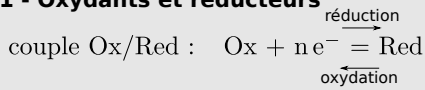


Réactions d'oxydoréduction

I Principes de l'oxydoréduction

1 - Oxydants et réducteurs



2 - Le nombre d'oxydation

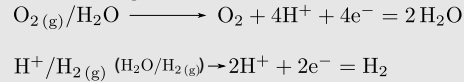
Règles : | n.o.(H) = +I Ox = n.o. élevé
 | n.o.(O) = -II
 (sauf H₂, O₂, H₂O₂)
et somme des n.o. = charge

3 - Lien entre n.o. et structure électronique

4 - Équilibrer une réaction d'oxydoréduction

Écrire les deux demi-équations
Sommer pour éliminer les e⁻

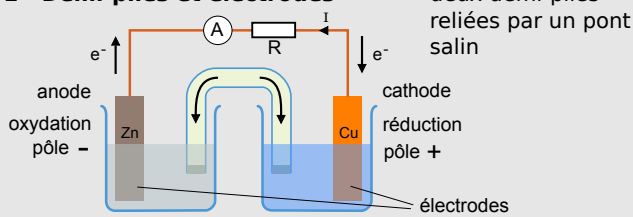
5 - Les couples de l'eau



6 - 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

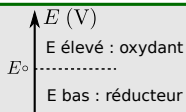
a/ Fem, nécessité d'une référence

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

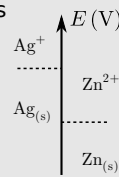


3 - Calcul de K° en fonction des E°

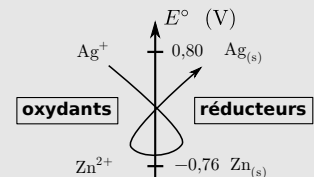
$$K^\circ = 10^{n \times (E_2^\circ - E_1^\circ) / 0,06}$$

2 - Sens de la réaction entre deux couples, règle du ∞

a/ superposition de diagrammes



b/ Échelle des couples



Ce qu'il faut connaître

_____ (cours : I)

- ₁ Quelle est la définition d'une espèce oxydante? et d'un réducteur?

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

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

_____ (cours : II)

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

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

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

_____ (cours : III)

- ₆ Sur une échelle de E° , les oxydants sont-ils à droite ou à gauche?

Ce qu'il faut savoir faire

_____ (cours : I)

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

- ₈ Écrire la demi-équation électronique associée à un couple. Savoir écrire l'équation de réaction entre deux couples. → **EC2**

►₉ 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)

