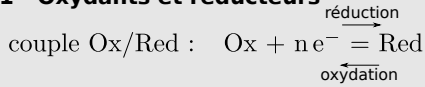


# Réactions d'oxydoréduction

## I Principes de l'oxydoréduction

### 1 - Oxydants et réducteurs



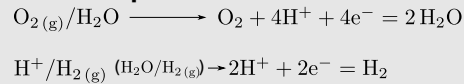
### 2 - Le nombre d'oxydation

Règles : | n.o.(H) = +I      Ox = n.o. élevé  
          | n.o.(O) = -II  
          (sauf H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)  
et somme des n.o. = charge

### 3 - Équilibrer une réaction d'oxydoréduction

Écrire les deux demi-équations  
Sommer pour éliminer les e<sup>-</sup>

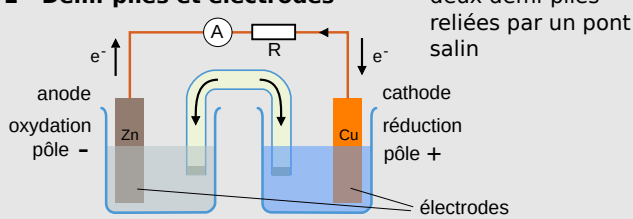
### 4 - Les couples de l'eau



### 5 - Dismutation, médiatisation

## II Piles électrochimiques et formule de Nernst

### 1 - Demi-piles et électrodes



### 2 - Capacité d'une pile $Q = nF\xi_{\text{max}}$

### 3 - Potentiel d'électrode ou de couple : formule de Nernst

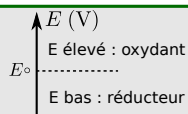
a/ Fem, nécessité d'une référence

b/ Formule de Nernst :

$$E = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{\text{produit des activités cote Ox}}{\text{produit des activités cote Red}} \right)$$

## III Prévoir le sens des réactions d'oxydoréduction

### 1 - Diagrammes de prédominance

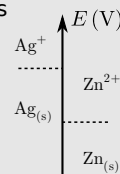


### 3 - Calcul de $K^\circ$ en fonction des $E^\circ$

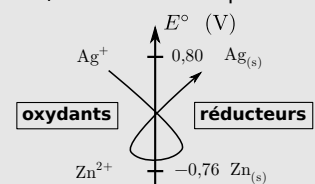
$$K^\circ = 10^{n \times (E_2^\circ - E_1^\circ) / 0,06}$$

### 2 - Sens de la réaction entre deux couples, règle du $\infty$

a/ superposition de diagrammes



b/ Échelle des couples



## Ce qu'il faut connaître

\_\_\_\_\_ (cours : I)

- <sub>1</sub> Quelle est la définition d'une espèce oxydante? et d'un réducteur?

Connaître la notation Ox/Red pour un couple, et la forme générique  $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$ .

- <sub>2</sub> Quelles sont les formules et la nature (oxydant ou réducteur) des ions thiosulfate, permanganate, dichromate, hypochlorite, et du peroxyde d'hydrogène?

\_\_\_\_\_ (cours : II)

- <sub>3</sub> Pile : l'anode est-elle le siège de l'oxydation ou de la réduction? et la cathode?

- <sub>4</sub> Comment s'énonce la formule de Nernst pour le potentiel d'une électrode formé par un couple Ox/Red? → **EC4**

- <sub>5</sub> Expliquer pourquoi il faut une électrode de référence lors d'une mesure de potentiel, et en citer un exemple.

\_\_\_\_\_ (cours : III)

- <sub>6</sub> Sur une échelle de  $E^\circ$ , les oxydants sont-ils à droite ou à gauche?

## Ce qu'il faut savoir faire

\_\_\_\_\_ (cours : I)

- <sub>7</sub> Déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce chimique. Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple. → **EC1**

- <sub>8</sub> Écrire la demi-équation électronique associée à un couple. Écrire l'équation de réaction entre deux couples. → **EC2**

►<sub>9</sub> Prévoir les n.o. extrêmes d'un élément à partir de sa position dans la classification (donc à partir de sa structure électronique).

\_\_\_\_\_ (cours : II)

►<sub>10</sub> Décrire le fonctionnement d'une pile. →

**EC3**

\_\_\_\_\_ (cours : III)

