

Chapitre 4 : les équilibres d'oxydoréduction

I Echange d'électron(s) entre deux espèces

1) Réaction d'oxydoréduction

C'est une réaction qui met en jeu un d'électrons entre deux réactifs appelés et L'oxydant des électrons, il est ou subit une (..... d'électron(s)). Le réducteur des électrons, il est ou subit une (..... d'électron(s)).

2) Nombre d'oxydation

- Le **nombre d'oxydation** d'un élément (n.o.), noté en chiffres romains et précédé de son signe, dans une espèce chimique est une grandeur sans dimension qui caractérise l'état d'oxydation de cet élément au sein d'une espèce chimique.
- **C'est la charge qu'il porterait si les deux électrons de chaque liaison covalente à laquelle participe éventuellement cet atome étaient attribués à l'atome le plus électronégatif.** Dans le cas d'une liaison entre deux atomes d'un même élément, les électrons sont partagés équitablement.
- Pour un édifice de charge globale q , les n.o. correspondant en une répartition formelle de la charge globale,

$$\sum n.o. = q$$

Il est indispensable d'écrire les structures de Lewis pour trouver les n.o. des éléments d'une espèce !

Exemples	Fe : ·	F : ·	Mn ²⁺ :
	Cl ₂ :	O ₂ :	
	Eléments dans l'ammoniac		dans l'eau

Eléments dans l'ion ammonium NH₄⁺ :

- Quels sont les n.o. *possibles* rencontrés pour les différents éléments ?
 - Le n.o. le plus élevé que l'on peut rencontrer pour un élément sous forme atomique correspondrait à la perte formelle de tous ses électrons de valence (H : +I ; O : +II ; Mn : +VII etc.)
 - Le n.o. le plus faible que l'on peut rencontrer pour un élément sous forme atomique correspondrait à un gain formel d'électrons complétant sa couche de valence jusqu'à la configuration électronique du gaz rare suivant (H : -I, halogènes : -I ; O : -II).
 - Exemple : pour le carbone, on peut rencontrer théoriquement les n.o. (ou degrés d'oxydation) de
-
-
- Quels sont les n.o. les plus probables pour un élément ?

Les n.o. les plus probables correspondent à une stabilité importante de la configuration électronique retenue pour l'ion (ou atome) de l'élément considéré donc avec (sous)couche pleine ou moitié pleine (pour les métaux).
 - Application importante à l'oxygène et l'hydrogène :
 - L'oxygène étant l'élément le plus électronégatif du tableau périodique mis à part le fluor, on lui attribue les deux électrons des deux doublets liants qui l'entourent. Son n.o. vaut donc fréquemment -II. Ce n'est plus le cas s'il est lié au fluor ou à d'autres oxygènes
- | | | | |
|---------------------------------|-------------------|---|-------------------------------|
| H ₂ O ₂ : | OF ₂ : | S ₂ O ₈ ²⁻ | MnO ₄ ⁻ |
|---------------------------------|-------------------|---|-------------------------------|
- L'hydrogène est souvent relié par un doublet non liant à d'autres éléments tels que C, O, N, les halogènes etc. Son n.o. vaut ainsi souvent +I. Mais il a un n.o. de -I quand il est lié à des atomes moins électronégatifs que lui
- | | | |
|-------|------------------|---------------------|
| NaH : | H ₂ : | Mg(OH) ₂ |
|-------|------------------|---------------------|

3) Couple oxydant/réducteur

L'élément manganèse dans les espèces MnO_4^- et Mn^{2+} n'a pas le même n.o.

- Le passage de Mn^{2+} à MnO_4^- se traduit par du n.o. du manganèse : il s'agit d'une
L'élément Mn est alors
- Le passage de MnO_4^- à Mn^{2+} se traduit par du n.o. du manganèse : il s'agit d'une
L'élément Mn est alors
- Les deux espèces sont dites conjuguées et forment un couple oxydant/réducteur noté Ox/Red, l'espèce dont le n.o. est le plus haut, capable de recevoir des électrons, étant l'oxydant ; l'autre espèce étant le réducteur.
- Couples à connaître :
 - Les deux couples de l'eau : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$;
 - Ion permanganate $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$;
 - Ion tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ion thiosulfate ;
 - Ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$;
 - Peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
 - Ion hypochlorite ClO^-/Cl^- ;

Remarque :

$\text{H}^+_{(\text{aq})}$; $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$; $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ sont équivalents d'un point de vue redox. $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ sera préféré à $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ uniquement pour simplifier.

4) Demi-équation rédox

On peut écrire entre les deux espèces d'un même couple ox/red une rédox (attention, c'est une équation qui ne symbolise aucune réaction réelle, les électrons n'existant pas en solution aqueuse).

Méthode :

- Déterminer les n. o. de l'élément dans les deux espèces oxydant et réducteur
- Ecrire l'ébauche de la demi-équation sans les nombres stoechiométriques,
- Ajuster les nb stoechiométriques pour conserver, le cas échéant, les éléments communs à l'ox et au red autres que O et H,
- Conserver l'élément H avec des ions H^+
- Conserver l'élément O avec des molécules d'eau.
- Conserver la charge globale avec des électrons
- Remarque : si la réaction se fait en milieu basique (présence d'ions $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$), « faire disparaître » les ions H^+ en ajoutant de part et d'autre du signe égal des ions $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$, ces derniers se combinant avec les ions $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ pour donner $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.
- Vérifier
 - la
 - la
 - la cohérence de l'équation (**aucune espèce commune de chaque côté de la flèche, nombres stoechiométriques les plus faibles possibles**).
 - la cohérence en terme de n.o. de la $\frac{1}{2}$ équation obtenue.