►₁₀ Décrire le fonctionnement d'une pile. →

EC3

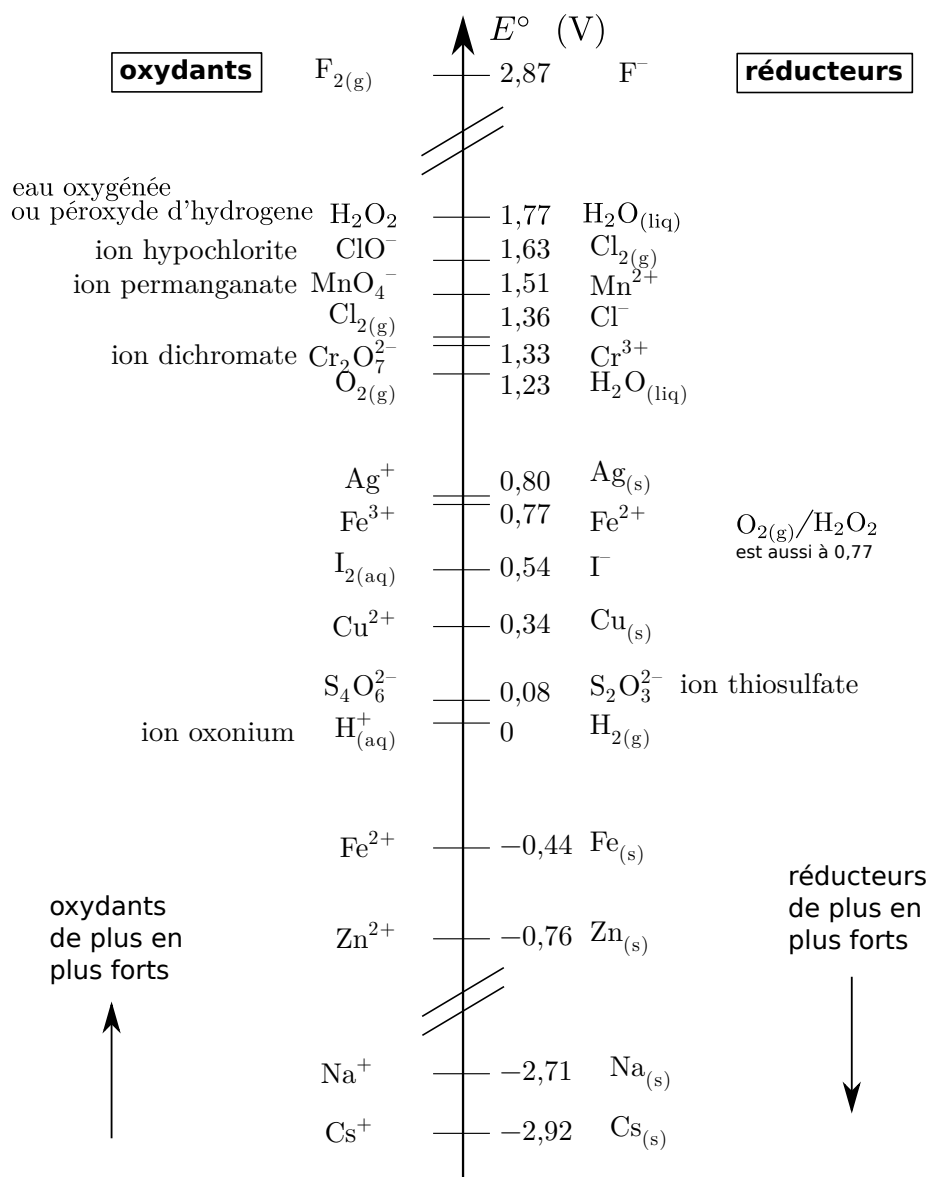
_____ (cours : III)

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

►₁₂ Utiliser une échelle de E° (règle du gamma) pour prévoir les réactions thermodynamiquement favorisées. → **EC5**

Échelle des potentiels standards E° 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

- Trouver le nombre d'oxydation
 - de Fe dans Fe^{3+}
 - de Cl dans Cl^-
 - de O dans O_2
 - de H dans H_2
 - de O puis de H dans H_2O
- I_2 et 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)
- Même question pour le couple Cr^{3+} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- Même question pour le couple Cu^+ et $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Correction

- On note à chaque fois x le nombre d'oxydation cherché.

Fe dans Fe^{3+} : on a $x = \text{charge totale} = +3$, donc +III.

Cl dans Cl^- : on a $x = \text{charge totale} = -1$, donc -I.

O dans O_2 : on a $2x = \text{charge totale} = 0$, donc 0.

H dans H_2 : on a $2x = \text{charge totale} = 0$, donc 0.

O dans H_2O : -II (cas normal pour l'oxygène).

H dans H_2O : +I (cas normal pour l'hydrogène).
- I dans I_2 : on a $2x = \text{charge totale} = 0$, donc 0.

I dans IO_3^- : on a $x + 3 \times (-2) = \text{charge totale} = -1$, donc $x = 5$, donc +V.

L'oxydant est donc IO_3^- (n.o. le plus élevé des deux), et le réducteur est I_2 .
- Cr dans Cr^{3+} : $x = \text{charge totale} = +3$, donc +III.

Cr dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $2x + 7 \times (-2) = \text{charge totale} = -2$, donc $x = 6$, donc +VI.

L'oxydant est donc $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (n.o. le plus élevé des deux), et le réducteur est Cr^{3+} .
- Cu dans Cu^+ : +I.

Cu dans $\text{Cu}(\text{OH})_2$: $x + 2 \times (-2) + 2 \times (+1) = 0$, donc $x = 2$, donc +II.

L'oxydant est donc $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (n.o. le plus élevé des deux), et le réducteur est Cu^+ .

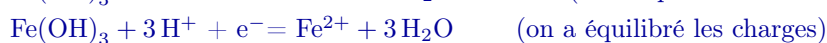
Exercice C2 – Écrire une demi-équation ou une équation d'oxydoréduction

- Écrire la demi-équation d'oxydoréduction des couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$, et $\text{CrO}_4^-/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
- Écrire l'équation de la réaction entre les couples $\text{CrO}_4^-/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (en milieu acide).
- Donner les deux couples de l'eau. Écrire les demi-équations associées à chaque couple.