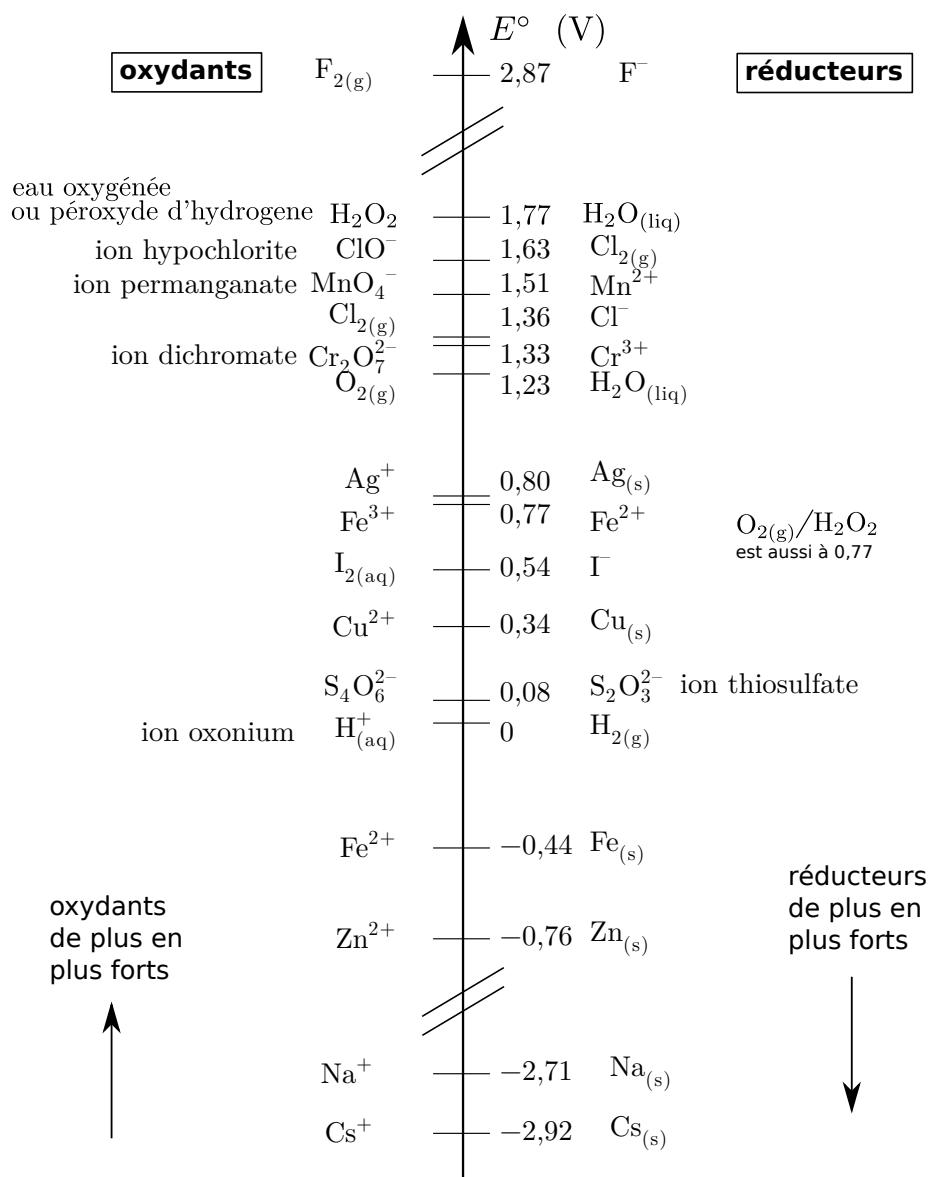
►<sub>11</sub> Utiliser des diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces majoritaires ou incompatibles.

►<sub>12</sub> Utiliser une échelle de  $E^\circ$  (règle du gamma) pour prévoir les réactions thermodynamiquement favorisées. → **EC5**

\_\_\_\_\_

### Échelle des potentiels standards $E^\circ$ de certains couples

Les valeurs sont à 25°C. Les noms des espèces chimiques qui sont écrits sont normalement à connaître.



## Exercices de cours

### Exercice C1 – Déterminer un n.o. et identifier oxydant et réducteur

1 - Trouver le nombre d'oxydation

a - de Fe dans  $\text{Fe}^{3+}$

b - de Cl dans  $\text{Cl}^-$

c - de O dans  $\text{O}_2$

d - de H dans  $\text{H}_2$

e - de O puis de H dans  $\text{H}_2\text{O}$

2 -  $\text{I}_2$  et  $\text{IO}_3^-$  font partie d'un couple. Qui est l'oxydant et qui est le réducteur? (il faut calculer les n.o. de l'élément iode I dans chacune des espèces chimiques pour conclure)

3 - Même question pour le couple  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

4 - Même question pour le couple  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

### Exercice C2 – Écrire une demi-équation ou une équation d'oxydoréduction

1 - Écrire la demi-équation d'oxydoréduction des couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ , et  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

2 - Écrire l'équation de la réaction entre les couples  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (en milieu acide).

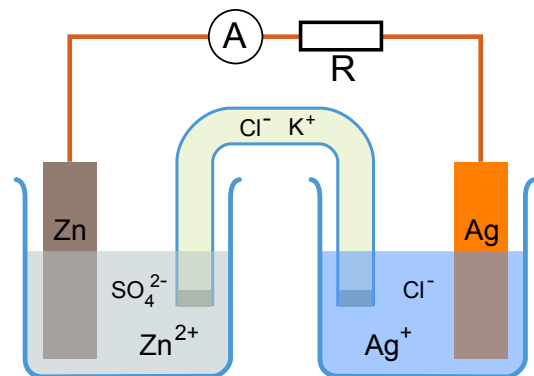
3 - Donner les deux couples de l'eau. Écrire les demi-équations associées à chaque couple.

### Exercice C3 – Décrire le fonctionnement d'une pile

On considère la pile faite avec les couples  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  à l'anode et  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  à la cathode.

1 - Sur le schéma de cette pile, indiquer le sens du courant, des électrons, des ions, donner les équations aux électrodes et l'équation bilan.

2 - La concentration en espèces ioniques est  $c_0 = 0,1 \text{ mol/L}$  dans chaque compartiment, et leur volume est  $V = 100 \text{ mL}$ . Ce ne sont pas les solides qui sont limitants. On donne la constante de Faraday  $F = 96500 \text{ C/mol}$ . Calculer la charge maximale que peut débiter la pile.



### Exercice C4 – Utilisation de la formule de Nernst

À chaque fois, écrire la formule de Nernst associée au couple. La demi-équation est donnée.

