ion thiosulfate	
H_2O_2 / H_2O peroxyde d'hydrogène / eau	
O_2 / H_2O_2 dioxygène / peroxyde d'hydrogène	
O_2 / H_2O dioxygène / eau	
H_2O / H_2 eau / dihydrogène	

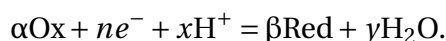
Pour ajuster efficacement une demi-équation d'échange électronique en milieu acide, on peut appliquer l'algorithme suivant :

▷ On écrit de part et d'autre du signe = l'oxydant et le réducteur du couple avec des coefficients stœchiométriques qui traduisent la conservation de leur élément chimique commun.

▷ Les atomes d'oxygène manquants sont apportés sous forme de molécules d'eau H_2O , puis les atomes d'hydrogène manquants sous forme de protons H^+ , de façon à assurer la conservation des éléments chimiques. Ensuite, des électrons e^- sont ajoutés pour contrebalancer les charges positives et assurer la conservation de la charge globale.

Sur les exemples du tableau, on constate que :

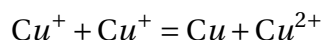
- ▷ les électrons sont du côté de l'oxydant ;
 - ▷ les molécules d'eau sont du côté du réducteur ;
 - ▷ les ions hydrogène sont du côté de l'oxydant.
- ▷ une demi-équation d'échange électronique en milieu acide peut s'écrire sous la forme suivante :



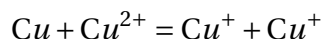
▷ Certaines espèces peuvent jouer le rôle d'oxydant dans un couple et de réducteur dans un autre couple : ce sont des **espèces amphotères** (ou **ampholytes rédox**).

Par exemple, l'ion cuivre (I) Cu^+ joue le rôle de réducteur dans le couple Cu^{2+}/Cu^+ , mais d'oxydant dans le couple Cu^+/Cu .

Il peut réagir avec lui-même dans le cadre d'une **réaction de dismutation** :



ou être formé par la réaction inverse :



qu'on qualifie de **réaction de médiamutation**.

1.2 Nombre d'oxydation

Le **nombre d'oxydation** (noté n.o.(X)) d'un atome X au sein d'une entité chimique est un nombre rationnel qui indique le nombre d'électrons formellement gagnés (atome réduit) ou perdus (atome oxydé) par rapport à l'atome isolé. Il est écrit en chiffres romains.

Une oxydation d'une entité correspond à une augmentation globale du nombre d'oxydation de ses atomes, tandis qu'une réduction correspond à la diminution globale du nombre d'oxydation.

Dans un couple oxydant/réducteur, l'oxydant est l'espèce chimique contenant l'élément au nombre d'oxydation le plus élevé, le réducteur l'espèce contenant l'élément au nombre d'oxydation le plus faible. Cela fournit une méthode pour déterminer quel est l'oxydant et quel est le réducteur d'un couple.

Dans une demi-équation d'échange électronique, le nombre d'électrons échangés correspond à la différence entre les nombres d'oxydation des atomes des réactifs et

des produits pondérés par les coefficients stœchiométriques.

Dans une équation rédox, la somme des nombres d'oxydation des atomes des réactifs est égale à la somme des nombres d'oxydation des atomes des produits pondérés par les coefficients stœchiométriques.

Pour déterminer le nombre d'oxydation d'un élément chimique dans une entité, on utilise les règles ci-dessous :

- ▷ les **atomes** isolés ont un nombre d'oxydation nul ;
- ▷ les **ions monoatomiques** ont un nombre d'oxydation égal à leur nombre algébrique de charges élémentaires ;
- ▷ dans une **molécule**, le nombre d'oxydation traduit la déformation limite des liaisons covalentes polarisées. On attribue fictivement le doublet de liaison à l'atome le plus électronégatif, puis on raisonne sur chaque atome entouré de ses doublets comme pour un ion monoatomique.

Il en résulte que dans les **corps simples** (formés à partir d'un seul élément), les nombres d'oxydation sont nuls. Dans les **corps composés** usuels, l'hydrogène est à l'état d'oxydation +I et l'oxygène à l'état d'oxydation -II. Les quelques exceptions sont les hydrures métalliques, où l'hydrogène est sous la forme H^- , tels que NaH ou AlH_3 , où $n.o.(H) = -I$, et les peroxydes où l'oxygène est dans l'état d'oxydation -I de par la symétrie de la molécule, comme dans H_2O_2 .