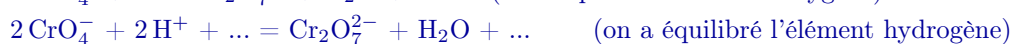
Correction

- Pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ on a simplement $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$.

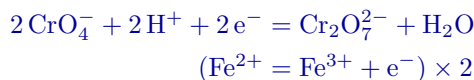
Pour $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ on suit les étapes :



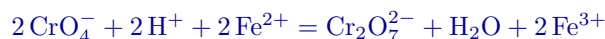
Pour $\text{CrO}_4^- / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



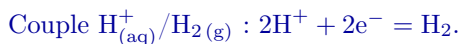
2 - On additionne les deux demi-équations :



pour obtenir



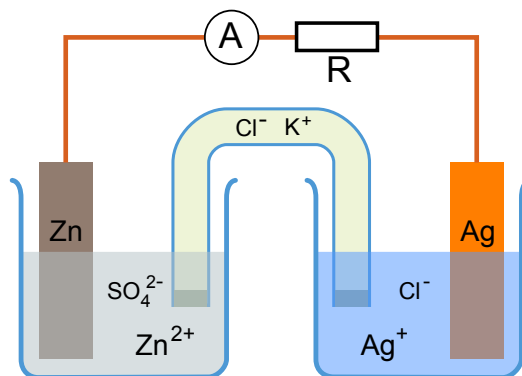
3 - Voir dans le cours pour les détails.



Exercice C3 – Décrire le fonctionnement d'une pile

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



Correction

1 - On indique que le couple Zn^{2+}/Zn est à l'anode. Or l'anode est le siège de l'oxydation. On a donc la demi-équation

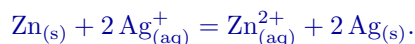


On indique que le couple Ag^+/Ag est à la cathode. Or la cathode est le siège de la réduction. On a donc la demi-équation



On peut alors compléter le schéma comme ci-contre.

L'équation bilan est la somme des deux demi-équations, pondérées de sorte que les électrons disparaissent (donc on multiplie celle avec Ag par 2) :

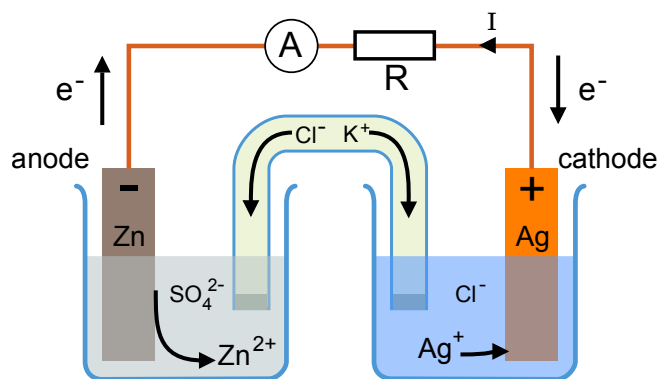


2 - Pour un avancement ξ de la réaction de fonctionnement, il s'échange 2ξ moles d'électrons.

La charge débitée s'écrit donc $Q = 2\xi \times F$, avec F la charge d'une mole d'électrons (c'est la constante de Faraday).

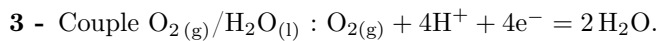
Calculons ξ_{max} : le réactif limitant est Ag^+ (car le zinc solide est en excès), et si $n_0 = c_0V$ est la quantité initiale de Ag^+ , alors ξ_{max} est donné par $n_0 - 2\xi_{\text{max}} = 0$, soit $\xi_{\text{max}} = n_0/2 = c_0V/2$.

Finalement : $Q = 2\xi_{\text{max}}F = 2 \frac{c_0V}{2} F = c_0VF$, soit $Q = 965 \text{ C}$.



Exercice C4 – Utilisation de la formule de Nernst

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



Correction

1 - $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \right)$. 2 - $E = E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}}^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{1 \times [\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$.

3 - $E = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0,06}{4} \log (p_{\text{O}_2} \times [\text{H}^+]^4)$.

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 Cu^{2+}/Cu ($E^\circ = 0,34\text{ V}$).

2 - Deux solutions contenant respectivement les ions Fe^{2+} et 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 Zn^{2+}/Zn ($E^\circ = -0,76\text{ V}$).