1 - Couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  :  $\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$ .      2 - Couple  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$  :  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ + e^- = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

3 - Couple  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  :  $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Exercice C5 – Prévoir les réactions thermodynamiquement favorisées

1 - Une solution de permanganate de potassium est versée sur de la poudre de cuivre. Indiquer si une transformation a lieu et, le cas échéant, écrire son équation bilan.

On donne les couples  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ( $E^\circ = 1,51 \text{ V}$ ) et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  ( $E^\circ = 0,34 \text{ V}$ ).

2 - Deux solutions contenant respectivement les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sont mélangées. Indiquer si une transformation a lieu et, le cas échéant, écrire son équation bilan.

On donne les couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E^\circ = 0,77 \text{ V}$ ) et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  ( $E^\circ = -0,76 \text{ V}$ ).

3 - Montrer que l'ion  $\text{Cu}^+$  est instable. Identifier la réaction qui a lieu.

On donne les couples  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  ( $E^\circ = 0,52 \text{ V}$ ) et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  ( $E^\circ = 0,16 \text{ V}$ ).

## I – Principes de l'oxydoréduction

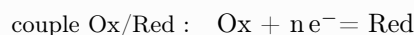
Les réactions d'oxydoréductions sont des réactions au cours desquelles il y a un transfert d'électrons entre espèces chimiques. Il s'agit d'une classe de réactions importante dans divers domaines : pour le stockage d'énergie (piles, accumulateurs), pour les contrôles de qualité des solutions aqueuses (de l'eau potable par exemple), pour la fabrication des métaux à partir des oxydes extraits des minerais, pour la combustion (qui est une réaction d'oxydoréduction), pour la corrosion des métaux, ou encore pour la chimie organique.

Les chimistes ont développé tout un ensemble de concepts et d'outils pour étudier précisément ces réactions, que nous présentons ici et qui seront prolongés en seconde année.

### 1 – Oxydants et réducteurs

#### Demi-équation

La demi-équation d'oxydoréduction, écrite schématiquement, est à retenir absolument :



Cette demi-équation permet de retrouver rapidement beaucoup de choses essentielles :

- ▶ On voit bien que l'**oxydant capte les électrons**, et que si on l'écrit dans l'autre sens ( $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$ ), le **réducteur cède les électrons**.  
C'est la définition d'un oxydant ou d'un réducteur (capacité à capter ou céder des électrons).
- ▶ Écrite dans le sens  $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$ , il s'agit d'une réduction (puisqu'on produit le réducteur).  
Un oxydant est donc réduit (Ox est transformé en Red).
- ▶ Écrite dans le sens  $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$ , il s'agit d'une oxydation (puisqu'on produit l'oxydant).  
Un réducteur est donc oxydé (Red est transformé en Ox).

~1 Si on écrit  $\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$ , qui est l'oxydant ? le réducteur ? Quel est le couple qui intervient ? Écrite dans ce sens, s'agit-il d'une oxydation ou d'une réduction ?

### 2 – Le nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation (n.o.) d'un élément permet de connaître l'état d'oxydation de cet élément dans une espèce chimique.

Attention : on parle du n.o. d'un élément dans une espèce chimique, et pas du n.o. d'une espèce chimique.

Par exemple le n.o. de l'**élément** Fe dans l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est +II, le n.o. de l'élément Fe dans  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  est +III. Le n.o. de l'élément O dans  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  est -II, celui de H dans  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  est +I.

Il faut connaître les règles suivantes pour déterminer le n.o. d'un élément :

#### Règles de détermination du n.o.

- ▶ Dans une entité monoatomique, le n.o. est égal à la charge de l'entité.  
Exemple : le n.o. du fer dans  $\text{Fe}^{2+}$  est +II
- ▶ Le n.o. de H est +I, celui de O est -II.  
Il y a des exceptions dans les cas où il y a présence de liaisons H-H ou O-O :
  - s'il y a seulement O ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) ou seulement H ( $\text{H}_2$ ), le n.o. est 0 ;
  - autre exemple courant, l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ , où  $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{I}$ .
- ▶ Dans une espèce chimique, la somme des n.o. est égale à la charge de l'espèce chimique.

Dans un couple Ox/Red, l'oxydant est celui qui a le nombre d'oxydation le plus élevé (moyen mnémotechnique : "l'*oxydant* est celui qui a le nombre d'*oxydation* le plus grand").

Ainsi lors d'une réaction :

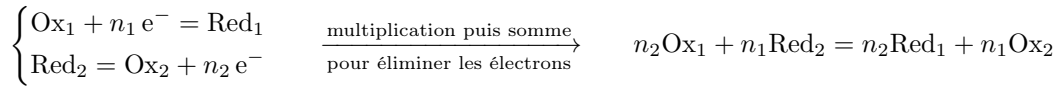
- si le n.o. d'une espèce chimique diminue, c'est que cette espèce est réduite (une réduction réduit le n.o.);
- si le n.o. d'une espèce augmente, c'est qu'elle est oxydée.

→ Faire l'EC1.

### 3 – Équilibrer une réaction d'oxydoréduction

Une demi-équation d'oxydoréduction ( $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$ ) n'a pas lieu ainsi en solution, puisque les électrons ne peuvent pas s'y promener librement.

L'échange d'électrons se fait nécessairement entre deux couples :



(on a multiplié la première par  $n_2$  et la seconde par  $n_1$  afin, lors de la somme, d'éliminer les électrons)

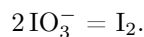
Comment faire dans des cas concrets ?