On détermine alors les nombres d'oxydation des autres éléments par

$$\sum_{\text{atomes} \in \text{molécule}} n.o. = 0.$$

▷ dans les **ions polyatomiques**, la somme algébrique des nombres d'oxydation est égale au nombre algébrique de charges élémentaires global de l'ion :

$$\sum_{\text{atomes} \in \text{ion}} n.o. = q.$$

Exercice d'application 2 :

Déterminer le nombre d'oxydation des différents éléments dans les entités suivantes : Na^+ , Fe^{2+} , Cl^- , S^{2-} , HCl , H_2 , O_2 , H_2O , HNO_3 , H_2O_2 , SO_4^{2-} , MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$.

On peut représenter les différents états d'oxydation d'un élément sur une échelle de nombres d'oxydation.

Exercice d'application 3 :

1. Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément soufre dans les édifices suivants : H_2S (sulfure d'hydrogène), S^{2-} (ion sulfure), S_8 (soufre naturel), $S_2O_3^{2-}$ (ion thiosulfate), SO_2 (dioxyde de soufre), SO_3^{2-} (ion sulfite), SO_3 (trioxyde de soufre), SO_4^{2-} (ion sulfate), $S_4O_6^{2-}$ (ion tétrathionate).

2. Les placer sur un diagramme horizontal gradué en nombre d'oxydation.

3. Le soufre a pour numéro atomique $Z = 14$. Établir sa configuration électronique. En raisonnant sur ses électrons de valence, expliquer pourquoi on s'attend à ce que son nombre d'oxydation soit compris entre -II et +VI. Vérifier que c'est le cas dans les exemples ci-dessus.

La connaissance du nombre d'oxydation fournit une méthode alternative pour déterminer la demi-équation électronique associée à un couple oxydant/réducteur.

Exercice d'application 4 :

1. Déterminer le nombre d'oxydation du chrome dans les entités suivantes : Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
2. En déduire quel est l'oxydant et quel est le réducteur du couple Ox/Red formé par ces deux entités.
3. Établir la demi-équation électronique associée à ce couple en appliquant l'algorithme décrit après cet exercice.
4. On donne le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Écrire la demi-équation électronique associée, puis la réaction d'oxydo-réduction entre les ions ferreux Fe^{2+} et les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en milieu acide.

Autre algorithme possible pour ajuster une demi-équation d'échange électronique :

- ▷ écrire l'oxydant à gauche du signe = et le réducteur à droite, en équilibrant l'élément chrome ;
- ▷ ajouter du côté de l'oxydant un nombre d'électrons égal à la différence pondérée des nombres d'oxydation ;
- ▷ équilibrer les charges électriques à l'aide des ions du solvant : H_3O^+ (ou H^+) en milieu acide, HO^- en milieu basique ;
- ▷ équilibrer les éléments H et O à l'aide de molécules de solvant (H_2O).

2 Piles électriques

Les réactions d'oxydo-réduction s'interprètent par des échanges d'électrons entre espèces chimiques. En électronique, nous avons vu qu'une circulation d'électrons dans un conducteur métallique donne lieu à un courant électrique. Il n'y a alors qu'un pas à franchir pour proposer un dispositif ingénieux qui fait le lien entre ces deux constatations.

Une **pile** est un dispositif permettant de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique. Le principe est de forcer les électrons à passer dans un circuit électrique plutôt que de s'échanger directement lors d'une réaction d'oxydo-réduction.

2.1 Exemple : constitution et fonctionnement de la pile Daniell

Exercice d'application 5 :

La pile Daniell est une des premières piles à avoir été fabriquées.

Elle est constituée :

- ▷ d'une plaque de zinc (électrode de zinc) plongée dans une solution contenant des ions $\text{Zn}_{(aq)}^{2+}$ (première **demi-pile**) ;
- ▷ d'une plaque de cuivre (électrode de cuivre) plongée dans une solution contenant des ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ (seconde demi-pile) ;
- ▷ d'un **pont salin** reliant les deux demi-piles, par exemple au nitrate de potassium $\text{K}_{(aq)}^+ + \text{NO}_3^-(aq)$.