3 - Montrer que l'ion Cu^+ est instable. Identifier la réaction qui a lieu.

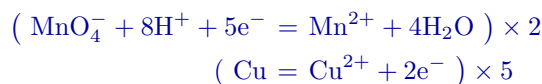
On donne les couples Cu^+/Cu ($E^\circ = 0,52\text{ V}$) et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ($E^\circ = 0,16\text{ V}$).

Correction

1 - Faire une échelle de E° (cf par exemple celle page 2) et entourer les espèces présentes (ici MnO_4^- et Cu). On peut faire un gamma dans le sens direct, donc la réaction est thermodynamiquement favorisée ($K^\circ \gg 1$) et va être quantitative (c-à-d va avoir lieu de façon quasi-totale).

Autre méthode : faire des diagrammes de prédominance de chaque couple côte à côte. On constate alors que MnO_4^- et Cu n'ont pas de zone de potentiel commun, donc ils ne peuvent pas coexister en solution.

Écriture de la réaction : il faut suivre la méthode d'écriture des demi-équations, qui mène ici à :



2 - Même méthode : échelle des E° où on entoure les espèces présentes au départ, donc Fe^{2+} et Zn^{2+} . Pas de gamma dans le sens direct.

Ou diagrammes de prédominance de chaque couple : il y a une zone commune.

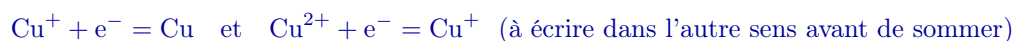
La réaction n'est donc pas favorisée, elle n'a pas lieu.

3 - Échelle de E° et on entoure Cu : on peut faire un gamma dans le bon sens.

Ou bien méthode avec diagrammes de prédominance : les domaines de stabilité de Cu^+ sont disjoints : il n'existe aucun domaine de potentiel pour lequel Cu^+ est l'espèce prédominante des deux couples à la fois.

Conclusion : Cu^+ est incompatible avec lui-même.

Il y a une réaction spontanée, obtenue en sommant les demi-équations des deux couples :



Soit donc :



On reconnaît une réaction de dismutation, car le cuivre Cu joue à la fois le rôle de réducteur et d'oxydant.

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 ?

- On identifie avec $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$: Cl_2 est l'oxydant et Cl^- le réducteur.
- Le couple est donc Cl_2/Cl^- . (On écrit toujours Ox/Red)
- Telle qu'écrite, il s'agit de la réduction, puisque l'oxydant (Cl_2) est transformé en le réducteur en (Cl^-).

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 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 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 (O_2 , O_3) ou seulement H (H_2), le n.o. est 0 ;
 - autre exemple courant, l'eau oxygénée H_2O_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.

→₂ Faire l'**EC1**.

3 – Lien entre n.o. et structure électronique

(cette partie n'est pas très importante et n'est pas vraiment à retenir)

Ci-dessus nous avons donné les règles pratiques pour trouver le n.o. Mais d'où proviennent ces règles ?

Le n.o. est en fait lié à la structure électronique de l'atome. Seuls les électrons de valence interviennent.

Rappels sur les électrons de valence, avec deux exemples :

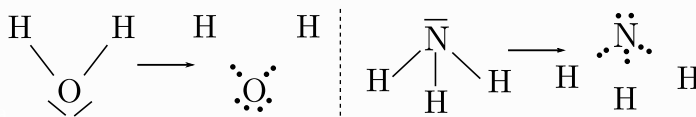
- oxygène : O, $\underbrace{1s^2}_{\text{cœur}} \underbrace{2s^2 2p^4}_{\text{valence}}$, soit 6 électrons de valence ;
- hydrogène : H, $\underbrace{1s^1}_{\text{valence}}$, soit 1 électron de valence.

Autre rappel : dans un édifice polyatomique, les liaisons sont modélisées par des doublets liants d'électrons, représentés sur le schéma de Lewis.

Définition du n.o.

Pour déterminer les n.o., on attribue les deux électrons de chaque doublet liant à l'atome le plus électronégatif. On attribue les doublets non liants à l'atome qui les porte.

Puis on compte le nombre d'électrons attribués à un atome donné. On fait la différence entre le nombre d'électrons de valence de l'atome et le nombre d'électrons attribués : ceci donne le n.o.