#### D'abord équilibrer les demi-équations

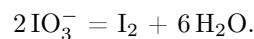
Il faut connaître la méthode permettant d'équilibrer une demi-équation.

**Exemple :** Prenons le couple  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$ .

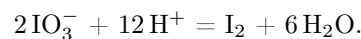
1 – On équilibre l'élément principal (ici l'iode I) :



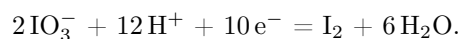
2 – On équilibre l'élément oxygène à l'aide de  $\text{H}_2\text{O}$  :



3 – On équilibre l'élément hydrogène à l'aide de  $\text{H}^+$  :

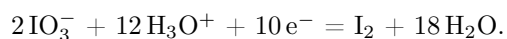


4 – On équilibre les charges à l'aide d'électrons :

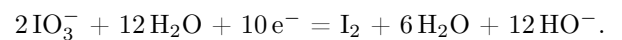


Facultatif :

5.a – Si on est en milieu **acide** (présence de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), on préfère transformer les ions  $\text{H}^+$  en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . On le fait en ajoutant de l'eau à gauche et à droite et en utilisant  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$ . Ici on ajoute 12  $\text{H}_2\text{O}$  à droite et à gauche (et donc à gauche on a 12  $\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+$  que l'on transforme en 12  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) :



5.b – Si on est en milieu **basique** (présence de  $\text{HO}^-$ ), on fait disparaître les ions  $\text{H}^+$  en ajoutant  $\text{HO}^-$  à droite et à gauche. Ici en repartant de l'étape 4, on ajoute 12  $\text{HO}^-$  à droite et à gauche pour "absorber" les 12  $\text{H}^+$ , en utilisant  $\text{H}^+ + \text{HO}^- = \text{H}_2\text{O}$  :



Puis on simplifie les  $\text{H}_2\text{O}$  :



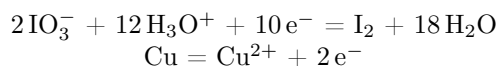
À la fin, il faut bien vérifier que les charges et que chaque élément chimique sont bien équilibrés.

**Remarque dont on ne se sert pas vraiment :** le nombre d'électrons échangés est égal à la différence de n.o. entre l'oxydant et le réducteur.

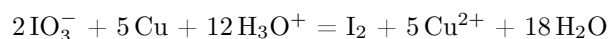
#### Puis ajouter les deux demi-équations

Pour obtenir l'équation de la réaction entre deux espèces chimiques, l'une étant le réducteur d'un couple, l'autre étant l'oxydant d'un autre couple, il faut écrire les demi-équations de chacun et les additionner *en faisant en sorte d'éliminer les électrons*.

**Exemple :** on prend les couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$ . On écrit les deux demi-équations (en milieu acide par exemple) :



Pour éliminer les électrons, on ajoute la première et 5 fois la seconde, et l'équation recherchée est :



↪<sub>3</sub> Faire l'**EC2** (sauf la dernière question).

**Remarque :** Réciproquement, comment savoir si une réaction donnée est une réaction d'oxydoréduction ? Il faut voir si le n.o. d'un ou plusieurs éléments change au cours de la réaction. Si oui, il s'agit d'oxydoréduction.

## 4 – Les couples de l'eau

### Couples ox/red de l'eau

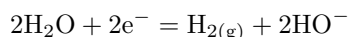
Les couples impliquant  $\text{H}_2\text{O}$  sont très importants dès que l'on travaille en solution aqueuse. (il faut les connaître et savoir établir leurs demi-équations)

- ▶  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .  
 $E^\circ = 1,23 \text{ V}$  (cf partie II).
- ▶  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$ , ou de façon équivalente  $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_2(\text{g})$ .  
 $E^\circ = 0 \text{ V}$  (cf partie II).

▶ 4 Couple  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  :

▶ 5  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$ , ou de façon équivalente  $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_2(\text{g})$  :

Plus rarement, on peut vouloir écrire cette dernière en milieu basique : on ajoute  $2\text{HO}^-$  de chaque côté et on utilise  $\text{H}^+ + \text{HO}^- = \text{H}_2\text{O}$  :



## 5 – Réaction de dismutation et de médiamutation

### Définitions

- ▶ Une réaction de **dismutation** est une réaction où une espèce joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur. Elle est donc à la fois réduite et oxydée.
- ▶ La réaction inverse est appelée réaction de **médiamutation**. Le réducteur et l'oxydant formés sont alors les mêmes.

**Exemple :**

- Considérons la réaction  $2\text{Cu}^+ = \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ .  
Elle implique le couple  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  :  $\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$  et le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  :  $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$   
Donc  $\text{Cu}$  joue à la fois le rôle d'oxydant (dans le couple 1) et de réducteur (couple 2). C'est une **dismutation**.
- La réaction inverse ( $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$ ) est donc une médiamutation.

## II – Piles électrochimiques et formule de Nernst

Lorsque l'on met en solution deux couples ox/red, il y a réaction. L'échange d'électrons se fait alors directement dans la solution : on ne peut pas récupérer de courant.

En revanche, lorsque l'on met en contact deux couples par l'intermédiaire d'un fil et d'un pont salin ou d'une membrane, on force l'échange d'électrons à passer par le fil. On peut alors récupérer le courant : on a fabriqué une pile.