5) Equation d'une réaction d'oxydoréduction

Elle fait intervenir l'oxydant ox1 d'un premier couple ox1/red1 qui réagit avec le réducteur red2 d'un deuxième couple ox2/red2 pour donner red1 et ox2.

Méthode :

- On écrit les demi-équations rédox des deux couples dans le sens correspondant à la transformation.
- On les combine en les multipliant si besoin est par des nombres entiers de manière à ce que le nombre d'électrons perdus dans l'équation d'oxydation soit identique au nombre d'électrons gagnés dans l'équation de réduction. Ils disparaissent ainsi dans l'équation finale. Cette équation est écrite avec une flèche, à ce stade de l'année.
- On vérifie ...

Application : écrire l'équation d'oxydoréduction entre l'oxydant du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ et le réducteur du couple $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} / \text{CH}_3\text{COOH}$ en milieu acide puis en milieu basique.

II Piles électrochimiques

Lors d'une réaction d'oxydoréduction le transfert d'électrons peut être :

- **direct** : les espèces sont au sein de la solution et l'énergie chimique libérée par la réaction est transformée en énergie thermique.
- **indirect** : les deux couples mis en jeu sont séparés dans deux compartiments distincts par une jonction électrolytique. L'énergie électrique est alors récupérable sous forme d'énergie électrique.

1) Historique

1^{ère} pile : Volta en 1799.

Dans une lettre écrite en mars 1800, Volta explique comment il a fabriqué la première pile alors dénommée « organe électrique artificiel » :

« Je me fournis de quelques douzaines de petites plaques rondes ou disques de cuivre, de laiton, ou mieux d'argent, d'un pouce de diamètre (...), et d'un nombre égal de plaques de zinc. (...) Je prépare, en outre, un nombre assez grand de rondelles de carton, de peaux ou de quelque autre matière spongieuse capable d'imbiber ou de retenir beaucoup d'eau ou de l'humeur dont il faudra pour le succès des expériences qu'elles soient bien trempées. Ces (...) disques mouillés, je les fais un peu plus petits que les disques ou plateaux métalliques, afin qu'interposés à eux de la manière que je dirai bientôt ils n'en débordent pas.(...).

Je pose donc horizontalement sur une table ou base quelconque, un des plateaux métalliques, par exemple un d'argent, et sur ce premier j'en adapte un de zinc ; sur ce second je couche un des disques mouillés, puis un autre plateau d'argent, suivi immédiatement d'un autre de zinc, auquel je fais succéder encore un disque mouillé. Je continue ainsi de la même façon, accouplant un plateau

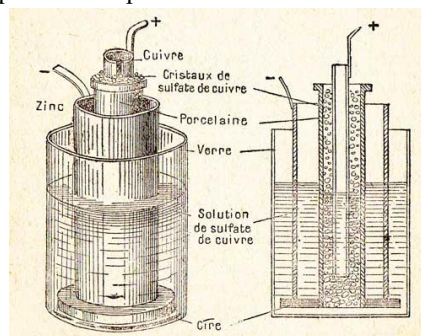
d'argent avec un de zinc, et toujours dans le même sens, c'est-à-dire toujours l'argent dessous et le zinc dessus, ou vice versa, selon que j'ai commencé, et interposant à chacun de ces couples un disque mouillé : je continue, dis-je, à former de ces étages un colonne aussi haute qu'elle peut se soutenir sans s'écrouler.

Or, si elle parvient à contenir environ vingt de ces étages ou couples de métaux, elle sera déjà capable (...) de frapper les doigts avec lesquels on vient toucher ses deux extrémités (la tête et le pied d'une telle colonne), d'un ou de plusieurs petits coups, et plus ou moins fréquents suivant qu'on réitère ces contacts ; chacun desquels coups ressemble parfaitement à [une] légère commotion. »

Cette découverte permit à Volta de recevoir bien des honneurs. Napoléon fit construire une batterie de 600 piles pour l'École Polytechnique en 1813. Mais la pile Volta fut rapidement abandonnée car la tension à ses bornes chutait trop rapidement. Daniell et Leclanché entre autres mirent au point des piles plus performantes.

D'après R. Massain, *Physique et physiciens*, Magnard, 1939.

Daniell, chimiste anglais invente une nouvelle pile en 1836 qui porte son nom, elle est la première dont la durée de vie soit suffisante pour faire fonctionner des appareils. Daniell améliore en fait une pile existant déjà en remplaçant le pont salin qui était la paroi d'un intestin de bœuf par un vase poreux



2) Réalisation de la pile Daniell

En branchant un ampèremètre aux bornes de la pile représentée ci-dessus, on mesure une intensité non nulle