Exemples :

- ▷ H₂O : c'est O qui est le plus électronégatif, et donc à qui on attribue les électrons des doublets. Ainsi O possède 8 électrons, or il a 6 électrons de valence, donc son n.o. est $6 - 8 = -2$. Et H (celui de gauche ou de droite) possède 0 électron, or il a un électron de valence, donc son n.o. est $1 - 0 = +1$.
- ▷ NH₃ : c'est N qui est le plus électronégatif, et donc à qui on attribue les électrons des doublets. Ainsi N possède 8 électrons, or il a 5 électrons de valence, donc son n.o. est $5 - 8 = -3$. Et H (l'un des trois) possède 0 électron, or il a un électron de valence, donc son n.o. est $1 - 0 = +1$.

Comme H est en général peu électronégatif par rapport aux autres éléments, on ne lui attribue pas les électrons de son unique doublet liant, et il a toujours un n.o. de $1 - 0 = +1$. De même, comme O est souvent plus électronégatif que les autres éléments, on lui attribue tous les électrons des quatre doublets qui l'entourent (règle de l'octet) et il a alors un n.o. de $6 - 8 = -2$. Ceci justifie les règles énoncées ci-dessus.

Lorsqu'il y a des liaisons entre deux mêmes atomes, alors on attribue un électron à chacun. Ceci permet d'expliquer les exceptions :



- ▷ Dans H₂ ou O₂, chaque élément a bien le même nombre d'électrons que son nombre de valence, d'où des n.o. nuls.
- ▷ Dans H₂O₂, on constate que chaque O possède 7 électrons, d'où un n.o. de $6 - 7 = -1$.

Enfin, la structure électronique permet de connaître les n.o. maximum et minimum d'un élément. Exemple :

- ▷ Carbone C : $1s^2 \underbrace{2s^2 2p^2}$, soit 4 électrons de valence.

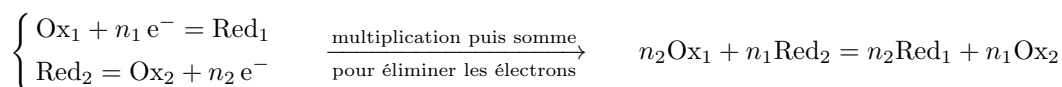
Si on ne lui attribue aucun électrons, alors son n.o. maximal est $4 - 0 = +4$ (ex. : CO₂).

Comme il respecte la règle de l'octet il est entouré de 4 doublets, et si on lui attribue tous les électrons (soit 8), alors son n.o. minimal est $4 - 8 = -4$ (ex. : CH₄).

4 – 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)

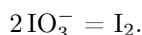
Comment faire dans des cas concrets ?

D'abord équilibrer les demi-équations

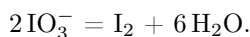
Il faut connaître la méthode permettant d'équilibrer une demi-équation.

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

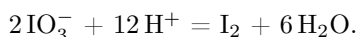
1 – On équilibre l'élément principal (ici l'iode I) :



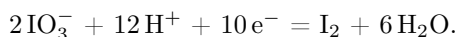
2 – On équilibre l'élément oxygène à l'aide de H_2O :



3 – On équilibre l'élément hydrogène à l'aide de H^+ :

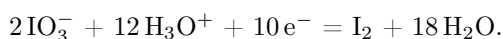


4 – On équilibre les charges à l'aide d'électrons :

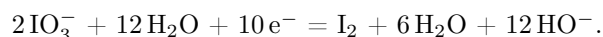


Facultatif :

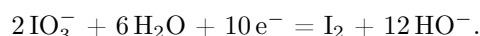
5.a – Si on est en milieu **acide** (présence de H_3O^+), on préfère transformer les ions H^+ en ions H_3O^+ . On le fait en ajoutant de l'eau à gauche et à droite et en utilisant $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$. Ici on ajoute 12 H_2O à droite et à gauche (et donc à gauche on a 12 $\text{H}_2\text{O} + 12 \text{H}^+$ que l'on transforme en 12 H_3O^+) :



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



Puis on simplifie les H_2O :



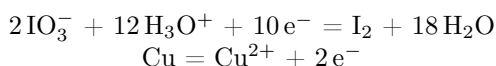
À la fin, il faut bien vérifier que les charges et que chaque élément chimique sont bien équilibrés.

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.

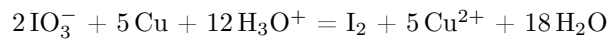
Puis ajouter les deux demi-équations

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 :



→₃ 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.