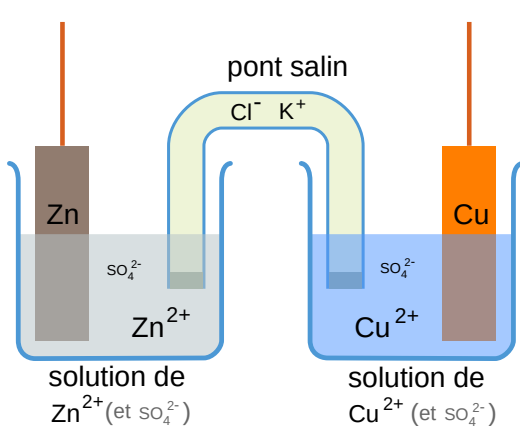
Une pile est donc un moyen d'effectuer une réaction d'oxydoréduction en faisant transiter les électrons par un circuit extérieur.

### 1 – Demi-piles et électrodes

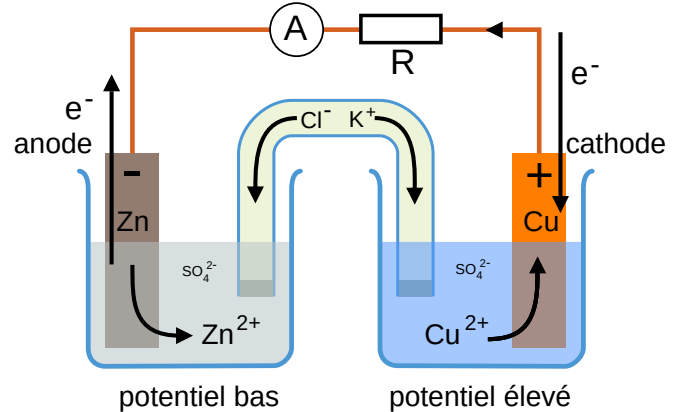
Une pile est constituée de deux demi-piles, qui chacune contient un couple Ox/Red. Elles sont reliées entre elles par un pont salin, et par un circuit extérieur (qui peut alimenter une résistance, ou simplement être un voltmètre qui fait une mesure).

**Exemple :** Prenons l'exemple de la pile dite "pile Daniell". Les couples sont  $Zn^{2+}/Zn$  (demi-pile de gauche ci-dessous) et  $Cu^{2+}/Cu$  (demi-pile de droite).

Avant branchement



Après branchement



On constate au bout d'un moment que la plaque de zinc est attaquée, et qu'il y a un dépôt supplémentaire de cuivre sur la plaque de cuivre.

Les réactions sont donc :

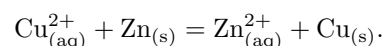
► À gauche :

- zinc consommé, donc  $Zn_{(s)} = Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ .
- Le zinc est donc oxydé. L'oxydation définit l'anode.
- Cette réaction d'oxydation produit des électrons, qui partent vers le circuit extérieur. C'est donc le pôle - de la pile.

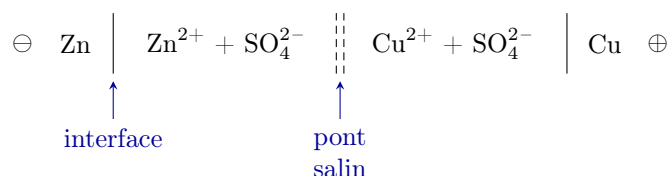
► À droite :

- dépôt de cuivre, donc  $Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- = Cu_{(s)}$ .
- Le cuivre est donc réduit. La réduction définit la cathode.
- Cette réduction consomme des électrons, qui proviennent du circuit extérieur. C'est donc le pôle + de la pile.

Et l'équation bilan est obtenue en sommant les demi-équations :



**Remarque :** On représente parfois la pile de façon schématique :



## Pile

De façon générale, dans une pile :

- ▶ L'anode est le siège de l'oxydation, c'est le pôle -.
- ▶ La cathode est le siège de la réduction, c'est le pôle +.

La tension de la pile est  $E_+ - E_-$ , différence entre le potentiel  $E_+$  de la borne + et celui  $E_-$  de la borne -.

Dans le circuit extérieur, le courant va du + vers le -, et donc les électrons vont du - vers le + (comme avec n'importe quel générateur ou pile).

**Moyen mnémotechnique** : anode et oxydation commencent par une voyelle, cathode et réduction par une consonne. Pour les pôles : -/+ = anode/cathode dans l'ordre alphabétique.

De façon générale :

- Une demi-pile est constituée d'un électrolyte (ou solution) contenant des ions, et d'une électrode (un conducteur qui trempe dans la solution).
- Il faut un pont salin ou une membrane entre les deux demi-piles afin d'assurer le transfert de charges au sein de la pile. Ceci est nécessaire car chaque solution doit rester globalement neutre.
- Le circuit extérieur est un circuit électrique (fils, résistances, dipôles...).

→<sub>6</sub> Faire l'**EC3** (sauf la dernière question, à faire après la partie qui suit sur la capacité).

## 2 – Capacité d'une pile

### Charge débitée et capacité d'une pile

La charge débitée au bout d'un temps  $t$  par une pile dont chaque demi-équation implique l'échange de  $n$  électrons est donnée par :

$$Q = i \times t = n \xi(t) F$$

avec :

- $\xi(t)$  l'avancement de la réaction au temps  $t$ ;
- $F = N_A e = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  la constante de Faraday (qui représente, vue sa définition, la charge électrique d'une mole d'électrons).