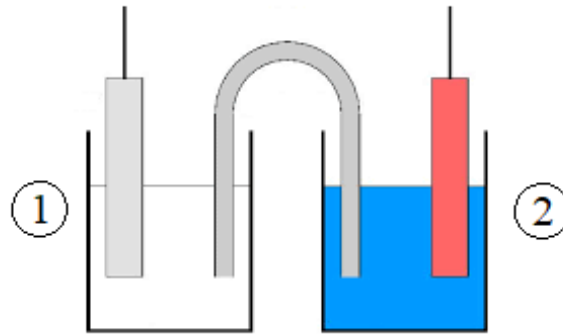


FIGURE 2 – Schéma d'une pile Daniell

1. Annoter le schéma de la pile en vous appuyant sur sa description.

On mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes (appelée **tension à vide** ou **force électromotrice** de la pile) avec un voltmètre : $U = V(\text{Cu}) - V(\text{Zn}) > 0$, ce qui permet de déterminer la **polarité** de la pile.

2. Recopier le schéma de la pile et y représenter le voltmètre ainsi que ses branchements (bornes V et COM). Y ajouter les pôles \ominus et \oplus de la pile, qui correspondent au potentiel le plus faible et le plus élevé respectivement.

On remplace à présent le voltmètre par une résistance, et on mesure l'intensité du courant débité par la pile avec un ampèremètre.

3. Représenter la situation sur un nouveau schéma. Y indiquer le sens conventionnel du courant d'intensité constante I et les branchements de l'ampèremètre (bornes mA et COM) de sorte qu'il mesure $I > 0$.

4. Compléter le schéma précédent avec le sens de circulation des électrons dans le circuit, et en déduire les demi-équations électroniques qui traduisent l'échange d'électrons au niveau des électrodes.

5. Une électrode au niveau de laquelle a lieu une oxydation est une anode. Une électrode au niveau de laquelle a lieu une réduction est une cathode. En déduire le rôle de chaque électrode dans cette pile.

6. En combinant les deux demi-équations d'échange électronique, décrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction qui traduit le fonctionnement de la pile Daniell.

7. Représenter le sens de migration des ions dans les solutions. En déduire le rôle joué par le pont salin et représenter le sens de migration des ions dans ce dernier.

Une pile est représentée par un formalisme conventionnel dans lequel :

- ▷ le symbole "/" représente une interface entre deux phases ;
 - ▷ le symbole "//" représente une jonction électrolytique (par exemple un pont salin) ;
 - ▷ le pôle négatif de la pile est placé à gauche.
8. Donner la représentation conventionnelle de la pile Daniell.

2.2 Demi-piles

Une **demi-pile** (ou **électrode**) est l'association d'un conducteur électrique (souvent un métal) et d'un conducteur ionique (souvent une solution contenant des ions) appelé électrolyte.

Une **cathode** est une électrode où a lieu une réduction.

Une **anode** est une électrode où a lieu une oxydation.

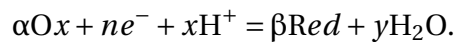
Une **pile** est constituée de deux demi-piles séparées en général par un pont salin ou une jonction électrolytique (membrane) permettant le passage des ions.

Le courant circule du pôle \oplus de la pile (cathode) vers le pôle \ominus (anode) dans le circuit extérieur.

2.3 Relation de Nernst

La question qui se pose est la suivante : quand on fabrique une pile, peut-on prévoir la tension à ses bornes ? C'est possible si on arrive à exprimer le potentiel électrique d'une électrode, ce que Walther Nernst a fait dès 1899.

Soit une électrode pour laquelle les deux membres du couple Ox/Red sont présents. La demi-équation associée au couple Ox/Red s'écrit en milieu acide :



On assimile le potentiel électrique V de l'électrode à une grandeur thermodynamique appelée **potentiel rédox** du couple Ox/Red, notée $E_{\text{Ox/Red}}$.