3) Définitions associées

- **électrode** : conducteur où les porteurs de charge sont des électrons (métal graphite par ex) en contact avec un milieu conducteur (électrolyte) où les porteurs de charge sont des ions (solution aqueuse, solide ionique).
- **demi-pile** : ensemble constitué de l'électrode et du milieu conducteur qui l'entoure au sein desquels se trouve l'oxydant et le réducteur d'un même couple ox/red, l'oxydant ou le réducteur pouvant eux-mêmes être l'électrolyte ou le conducteur.
 Ex : $\text{Cu}_{(s)}$ dans une solution de sulfate de cuivre : couple ox/red ?
 $\text{Pt}_{(s)}$ dans une solution d'ions fer (II) et fer (III). Couple ox/red ?
- **pont salin (ou jonction électrolytique)** : il relie deux demi-piles. Le pont salin est souvent constitué d'une solution conductrice (KNO_3 , KCl ou NH_4NO_3 par exemple inertes) figée dans un gel à l'intérieur d'un tube en U. Il peut aussi être constitué d'une paroi poreuse permettant l'échange d'ions entre les deux demi-piles.
- **cellule électrochimique (ou cellule galvanique)** : c'est l'association de deux demi-piles reliées par une jonction électrolytique.
- **pile** : cellule électrochimique fonctionnant comme générateur
- **électrolyseur** : cellule électrochimique fonctionnant comme un récepteur (avec un générateur extérieur). Les termes de « pile rechargeable » sont à bannir.
- **anode** : électrode au sein de laquelle a lieu une oxydation. Pour une pile (générateur)
- **cathode** : électrode au sein de laquelle a lieu une réduction. Pour une pile (générateur)

4) Porteurs de charge

- Dans le circuit extérieur et dans les électrodes, un courant circule grâce aux
- Dans les solutions et dans le pont salin, un courant circule grâce aux
- * Les deux rôles du pont salin : -
-

5) Schéma conventionnel d'une pile :

On indique la borne négative de la pile à gauche et la borne positive à droite.

| représente un changement de phase.

|| représente une jonction électrolytique

Exemple de la pile Daniell :

Remarque : cette pile est l'association des deux demi-piles : $\text{Zn}_{(s)} | \text{Zn}^{2+}; \text{SO}_4^{2-} ||$ et $|| \text{Cu}^{2+}; \text{SO}_4^{2-} | \text{Cu}_{(s)}$

6) Force électromotrice d'une pile

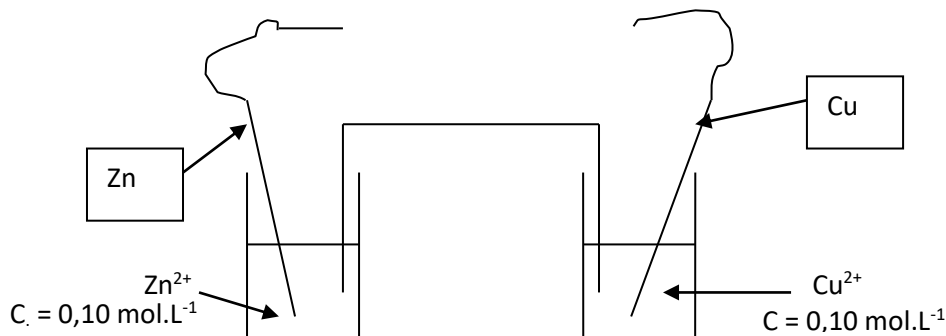
Par définition, c'est la différence de potentiel entre la borne positive et la borne négative de la pile à intensité nulle :

$$e = \Delta E = (V^+ - V^-)_{i=0}$$

De par la symbolisation de la pile,

$$e = \Delta E = (V^{\text{droit}} - V^{\text{gauche}})_{i=0}$$

Mesure :

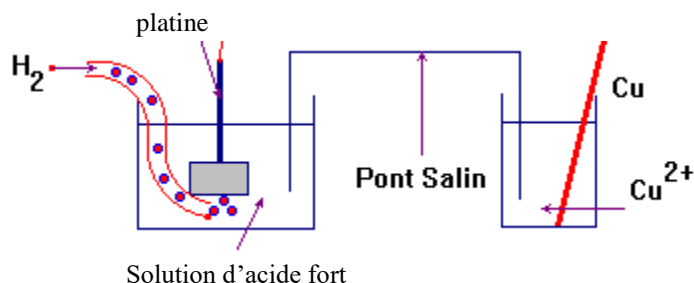


III Potentiel d'électrode et formule de Nernst

1) Définition du potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction d'un couple

Le potentiel d'une électrode au sein de laquelle se trouve un couple ox/red est, par définition, la f.é.m. algébrique de la pile constituée par cette électrode A DROITE et par l'électrode standard à hydrogène (E.S.H.) à gauche.

Ainsi, pour définir le potentiel de l'électrode cuivre/sulfate de cuivre de la pile Daniell précédente, on construit la pile suivante et on mesure sa tension algébrique



L'E.S.H. est une électrode à bien connaître :

C'est une électrode dont l'élément est l'hydrogène (platine plongeant dans une solution acide où on fait barboter du gaz dihydrogène ; le couple mis en jeu est donc H_3O^+/H_2 ou H_2O/H_2 en milieu acide) dans les conditions standard c'est-à-dire pour lesquelles l'activité de l'oxydant et du réducteur du couple valent 1 (voir très en détails l'année prochaine) :

- le dihydrogène est supposé être un gaz parfait (comportement comme si la pression était infiniment faible) extrapolé à la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$
- la solution d'acide est idéale (comportement comme si elle était infiniment diluée) extrapolée à la concentration $[H_3O^+] = c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; dans ce cas $\text{pH} = 0$.

De telles conditions n'existent pas dans la réalité : l'E.S.H. n'est qu'hypothétique et on accède à son potentiel par extrapolations à partir de mesures faites sur des électrodes à hydrogène réelles.

$E_{\text{électrode de droite}} = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = e_{\text{pile}} = V_{\text{droit}} - V_{\text{gauche}}$ **par définition** avec les conditions de température et de concentration utilisée pour Cu^{2+} .