**Démonstration** (à savoir retrouver, car vous ne retiendrez pas le résultat par cœur) :

★ Concernant l'égalité  $Q = i \times t$  avec  $i$  le courant, ceci vient de la définition  $i = \frac{dQ}{dt}$ .

★ Concernant  $Q = n \xi(t) F$  : regardons la demi-pile où a lieu l'équation  $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$ . On voit que quand l'avancement est de  $\xi$ , on a produit  $n \times \xi$  moles d'électrons. On peut s'en convaincre avec un tableau d'avancement :

	Red	=	Ox	+	$n e^-$
E.I.	$n_0$		0		0
E.F.	$n_0 - \xi$		$\xi$		$n \xi$

Or la charge d'une mole d'électrons est  $F$ .

Ceci correspond donc à la production d'une charge  $Q = F \times (n \times \xi)$ .



### 3 – Potentiel d'électrode ou de couple : formule de Nernst

#### a/ Fem et nécessité d'une référence

##### fem d'une pile

La force électromotrice (ou f.e.m) d'une pile est définie comme sa tension à vide (c'est-à-dire pour  $i = 0$ ).

Elle se mesure avec un voltmètre.

On la note  $E = E_+ - E_-$ , où  $E_+$  et  $E_-$  sont les potentiels de chaque demi-pile. Ils sont obtenus avec la formule de Nernst.

Un voltmètre permet donc de mesurer des différences de potentiel entre deux demi-piles. Le potentiel d'une demi-pile ( $E^+$  ou  $E^-$ ) ne dépend pas de l'autre demi-pile, mais uniquement du type d'espèces chimiques présentes dans la demi-pile et de leurs concentrations ou quantités.

Cependant seules les différences sont mesurables (avec un voltmètre), donc si on souhaite mesurer le potentiel  $E$  d'une demi-pile donnée, il faut le faire par rapport à une autre demi-pile qui sert de référence, dite "électrode de référence".

**Électrodes de référence :** (les différentes électrodes de référence décrites ci-dessous ne sont pas à connaître)

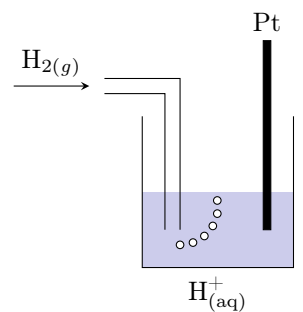
★ La demi-pile de référence est appelée électrode standard à hydrogène (ESH). Elle est constituée par une solution acide où  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol/L}$  qui se comporte comme une solution idéale, dans laquelle bulle du dihydrogène  $\text{H}_2(\text{g})$  à 1 bar se comportant comme un gaz parfait, et connectée par une électrode de platine.

Son potentiel est donc, par définition, de 0 V à toute température.

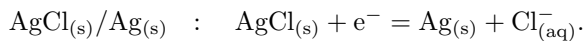
Ainsi, pour mesurer le potentiel  $E$  d'une demi-pile, on la relie à une ESH et on mesure la différence de potentiel avec un voltmètre, sachant que par définition le potentiel de l'ESH est nul.

Cependant l'ESH n'est pas réalisable en pratique (la solution n'est pas idéale, le gaz non parfait...). On peut la mettre en œuvre de façon approchée.

En pratique, on utilise d'autres électrodes de référence, plus compactes et portables, et dont on connaît – via expérience et modèle théorique – la valeur du potentiel par rapport à l'ESH.



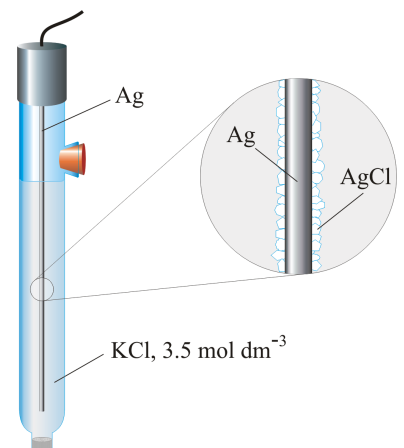
★ Exemple courant : l'électrode saturée au chlorure d'argent, qui met en œuvre le couple



L'électrode est en argent et plonge dans une solution saturée de chlorure de potassium (KCl). Il se forme un précipité de  $\text{AgCl}_{(\text{s})}$  à la surface de l'électrode. La formule de Nernst indique :

$$E = E^\circ + 0,06 \log(1/[\text{Cl}^-])$$

et comme la solution est saturée, on connaît la valeur de  $[\text{Cl}^-]$  (reliée au  $K_s$  de KCl). Le potentiel est donc fixe. Sa valeur par rapport à l'ESH est de 0,199 V à 25°C.



## b/ Formule de Nernst

### Formule de Nernst

Pour un couple Ox/Red, le potentiel d'électrode associé est noté  $E(\text{Ox/Red})$ .