5 – Les couples de l'eau

Couples ox/red de l'eau

Les couples impliquant H_2O sont très importants dès que l'on travaille en solution aqueuse. (il faut les connaître et savoir établir leurs demi-équations)

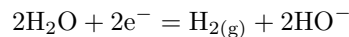
- ▶ $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
 $E^\circ = 1,23\text{ V}$ (cf partie II).
- ▶ $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$, ou de façon équivalente $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_2(\text{g})$.
 $E^\circ = 0\text{ V}$ (cf partie II).

Établissons les demi-équations correspondantes.

- ▶ Couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$:
 $\text{O}_2(\text{g}) + \dots = 2\text{H}_2\text{O} + \dots$ (on a équilibré l'élément oxygène)
 $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O} + \dots$ (on a équilibré l'élément hydrogène)
 $\boxed{\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}}$ (on a équilibré les charges)

- ▶ $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$, ou de façon équivalente $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_2(\text{g})$:
 $\text{H}^+ + \dots = \text{H}_2(\text{g}) + \dots$
 $2\text{H}^+ + \dots = \text{H}_2(\text{g}) + \dots$ (on a équilibré l'élément hydrogène)
 $\boxed{2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})}$ (on a équilibré les charges)

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



6 – 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 Cu^+/Cu : $\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$
et le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$: $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$
Donc 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.

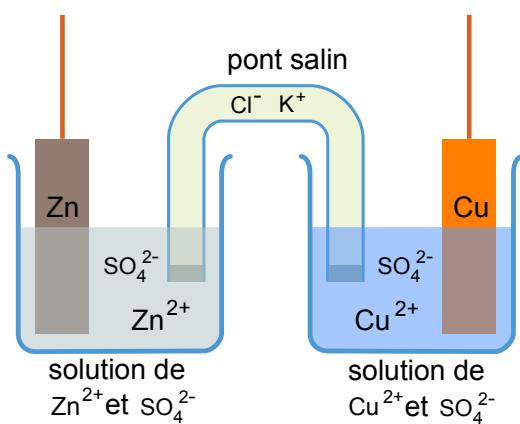
Une pile est donc un moyen d'effectuer une réaction d'oxydoréduction en faisant transiter les électrons par un circuit extérieur.

1 – Demi-piles et électrodes

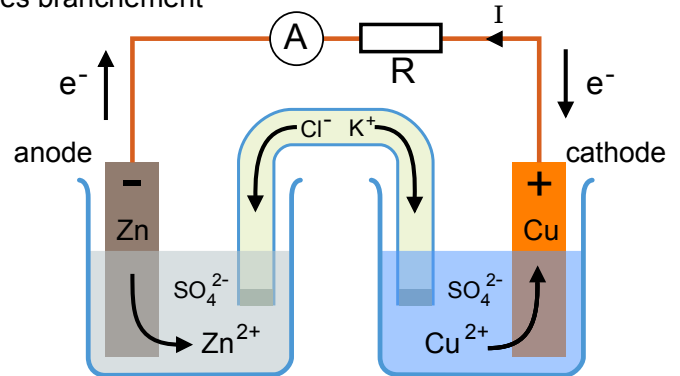
Une pile est constituée de deux demi-piles, qui chacune contient un couple Ox/Red. Elles sont reliées entre elles par un pont salin, et par un circuit extérieur (qui peut alimenter une résistance, ou simplement être un voltmètre qui fait une mesure).

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 :

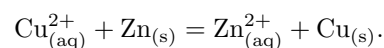
► À gauche :

- zinc consommé, donc $\text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-}$.
- 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.

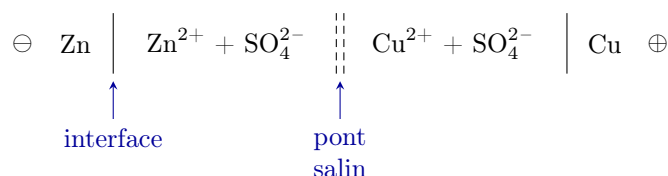
► À droite :

- dépôt de cuivre, donc $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cu}_{(\text{s})}$.
- 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 +.

Le potentiel $V_+ - V_-$ est positif.

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...).

→₄ 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 ξ , 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.	$n_0 - \xi$		ξ		$n \xi$

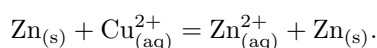
Or la charge d'une mole d'électrons est F .