Le potentiel d'électrode ou d'oxydoréduction d'un couple $E(\text{ox/red})$ dépend

- o de la nature de l'électrode (donc du couple considéré),
- o de la température
- o de la concentration et/ou pression partielle des différentes espèces au sein de l'électrode

En appliquant la définition, trouver le potentiel de l'ESH :

Si, à l'électrode de droite, les espèces sont dans leur état standard (activité égale à 1), on obtient le potentiel standard noté E° du couple.

Ainsi, précédemment, en faisant l'approximation des solutions diluées, si $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$,

$E^\circ_{\text{électrode de droite}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = e_{\text{pile}} = V_{\text{droit}} - V_{\text{gauche}}$ **avec les espèces dans leurs états standards.**

Le potentiel standard d'électrode ou standard d'oxydoréduction $E^\circ(\text{ox/red})$ d'un couple dépend

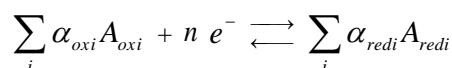
- o de la nature de l'électrode (donc du couple considéré)
- o de la température (mais pas des concentrations ou pressions partielles des espèces)

En appliquant la définition, trouver le potentiel standard $E^\circ(H_3O^+/H_2)$:

2) Formule de Nernst

Il existe une formule permettant de retrouver, à partir d'un calcul, la valeur du potentiel d'un couple connaissant son potentiel standard à la température considérée, c'est la formule de Nernst.

Considérons l'électrode associée à un couple oxydoréducteur de demi-équation en milieu acide :



Attention !! Il faut toujours écrire cette ½ équation en milieu acide pour écrire la loi de Nernst !

On admet que ce potentiel $E_{ox/red}$ s'écrit selon la loi de Nernst :

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \left(\frac{\prod_{ox} a_{oxi}^{\alpha_{oxi}}}{\prod_{red} a_{redi}^{\alpha_{redi}}} \right)$$

Avec : n : nombre d'électrons de la demi-réaction d'oxydoréduction.

R : constante des gaz parfaits (R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹).

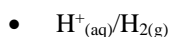
T : température (en K).

F : constante de Faraday (F = 96484 C.mol⁻¹), charge d'une mole d'électrons

$E_{ox/red}^0$: **potentiel standard du couple ox/red. (ne dépend que de la température).**

a_i : activités des espèces intervenant dans la demi équation, soit du côté de l'oxydant, soit du côté du réducteur.

Application : donner l'expression du potentiel des couples suivants :



Passage au logarithme décimal :

- $\ln(x) = \ln(10) \cdot \log(x)$
- $\frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0,059V$ à 298 K. On s'adaptera aux données qui donnent 0,059V ou 0,06V. Cette valeur est souvent notée α .
- La formule de Nernst prend alors la formulation suivante :

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \left(\frac{\prod_{ox} a_i^{\alpha_i}}{\prod_{red} a_i^{\alpha_i}} \right) = E_{ox/red}^0 + \frac{\alpha}{n} \cdot \log \left(\frac{\prod_{ox} a_i^{\alpha_i}}{\prod_{red} a_i^{\alpha_i}} \right) \quad \text{en Volts}$$

IV Différentes électrodes et électrodes utilisées comme référence

V Prédiction des réactions chimiques d'oxydoréduction

Rappel : un système chimique dans un certain état n°1, qui n'est soumis à aucune influence extérieure, tend à évoluer spontanément vers un autre état si le quotient de réaction relatif à cet état n°1 est différent de la constante d'équilibre $Q_{r,\text{état1}} \neq K^0$. Le système est alors hors équilibre. Il évolue.

Il évoluera spontanément de manière à tendre vers un état d'équilibre : l'évolution spontanée est telle que la valeur de Q_r tende vers la valeur de la constante d'équilibre K^0 .

Comme Q_r est une fonction croissante de ξ , et K^0 étant fixée (à sa valeur correspondant à T)

si $Q_r < K^0$ alors l'évolution se fait de telle sorte que Q_r augmente pour se rapprocher de K et donc que ξ augmente :

l'évolution se fait de gauche à droite, les réactifs sont à gauche du signe égale et les produits à droite.

si $Q_r > K^0$ alors l'évolution se fait de telle sorte que Q_r diminue pour se rapprocher de K et donc que ξ diminue :

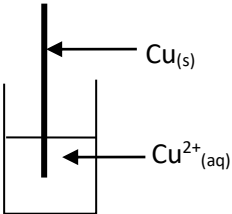
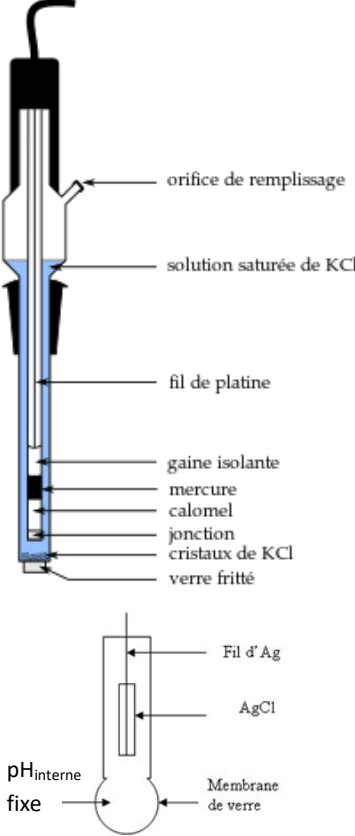
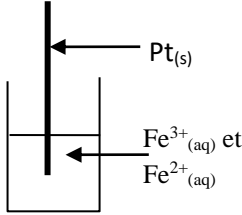
l'évolution se fait de droite à gauche, les réactifs sont à droite du signe égale et les produits à gauche.