- ▶ Il est défini par rapport à une référence : l'électrode standard à hydrogène.
- ▶ Un potentiel d'électrode mesuré lorsque les constituants sont dans leur état standard (c'est-à-dire que toutes les activités chimiques valent 1) est noté  $E^\circ$ . Les  $E^\circ$  sont mesurés une fois pour toute et sont tabulés.
- ▶ En dehors des conditions standards, il existe une formule qui donne  $E$  : la formule de Nernst, qui pour une demi-équation est

$$E = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{\text{produit des activités côté Ox}}{\text{produit des activités côté Red}} \right),$$

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

Par exemple si la demi-équation s'écrit  $\alpha \text{Ox} + n e^- + \beta \text{H}^+ = \gamma \text{Red} + \delta \text{H}_2\text{O}$ , on a :

$$E = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha ([\text{H}^+]/c^\circ)^\beta}{(a_{\text{Red}})^\gamma}.$$

### Remarques :

- ▶  $a_{\text{Ox}}$  et  $a_{\text{Red}}$  sont les activités de l'oxydant et du réducteur.  
Pour l'activité de  $\text{H}^+$  :  $a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+]/c^\circ$ , avec  $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$  qu'on omet souvent d'écrire.  
On rappelle aussi que  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  car c'est le solvant.
- ▶ **Important :** Les  $E^\circ$  tabulés le sont pour un milieu acide, il faut donc toujours écrire la réaction d'oxydoréduction en milieu acide pour écrire la formule de Nernst (donc équilibrée avec des  $\text{H}^+$  ou des  $\text{H}_3\text{O}^+$ , et non pas avec des  $\text{HO}^-$ ).
- ▶ Le facteur 0,06 est en fait égal à  $\frac{\ln(10) RT}{F}$  avec  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  la constante des gaz parfaits,  $F = N_A e = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  la constante de Faraday, et  $T$  la température. Ce coefficient vaut 0,059 V pour  $T = 298 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$ , souvent arrondi à 0,06 V.  
De plus, on omet toujours l'unité (volt) pour écrire simplement 0,06.

Dans une pile, la formule de Nernst permet de calculer le potentiel de chaque électrode, puis d'en déduire la fem de la pile.

#### ↪<sub>7</sub> Exemple :

On reprend la pile Daniell. On suppose que  $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On donne  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ .

Calculer la f.e.m de la pile.

↪<sub>8</sub> Faire l'EC4.

### III – Prévoir le sens des réactions d'oxydoréduction

Cette partie reprend des éléments vus pour les réactions acides-bases (diagramme de prédominance, échelle de pKa), mais ici c'est le potentiel  $E$  qui joue le rôle du pH, et le potentiel standard  $E^\circ$  qui joue le rôle du pKa.

#### 1 – Diagrammes de prédominance en fonction du potentiel de la solution

Pour un couple Ox/Red simple comme par exemple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , on a la formule de Nernst :

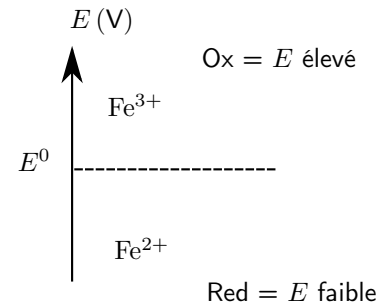
$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

On voit donc que si  $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$ , alors  $E > E^\circ$ , et vice-versa.

On a donc le diagramme de prédominance tracé ci-contre.

On peut alors dire, en fonction du potentiel  $E$  de la solution, quelle est l'espèce majoritaire (le réducteur si  $E < E^\circ$ , l'oxydant si  $E > E^\circ$ ).

**Remarque :** Par convention on trace ces diagrammes verticalement, contrairement au diagramme de prédominance acide/base qui est horizontal.



**Attention,** un tel diagramme où les frontières sont en  $E = E^\circ$  n'est valable que si  $E$  ne dépend pas du pH, et pas non plus d'autres concentrations. Pour ces autres cas, cf chapitre suivant.

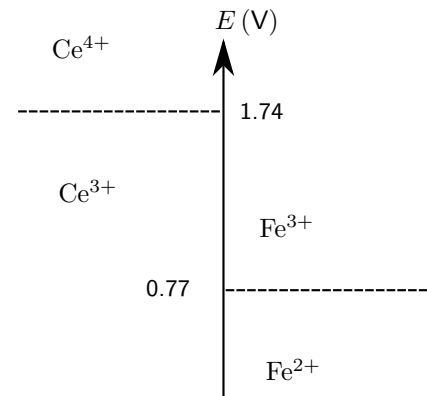
#### 2 – Sens de la réaction entre deux couples, règle du gamma

##### a/ Superposition de diagrammes de prédominance

Prenons deux couples Ox/Red, par exemple  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . On superpose leurs diagrammes de prédominance (ci-contre).

Le potentiel  $E$  de la solution est unique. Donc pour que deux espèces puissent coexister en solution, il faut que leurs zones de prédominance aient une partie en commun. Si ce n'est pas le cas, il n'y a aucun potentiel qui permet d'avoir les deux en même temps.

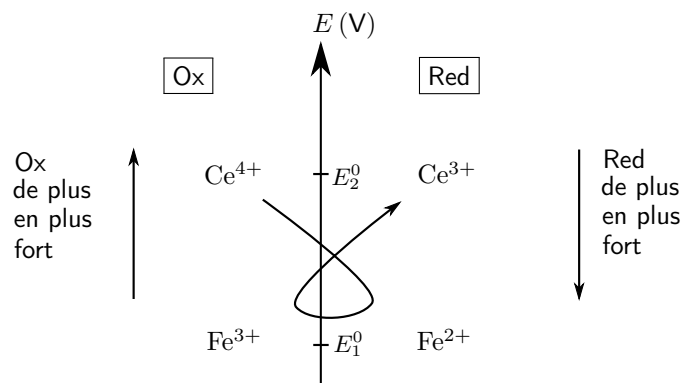
Ici une solution contenant  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sera stable (il existe une zone commune). En revanche si l'on met  $\text{Ce}^{4+}$  en présence de  $\text{Fe}^{2+}$ , il y aura réaction (car  $E$  ne peut pas à la fois être  $> 1,74 \text{ V}$  et  $< 0,77 \text{ V}$ ).