On peut alors écrire la **relation de Nernst** :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a(\text{Ox})^{\alpha} a(\text{H}^{+})^x}{a(\text{Red})^{\beta}} \right),$$

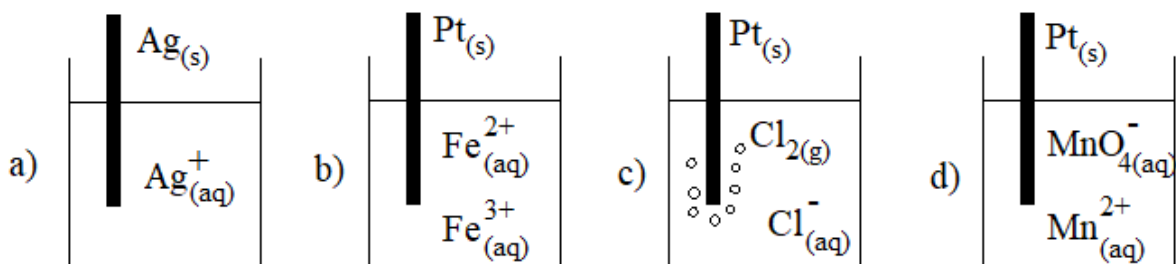
où $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$ est le **potentiel standard** du couple Ox/Red (tabulé à 25°C), a désigne l'activité d'une espèce chimique, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la **constante des gaz parfaits** et $\mathcal{F} = N_{\text{A}} \times e = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la **constante de Faraday**.

Comme on a l'habitude de travailler à 25°C et d'utiliser le logarithme décimal $\log(x) = \frac{\ln(x)}{\ln(10)}$, on utilise la relation de Nernst sous une forme opérationnelle plus simple d'emploi :

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

Exercice d'application 6 :

Utiliser la formule de Nernst pour exprimer le potentiel d'électrode dans chacun des cas suivants :



2.4 Mesures de potentiels rédox

Le **potentiel électrostatique** étant défini à une constante additive près, seules des **différences de potentiel** (ou **tensions électriques**) peuvent être mesurées.

Afin de pouvoir classer les potentiels d'électrode de façon absolue, l'**électrode standard à hydrogène** (ESH) a été choisie comme **électrode de référence**.

Par définition, l'électrode standard à hydrogène est constituée d'un fil de platine qui plonge dans une solution aqueuse de pH nul ($a_{\text{H}^+(\text{aq})} = 1$) et au niveau de laquelle barbote du dihydrogène à une pression partielle de 1 bar.

Elle est représentée conventionnellement par : $\text{Pt}_{(\text{s})}/\text{H}_{2(\text{g})}/\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$.

Par convention, $V_{\text{ESH}} = 0$ à toute température.

La formule de Nernst montre alors que $E^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0$ à toute température.

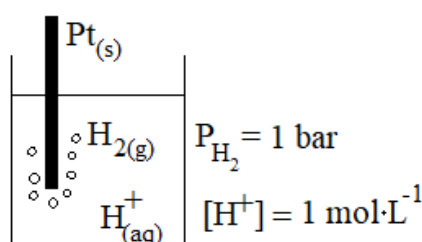


FIGURE 3 – Schéma de l'électrode standard à hydrogène

On accède alors (en théorie du moins) au potentiel rédox d'une électrode quelconque en mesurant la tension à vide d'une pile constituée de l'électrode en question et de l'ESH :

$$U = \Delta V = E_{\text{Ox/Red}} - V_{\text{ESH}} = E_{\text{Ox/Red}}$$

L'électrode standard à hydrogène n'est pas pratique d'utilisation, on la remplace donc le plus souvent par d'autres électrodes de référence :

▷ l'électrode au chlorure d'argent saturée : $\text{Ag}_{(\text{s})}/\text{AgCl}_{(\text{s})}/(\text{K}^+_{(\text{aq})}; \text{Cl}^-_{(\text{aq})})_{\text{saturé}}$, de potentiel $E_{\text{ECS}} = 0,244\text{V}$ par rapport à l'électrode standard à hydrogène.

▷ l'électrode au calomel saturée : $\text{Hg}_{(\text{l})}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}/(\text{K}^+_{(\text{aq})}; \text{Cl}^-_{(\text{aq})})_{\text{saturé}}$, de potentiel $E = 0,222\text{V}$ par rapport à l'électrode standard à hydrogène.

Dans les deux cas, la saturation de la solution permet au potentiel rédox de rester constant.

Exercice d'application 7 :

L'électrode au chlorure d'argent saturée est constituée d'un fil d'argent $\text{Ag}_{(\text{s})}$ recouvert d'un précipité de chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ au contact d'une solution saturée de chlorure de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})}; \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$). La présence de cristaux de $\text{KCl}_{(\text{s})}$ assure la saturation.