IV Différentes électrodes et électrodes utilisées comme référence

1) Position du problème

Pour mesurer le potentiel du couple Cu^{2+}/Cu intervenant dans la pile Daniell, on peut plonger un fil de cuivre dans la solution et relier cette électrode ainsi constituée à la borne V d'un voltmètre. Mais on est obligé de relier la borne COM du voltmètre à une autre électrode. L'idéal est de la relier à l'ESH car alors on obtient directement la valeur du potentiel cherché (puisque $E_{\text{ESH}} = 0\text{V}$). Mais cette électrode est difficile à obtenir. On utilise d'autres électrodes dont la valeur du potentiel est toujours fixe. De telles électrodes sont dites « de référence » et le voltmètre affiche alors la tension $U = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{référence}}$. Comment alors obtenir, à partir de la mesure du voltmètre la valeur du potentiel cherché ?

2) Les différentes électrodes à connaître

Les trois types d'électrodes	Exemples
<p>Electrode de 1^{ère} espèce définition (par cœur) : elle est constituée d'un métal plongeant dans une solution contenant un de ses ions (ou élément gazeux barbotant dans une solution contenant un de ses ions).</p>	 <p>1) électrodes comme celles intervenant dans la pile Daniell couple (exemple) : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ 1/2 équation : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$ potentiel : $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{R.T}{2.F} \ln\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c_0}\right)$ utilisation : elles sont appelées électrodes indicatrices car la mesure de leur potentiel permet d'avoir accès directement à la concentration de l'ion du couple. Elles sont à utiliser avec une électrode de référence comme l'ECS. 2) L'électrode standard à hydrogène</p> <p>principe : voir plus haut utilisation : c'est une électrode de référence mais on ne peut la réaliser expérimentalement. On peut uniquement réaliser une électrode à hydrogène (non standard)</p>
<p>Electrode de 2^{ème} espèce définition (par cœur) : elle est constituée par un métal recouvert d'un de ses sels insolubles, le tout plongeant dans une solution de même anion que le sel insoluble.</p>	 <p>1) L'électrode au calomel saturé couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{s})$ 1/2 équation : potentiel : $E_{\text{ECS}} = E$ utilisation : lorsque des cristaux de KCl sont présents en excès, la concentration en ions $[\text{Cl}^-]$ vaut : Elle est donc Le potentiel de l'électrode est donc constant et elle peut servir d'électrode de référence. A 25°C, $E_{\text{ECS}} = 0,244\text{ V}$</p> <p>2) L'électrode de verre Principe : le potentiel de membrane de la partie active (très fine membrane de verre dont des ions Na^+ peuvent s'échanger avec les ions H^+ de la solution dans laquelle baigne l'électrode) est une fonction affine du pH externe Utilisation : c'est l'électrode de mesure du pH. Elle doit être utilisée une électrode de référence, souvent combinée à côté.</p>
<p>Electrode de 3^{ème} espèce définition (par cœur) : elle est constituée d'un métal inerte (souvent le platine) plongeant dans la solution (contenant l'oxydant et le réducteur d'un même couple)</p>	 <p>Electrode de platine principe : c'est un simple fil de platine plongeant dans la solution. Elle est inattaquable car le platine ne s'oxyde pas. potentiel : elle prend le potentiel d'électrode caractéristique des couples présents en solution calculable par la loi de Nernst $E_{\text{Pt}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{R.T}{F} \ln\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$ utilisation : électrode indicatrice des espèces oxydoréductrices en présence, à utiliser avec une électrode de référence.</p>

V Prévision des réactions chimiques d'oxydoréduction

1) Sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydoréduction

Rappel : un système chimique dans un certain état $n^{\circ}1$, qui n'est soumis à aucune influence extérieure, tend à évoluer spontanément vers un autre état si le quotient de réaction relatif à cet état $n^{\circ}1$ est différent de la constante d'équilibre $Q_{r,\text{état}1} \neq K^0$. Le système est alors hors équilibre. Il évolue.

Il évoluera spontanément de manière à tendre vers un état d'équilibre : l'évolution spontanée est telle que la valeur de Q_r tende vers la valeur de la constante d'équilibre K^0 .

Comme Q_r est une fonction croissante de ξ , et K^0 étant fixée (à sa valeur correspondant à T)

si $Q_r < K^0$ alors l'évolution se fait de telle sorte que Q_r augmente pour se rapprocher de K et donc que ξ augmente : l'évolution se fait de gauche à droite, les réactifs sont à gauche du signe égale et les produits à droite.

si $Q_r > K^0$ alors l'évolution se fait de telle sorte que Q_r diminue pour se rapprocher de K et donc que ξ diminue : l'évolution se fait de droite à gauche, les réactifs sont à droite du signe égale et les produits à gauche.

a) Cas de la pile : les deux couples mis en jeu sont séparés

On considère la pile suivante : $\text{Ox}_1, \text{Red}_1 \parallel \text{Ox}_2, \text{Red}_2$

(1) $\alpha_1 \text{Ox}_1 + n_1 e^- = \beta_1 \text{Red}_1$ $E_1 = \dots\dots\dots$

(2) $\alpha_2 \text{Ox}_2 + n_2 e^- = \beta_2 \text{Red}_2$ $E_2 = \dots\dots\dots$

E_1 et E_2 sont calculables par la relation de Nernst. Supposons que le calcul donne $E_1 > E_2$

.....
.....
.....
.....

b) Cas où les couples sont mélangés

.....
.....

c) Cas général

.....
.....
.....