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

Exemple :

On considère la pile Daniell avec les concentrations précédentes en ions cuivre et zinc. On précise en plus que les deux compartiments ont un même volume $V = 100 \text{ mL}$ de solution, et que le cuivre en solution est le réactif limitant. Calculons la charge maximale que peut débiter la pile.

Nous utilisons la formule $Q = i \Delta t = n \xi_{\text{max}} F$, avec ξ_{max} l'avancement maximal de l'équation bilan de fonctionnement de la pile, qui est



Cette équation est obtenue en sommant deux demi-équations qui utilisent chacune $2 e^-$, donc $n = 2$ ici.

On suppose que le réactif limitant est le cuivre en solution. Il y en a $n_0 = [\text{Cu}^{2+}]_0 \times V = 10^{-4}$ mol. Ceci donne donc $\xi_{\max} = 10^{-4}$ mol (car pour ξ quelconque dans un tableau d'avancement, la quantité de matière en $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ est $n_0 - \xi$, qui est nulle pour $\xi = n_0$).

On a donc $Q = i \Delta t = 2 \xi_{\max} F = 19,3$ C.

On peut convertir en A · h (ampère heure), car 1 coulomb = 1 A · s = 1/3600 A · h. Donc $Q = 5,4$ mA · h.

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.

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)

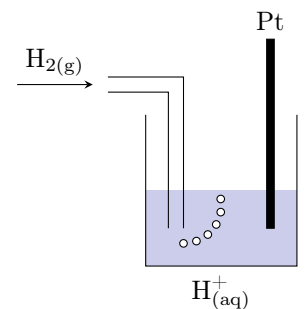
★ La demi-pile de référence est appelée électrode standard à hydrogène (ESH). Elle est constituée par une solution acide où $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1$ mol/L qui se comporte comme une solution idéale, dans laquelle bulle du dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ à 1 bar se comportant comme un gaz parfait,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

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

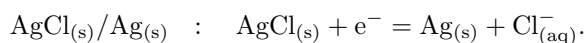
Ainsi, pour mesurer le potentiel E d'une demi-pile, on la relie à une ESH et on mesure la différence de potentiel avec un voltmètre, sachant que par définition le potentiel de l'ESH est nul.

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.



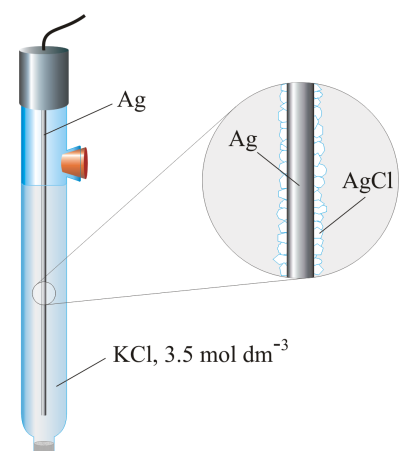
★ Exemple courant : l'électrode saturée au chlorure d'argent, qui met en œuvre le couple



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° . Les E° 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_{Ox} et a_{Red} sont les activités de l'oxydant et du réducteur.
Pour l'activité de 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° 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 H^+ ou des H_3O^+ , et non pas avec des 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, $F = N_A e = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ la constante de Faraday, et T la température. Ce coefficient vaut 0,06 environ pour $T = 298 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$.

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

→₅ 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.

La borne + concerne le couple Cu^{2+}/Cu . Son potentiel est donc

$$E_+ = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ} = 0,34 + 0,03 \log 10^{-3} = 0,25 \text{ V}.$$

La borne - concerne le couple Zn^{2+}/Zn . Son potentiel est donc

$$E_- = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^\circ} = -0,76 + 0,03 \log 10^{-2} = -0,82 \text{ V}.$$

La f.e.m mesurée initialement avec un voltmètre (donc pour $i = 0$) est donc $E = E_+ - E_- = 1,07 \text{ V}$.

→₆ 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° 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 :

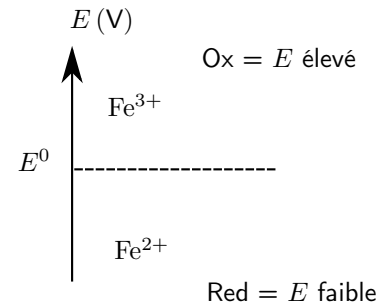
$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

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. S'il y a une telle dépendance en le pH, il faudra utiliser un diagramme de prédominance plus compliqué : le diagramme potentiel-pH que l'on va voir dans le chapitre suivant.