1. Exprimer le potentiel d'électrode en fonction de $E^\circ_{\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}}$ et $[\text{Ag}^+_{(\text{aq})}]$.
2. Exprimer la constante de solubilité $K_s(\text{AgCl})$.
3. En déduire l'expression du potentiel d'électrode en fonction de $E^\circ_{\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}}$, $\text{p}K_s$, et $[\text{Cl}^-_{(\text{aq})}]$.
4. Expliquer l'intérêt de la saturation de la solution en $\text{KCl}_{(\text{s})}$.



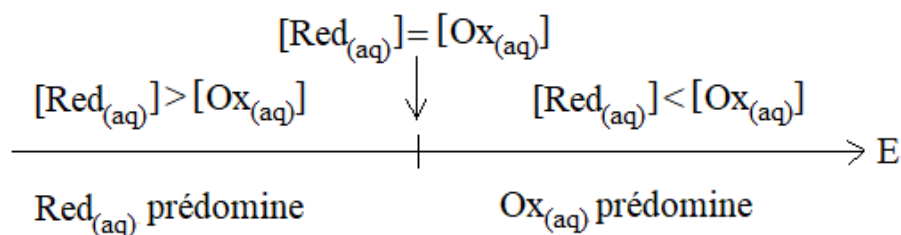
FIGURE 4 – Électrode au chlorure d'argent saturée

3 Aspects thermodynamiques

3.1 Diagrammes de prédominance ou d'existence d'un couple oxydant/réducteur

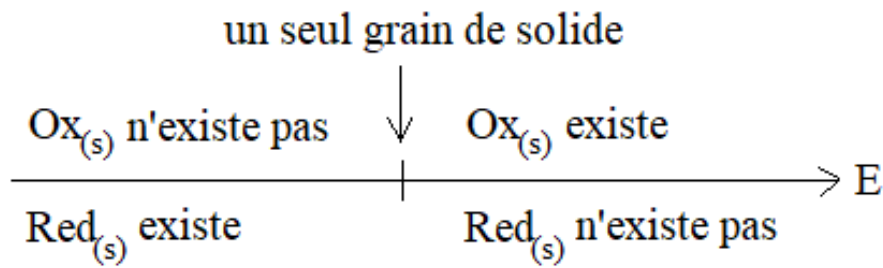
Si les deux espèces d'un couple rédox sont en solution, on peut établir un **diagramme de prédominance** qui délimite les domaines de potentiel où l'une des deux formes est prédominante.

La frontière entre les deux domaines correspond à l'égalité des concentrations des deux espèces.



Si l'une des espèces d'un couple rédox est solide et l'autre en solution, on peut établir un **diagramme d'existence** qui délimite les domaines de potentiel pour lesquels le solide existe ou n'existe pas.

La frontière entre les deux domaines correspond à la présence d'un unique grain de solide.



Exercice d'application 8 :

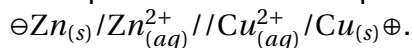
1. Construire le diagramme de prédominance du couple $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}/\text{Cu}_{(aq)}^+$, sachant que $E^\circ_{\text{Cu}_{(aq)}^{2+}/\text{Cu}_{(aq)}^+} = 0,16\text{V}$.
2. Construire le diagramme d'existence du couple $\text{Cu}_{(aq)}^+/\text{Cu}_{(s)}$ pour une concentration maximale en ions Cu^+ de $c_0 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sachant que $E^\circ_{\text{Cu}_{(aq)}^+/\text{Cu}_{(s)}} = 0,52\text{V}$.

3.2 Évolution et équilibre d'une transformation rédox

3.2.1 Constante d'équilibre rédox

Exercice d'application 9 :

On reprend l'étude de la pile Daniell, dont la représentation symbolique est :



Pour fixer les idées, on suppose que les concentrations initiales sont $[\text{Zn}_{(aq)}^{2+}]_i = [\text{Cu}_{(aq)}^{2+}]_i = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On donne les potentiels standard des couples oxydant/réducteur mis en présence : $E^\circ_{\text{Cu}_{(aq)}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}} = 0,34\text{V}$ et $E^\circ_{\text{Zn}_{(aq)}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}} = -0,76\text{V}$.

1. En appliquant la formule de Nernst, exprimer puis calculer les potentiels d'électrode. Commenter.
2. Écrire l'équation de la réaction qui traduit le fonctionnement de la pile, dans le sens où elle a réellement lieu.

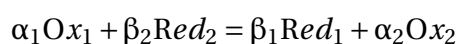
On note Q_r le quotient de réaction associé.