2) Equilibre chimique d'oxydoréduction

.....
.....

.....
.....
.....

3) Application : calcul d'une constante d'équilibre

Cu^{2+}/Cu $\frac{1}{2}$ équation rédox : $E^{\circ}_1 = 0,34 \text{ V}$ (tabulé)
 $E_1 = \dots\dots\dots$

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $\frac{1}{2}$ équation rédox : $E^{\circ}_1 = 0,77 \text{ V}$ (tabulé)
 $E_2 = \dots\dots\dots$

L'oxydation de Fe^{2+} par en est-elle favorable ?

Equation correspondante :

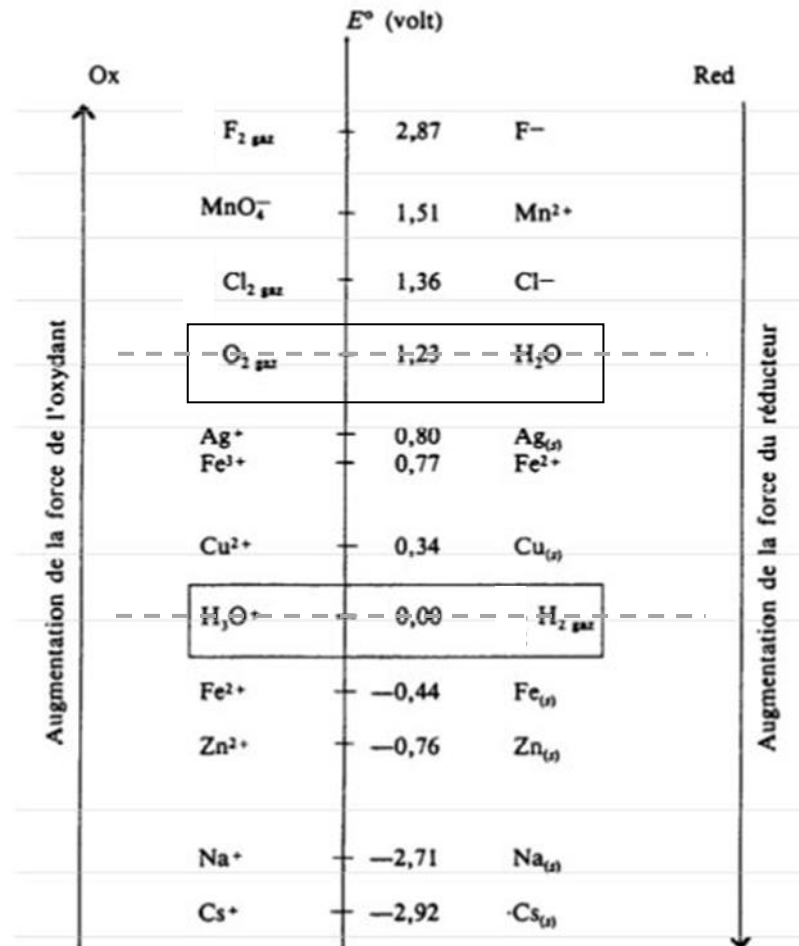
4) Réaction thermodynamiquement favorisée et échelle des potentiels standard E°

.....

.....

.....

Echelle des E°



Attention aux confusions ! On considère l'équation $Ox_1 + red_2 \rightarrow Red_1 + Ox_2$ K°

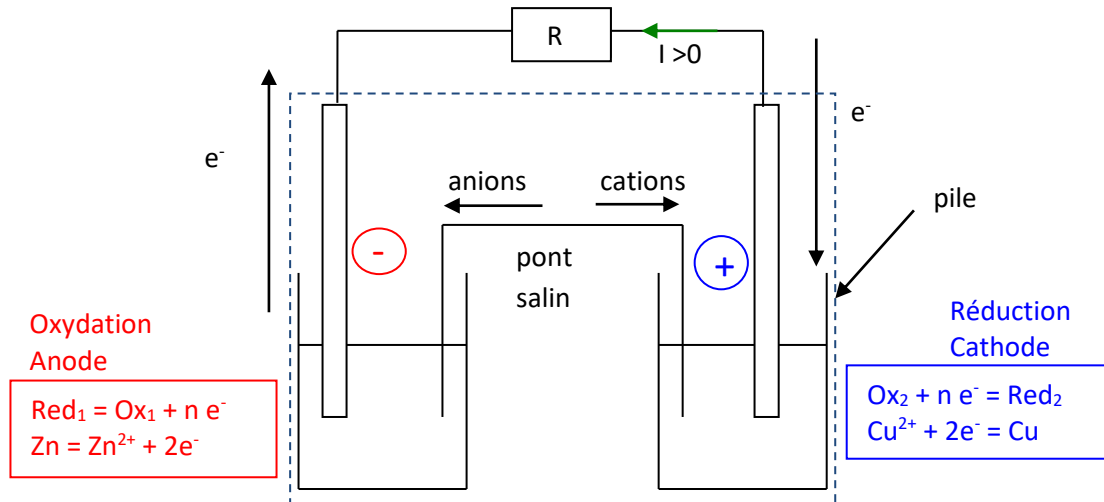
	cas général	équivalence en terme de potentiels pour les équations d'oxydoréduction
Réaction favorable ou « thermodynamiquement favorisé »		
réaction « ultra favorable » ou « thermodynamiquement ultra favorisée »		
évolution spontanée en sens direct		

5) Conséquence 1 : application au calcul de nouveaux E°

6) Conséquence 2 : diagramme de prédominance et d'existence - applications

7) Conséquence 3 : vie et mort d'une pile, capacité d'une pile

On reprend la pile Daniell dont les deux compartiments sont constitués par 100 mL de solution à la concentration 0,10 mol.L⁻¹. La détermination des potentiels permet de trouver théoriquement que le pôle + est la ½ pile au cuivre.