##### b/ Échelle des couples

Pour généraliser le point précédent, on place les couples sur un même axe (cf ci-contre).

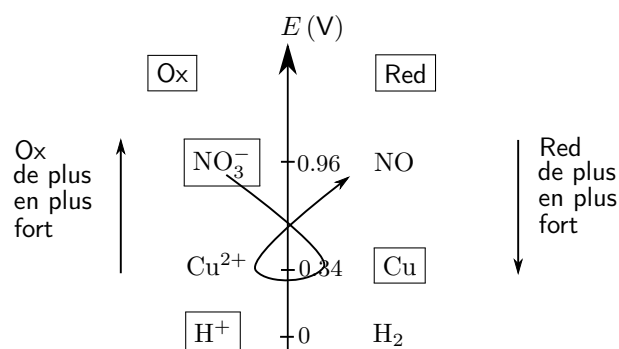
Ceux pour lesquels on peut tracer un gamma dans le "bon sens" vont réagir.



### Méthode pour savoir quelles sont les réactions qui ont lieu :

- ▶ Dans l'échelle des couples, on entoure les espèces chimiques présentes au départ.
- ▶ On regarde celles qui sont telles que dessiner un  $\gamma$  dans le bon sens est possible : toutes ces réactions auront lieu.
- ▶ La réaction prédominante est celle pour laquelle les couples sont le plus éloignés l'un de l'autre (le  $\gamma$  le plus allongé).

↪<sub>9</sub> **Exemple :** On trempe une lame de cuivre solide dans une solution d'acide nitrique ( $\text{NO}_3^- + \text{H}^+$ ). On donne  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(\text{g})}) = 0,96 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$ . Quelle est la réaction qui a lieu ?

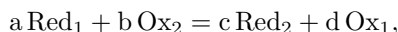


↪<sub>10</sub> Faire l'EC5.

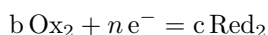
### 3 – Calcul de la constante de réaction en fonction des potentiels

Nous avons vu dans le cas acide-base une relation du type  $K^\circ = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}}$ .

Voyons pour les réactions d'oxydoréduction. On considère la réaction :



obtenue en sommant les deux demi-équations



(avec le même  $n$ ), alors la constante d'équilibre de cette réaction est

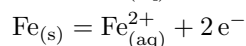
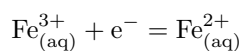
$$K^\circ = 10^{n \times (E_2^\circ - E_1^\circ) / 0,06}.$$

#### Démonstration :

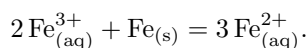
La démonstration utilise le fait que, à l'équilibre, le potentiel de la solution est unique : la formule de Nernst appliqué à tout couple présent en solution donne le même potentiel :

$$E_{\text{couple 1}} = E_{\text{couple 2}}.$$

Prenons un exemple, la réaction entre  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}_{(\text{s})}$ . On donne les couples  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$  ( $E_1^\circ$ ) et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E_2^\circ$ ). Les demi-équations sont :



On multiplie par 2 la première demi-équation et on somme pour éliminer les électrons :



On a donc  $n = 2$  électrons échangés.

La constante de réaction recherchée s'écrit, à l'équilibre :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^3}{[\text{Fe}^{3+}]^2}$$

La méthode est de passer par les formules de Nernst pour chaque couple, à l'équilibre :

$$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} : E = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2},$$

$$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} : E = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log([\text{Fe}^{2+}]^2).$$

Le potentiel de la solution est forcément unique, donc ces deux  $E$  sont bien égaux. Écrivons le, et manipulons jusqu'à faire apparaître  $K^\circ$  :

$$\begin{aligned} E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2} &= E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log([\text{Fe}^{2+}]^2) \\ \Leftrightarrow E_2^\circ - E_1^\circ &= \frac{0,06}{2} \log \left( [\text{Fe}^{2+}] \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} \right) \\ \Leftrightarrow E_2^\circ - E_1^\circ &= \frac{0,06}{2} \log K^\circ \\ \Leftrightarrow \log K^\circ &= \frac{2}{0,06} (E_2^\circ - E_1^\circ) \\ \Leftrightarrow K^\circ &= 10^{\frac{2}{0,06} (E_2^\circ - E_1^\circ)}. \end{aligned}$$

On a bien le résultat attendu.

La formule  $K^\circ = 10^{n \times (E_2^\circ - E_1^\circ) / 0,06}$  permet de démontrer la règle du gamma : si le gamma est dans le bon sens, c'est que  $E_2^\circ - E_1^\circ > 0$ , et on a donc  $K^\circ \gg 1$ .

La réaction est donc **thermodynamiquement favorisée** ( $\Leftrightarrow K^\circ \gg 1$ ).

**Remarque :** En toute rigueur,  $K^\circ \gg 1$  ne suffit pas à démontrer que la réaction se produit dans le sens direct (il faut pour cela comparer  $K^\circ$  à  $Q_{r,\text{ini}}$ ), ni qu'elle est quasi-totale.

Mais ici en solution aqueuse, sauf conditions exceptionnelles, si  $K^\circ > 1$  alors on aura toujours  $Q_{r,\text{ini}} < K^\circ$  et donc sens direct, et si  $K^\circ \gg 1$  on aura toujours une réaction quasi-totale.