De même, si dans la formule de Nernst il intervient d'autres activités (celle d'un gaz, une autre concentration), alors il faut les fixer par convention (convention de tracé). Nous en parlerons au chapitre suivant.

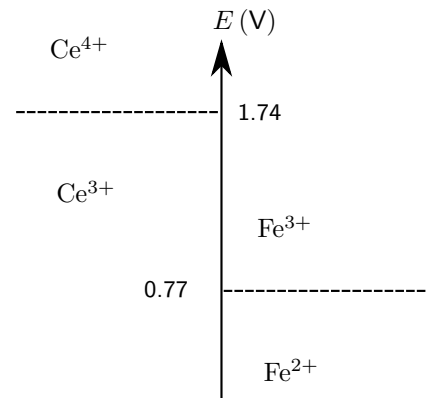
2 – Sens de la réaction entre deux couples, règle du gamma

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.

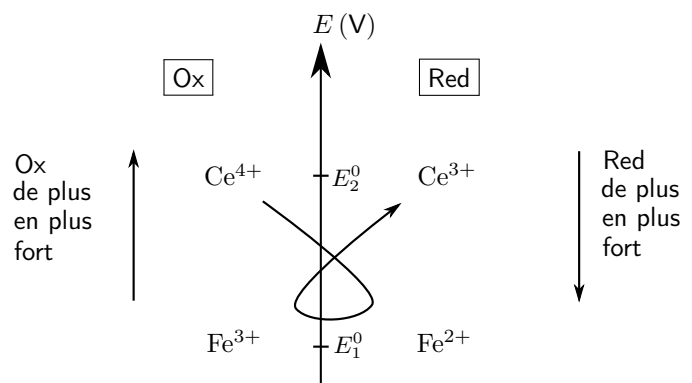
Ici une solution contenant Ce^{3+} et Fe^{3+} sera stable (il existe une zone commune). En revanche si l'on met Ce^{4+} en présence de Fe^{2+} , il y aura réaction (car E ne peut pas à la fois être $> 1,74 \text{ V}$ et $< 0,77 \text{ V}$).



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.



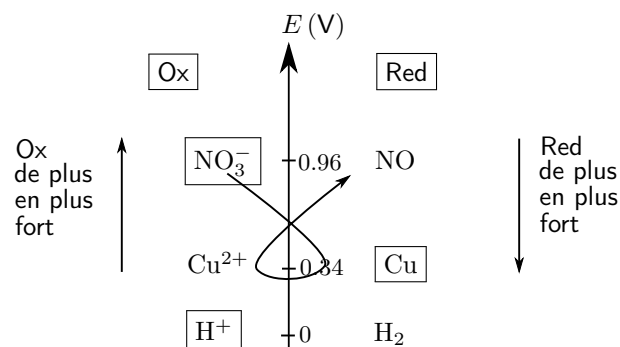
Méthode pour savoir quelles sont les réactions qui ont lieu :

- ▶ Dans l'échelle des couples, on entoure les espèces chimiques présentes au départ.
- ▶ On regarde celles qui sont telles que dessiner un γ 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 γ le plus allongé).

↪₇ **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 ?

On construit l'échelle ci-contre, et on encadre les espèces présentes initialement. On trace ensuite le plus grand γ possible dans le sens direct.

On voit donc que les ions NO_3^- vont réagir avec le cuivre solide.

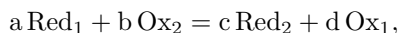


↪₈ Faire l'EC5.

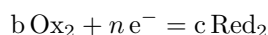
3 – Calcul de la constante de réaction en fonction des potentiels

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

Dans le cas des réactions d'oxydoréduction, il existe un lien similaire entre la constante d'équilibre de la réaction entre deux couples et les E° des couples. En effet, si l'on considère la réaction



obtenue en sommant les deux demi-équations



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

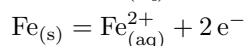
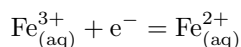
$$K^\circ = 10^{n \times (E_2^\circ - E_1^\circ) / 0,06}.$$

Démonstration :

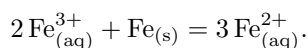
La démonstration utilise le fait que, à l'équilibre, le potentiel de la solution est unique : la formule de Nernst appliqué à tout couple présent en solution donne le même potentiel :

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

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

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

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° 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.