	$Cu^{2+}_{(aq)}$	+	$Zn_{(s)}$	=	$Cu_{(s)}$	+	$Zn^{2+}_{(aq)}$	Nombre d'électrons échangés
Etat initial	$n_i = \dots\dots\dots$		Excès		Excès		$n_i = 1,0 \times 10^{-2}$	0
Etat intermédiaire	$n_i - \xi$		Excès		Excès		$n_i + \xi$	$\dots\dots\dots$
Etat final	$n_i - \xi_f$		Excès		Excès		$n_i + \xi_f$	$\dots\dots\dots$

$E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$ $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$ concentrations initiales : $[Cu^{2+}]_i = [Zn^{2+}]_i = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Retrouver le sens d'évolution spontanée :

.....

Calcul de K° de la réaction du tableau d'avancement ci-dessus et conclusions :

.....

On imagine la pile qui débite un courant I constant pendant la durée Δt entre l'EI et l'Einter. La charge Q échangée pendant cette durée vaut alors : $Q = \dots\dots\dots$
 Par ailleurs $Q = \dots\dots\dots$

La pile meurt à l'EF lorsque l'état d'équilibre est atteint : $Q_r = K^\circ$ ce qui équivaut à $E(Cu^{2+}/Cu) = E(Zn^{2+}/Zn)$ soit encore une f.e.m. nulle.

Q est alors égal à Q_{max} et correspond à la quantité maximale de charges électrique que la pile peut fournir au cours de sa vie. Cette grandeur s'appelle **la capacité de la pile**. Elle s'exprime en coulomb dans le SI. On la donne souvent en Ah.

.....

La durée Δt correspond alors à la durée de vie D de la pile.

.....

VI Influence des autres réactions sur les réactions d'oxydoréduction

1) Influence du pH

Voir chapitre suivant

2) Influence de la complexation : stabilité des ions Cu^+ en milieu ammoniacal

3) Influence de la précipitation : pouvoir oxydant de Ag^+ modifié en présence d'ions chlorure.

VII Titrages par oxydoréduction

Réapprendre les généralités sur les titrages dans le chapitre des réactions d'échange de protons avant de lire ce paragraphe et revoir, dans ce chapitre, les différentes électrodes à connaître.

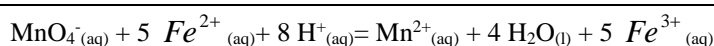
1) Exemple

On recherche la concentration c_0 d'une solution aqueuse contenant des ions Fe^{2+} en titrant un volume V_0 par une solution contenant des ions permanganates MnO_4^- à une concentration c_1 connue.

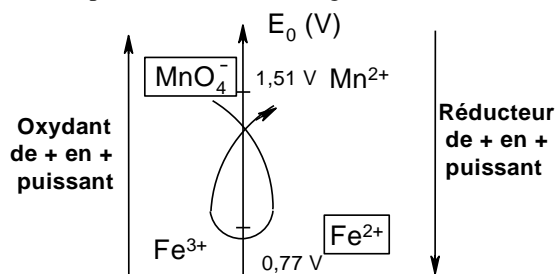
- 1^{ère} étape : couples oxydoréducteurs :



- 2^{ème} étape : écriture de la réaction d'oxydoréduction :



- 3^{ème} étape : la réaction de titrage est-elle bien une réaction quantitative ?



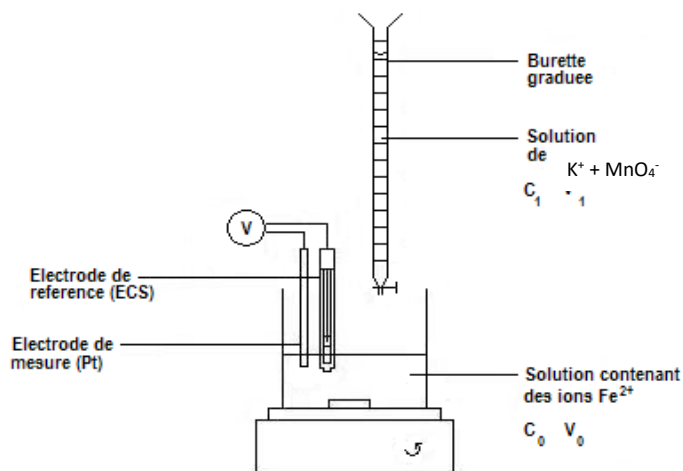
$$\ln(K^0) = \frac{5 \cdot F}{RT} (E_1^0 - E_2^0)$$

$$K^0 = 5 \cdot 10^{61} \text{ La réaction est donc bien quantitative.}$$

Remarque : de nombreux couples oxydoréducteurs font intervenir les ions oxonium, aussi on fixe souvent le pH pour que le potentiel mesuré ne dépende que des concentrations de l'oxydant et du réducteur. Pour travailler en milieu fortement acide, on utilise souvent l'acide sulfurique (H_2SO_4). On évite d'employer l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique pour éviter les réactions parasites :

$$2 Cl^- = Cl_2 + 2 e^- \quad \text{et} \quad 2 H^+ + NO_3^- + e^- = NO_2 + H_2O$$