3. En appliquant la loi d'actions des masses et en vous appuyant sur le fait que les potentiels d'électrode des deux électrodes sont égaux à l'équilibre thermodynamique, justifier que

$$K^\circ = 10^{\frac{2 \left(E^\circ_{\text{Cu}_{(aq)}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}} - E^\circ_{\text{Zn}_{(aq)}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}} \right)}{0,06}}$$

4. Faire l'application numérique et en déduire que la réaction a bien lieu dans le sens direct.

On admettra que le résultat de cet exercice d'application se généralise.
Soit la réaction :



Si on note $E_1^\circ = E_{Ox_1/Red_1}^\circ$ et $E_2^\circ = E_{Ox_2/Red_2}^\circ$, la constante d'équilibre de la réaction vaut :

$$K^\circ = 10^{n \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}}$$

où n est le nombre d'électrons échangés.

3.2.2 Capacité d'une pile

Une pile peut débiter du courant tant que la réaction d'oxydo-réduction qui traduit son fonctionnement évolue dans le sens direct : $Q_r < K^\circ$. Elle s'arrête de débiter (pile **usée** ou **morte**) si :

- ▷ la réaction est à l'équilibre ($Q_r = K^\circ$)
- ▷ un des réactifs a été entièrement consommé (la réaction est totale, le système est hors équilibre à l'état final).

La **capacité** Q d'une pile désigne la charge électrique maximale qu'elle peut débiter entre l'état initial et l'état où la pile est morte. Elle s'exprime en coulomb (C) ou en ampère-heure ($A \cdot h$).

L'autonomie d'une pile est sa durée maximale de fonctionnement.

Si la transformation a engendré un transfert de matière de ξ mol, elle a simultanément engendré un transfert de $n\xi$ mol d'électrons, or la charge débitée par mole d'électrons est la constante de Faraday $\mathcal{F} = N_A \cdot e = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$. On en déduit que la capacité d'une pile vaut :

$$Q = n \mathcal{F} \xi_f.$$

Exercice d'application 10 :

On reprend l'étude de la pile Daniell décrite plus haut.

On donne $[Zn_{(aq)}^{2+}]_i = [Cu_{(aq)}^{2+}]_i = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K^\circ = 4,6 \times 10^{36}$, ainsi que le volume de solution dans chaque compartiment $V_1 = V_2 = 50 \text{ mL}$. La constante de Faraday vaut $\mathcal{F} = N_A \times e = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Dresser le tableau d'avancement de la réaction puis évaluer son avancement à l'équilibre.
2. Dresser le tableau d'avancement de la réaction $Zn_{(s)} = Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ et en déduire la valeur de la capacité de la pile Daniell.

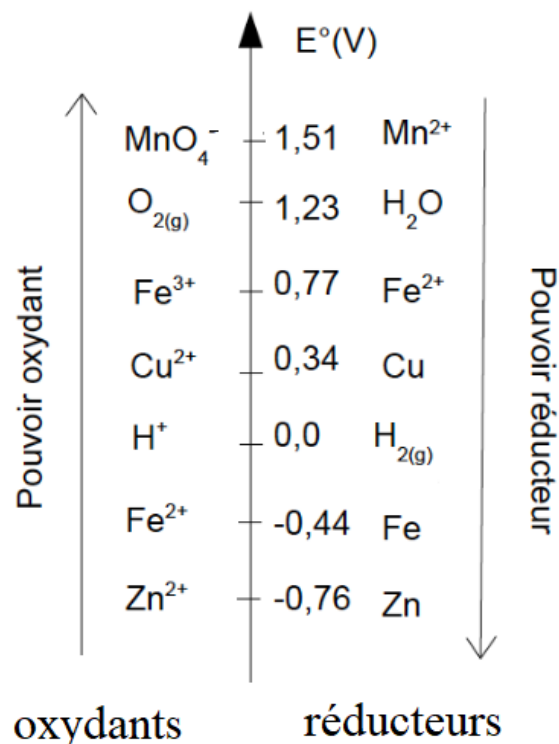
3.3 Généralisation aux réactions rédox directes

Les résultats établis précédemment dans le cadre des piles se généralisent aux réactions au cours desquelles les électrons passent directement du réducteur à l'oxydant.

L'expression de la constante d'équilibre montre que :

- ▷ plus $E_{Ox/Red}^\circ$ est élevé, plus Ox est oxydant et moins Red est réducteur ;
- ▷ plus $E_{Ox/red}^\circ$ est faible, moins Ox est oxydant et plus Red est réducteur.

Les couples rédox peuvent ainsi être classés selon leur potentiel rédox standard $E_{Ox/red}^\circ$ à 25°C sur une **échelle de potentiels standard**.



3.4 Prédiction de la réactivité

On peut prévoir graphiquement le caractère favorable ($K^\circ > 1$) ou défavorable ($K^\circ < 1$) d'un équilibre rédox de deux manières :

- ▷ en traçant un diagramme horizontal en potentiel rédox et en étudiant les domaines de prédominance ou d'existence ;
- ▷ en traçant un diagramme vertical gradué en potentiel rédox standard et en utilisant la règle dite "du gamma".

Ces méthodes s'appuient sur le résultat suivant : parmi les espèces présentes, il y a spontanément réaction entre le meilleur oxydant et le meilleur réducteur.

3.4.1 À partir des domaines de prédominance ou d'existence

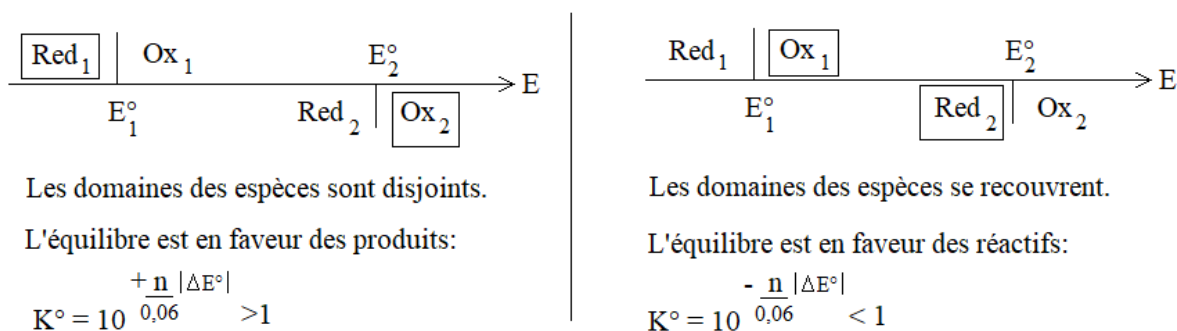
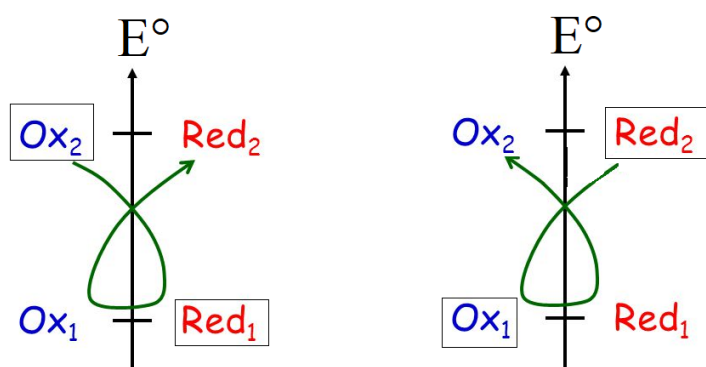


FIGURE 5 – Les espèces encadrées sont celles initialement présentes. L'équation de réaction est écrite dans le sens de leur consommation

3.4.2 À partir de la règle du gamma (H.P.)



γ "dans le bon sens":
 équilibre en faveur
 des produits, $K^\circ > 1$

γ "dans le mauvais sens":
 équilibre en faveur
 des réactifs, $K^\circ < 1$

FIGURE 6 – Échelle des potentiels standards, avec accepteurs d'électrons à gauche et donneurs d'électrons à droite ; les espèces encadrées sont celles initialement présentes

Exercice d'application 11 :

On donne les potentiels standard : $E^\circ_{Cu^+_{(aq)}/Cu_{(s)}} = 0,52V$ et $E^\circ_{Cu^{2+}_{(aq)}/Cu^+_{(aq)}} = 0,16V$.

Prévoir laquelle de ces deux réactions est thermodynamiquement favorisée parmi :

- ▷ la **dismutation** des ions Cu^+ ;
- ▷ la **médiamutation** des ions Cu^+ .