2) Montage expérimental

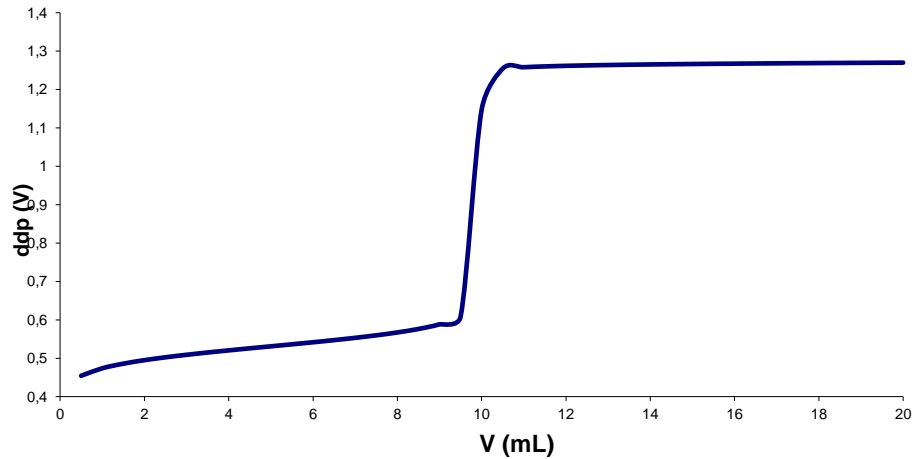


La différence de potentiel est mesurée entre l'électrode de platine et une électrode de référence, l'électrode au calomel saturée (notée ECS). De l'acide sulfurique H_2SO_4 est ajouté à la solution d'ions Fe^{2+} de façon à atteindre **pH = 0**. On peut ainsi estimer que le pH ne varie pas au cours de l'expérience.

Remarque : L'électrode au calomel saturée est utilisée comme électrode de référence : son potentiel reste constant au cours du dosage ; en revanche il n'est pas nul. On obtient donc une courbe **translatée** suivant l'axe des ordonnées par rapport à la courbe que l'on aurait obtenue en utilisant une électrode à hydrogène. $U = E_{Pt} - E_{ref}$.

3) Courbe obtenue et exploitation

Dosage potentiométrique



- A l'équivalence $V = V_{eq}$

Le volume équivalent V_{eq} permet de calculer c_0 :

A écrire en toutes lettres dans un compte-rendu de TP : à l'équivalence, les réactifs titrant et titré sont introduits en

proportions stoechiométriques donc :

$$\frac{n_{Fe^{2+}} \text{ apporté}}{5} = \frac{n_{MnO_4^-} \text{ versé à l'équivalence}}{1}$$

$c_0 \cdot V_0 = 5 \cdot c_1 \cdot V_{eq}$ à exploiter lors du CR de TP...

- A la demi-équivalence $V = \frac{V_{eq}}{2}$ à exploiter lors du CR de TP... Dans cet exemple, trouver que à la demi-équivalence,

$[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$ d'où $E_{Pt} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$ qu'on peut lire sur le graphique.

- A la double équivalence $V = 2 \cdot V_{eq}$ à exploiter lors du CR de TP... Dans cet exemple, à la double équivalence,

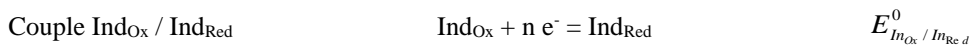
$[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$ d'où $E_{Pt} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0$ qu'on peut lire sur le graphique.

- Attention ! Comme on l'a déjà dit, expérimentalement, on mesure $ddp = E_{Pt} - E_{E.C.S.}$; la courbe expérimentale sera donc traduite de la valeur $-E_{E.C.S.}$ sur l'axe des ordonnées par rapport à la courbe de E_{Pt} . On remarque qu'il faut tenir compte du potentiel de l'électrode au calomel saturée lorsqu'on veut déterminer les valeurs de $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0$ ou de $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$ à partir des tensions obtenues expérimentalement pour $V = V_{eq}/2$ ($0,53 + 0,24 = 0,77$) et $V = 2V_{eq}$ ($1,27 + 0,24 = 1,54$)

4) Indicateurs colorés

Les indicateurs colorés redox sont des **composés dont les formes oxydées et réduites n'ont pas la même couleur.**

On considère un couple oxydoréducteur correspondant à une demi-réaction de la forme :



On suppose que les deux formes Ind_{Ox} et Ind_{Red} sont en solution ; le potentiel de Nernst s'écrit alors :

$$E_{Pt} = E_{\text{Ind}_{Ox} / \text{Ind}_{Red}}^0 + \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Ind}_{Ox}]}{[\text{Ind}_{Red}]}$$

Pour qu'un tel indicateur soit utilisable lors d'un titrage, le changement de teinte doit avoir lieu à l'équivalence : **le potentiel standard du couple oxydoréducteur doit appartenir aux valeurs prises par E_{Pt} lors du saut de potentiel.**

Indicateur coloré	Couleur des formes		$E_{\text{Ind}_{Ox} / \text{Ind}_{Red}}^0$ (V) à pH = 0
	Oxydée	réduite	
Fe(II), 1,10-phénanthroline	bleu pâle	rouge	1,14
Fe(II), 2,2'-bipyridyl	bleu pâle	rouge	1,02
Acide N-phénylanthranilique	rouge pourpre	incolore	0,89
Acide diphénylaminesulfonique	rouge violet	incolore	0,85
Diphénylamine	Violet	incolore	0,76
Empois d'amidon I_3^- , KI	Bleu	incolore	0,53
Bleu de méthylène	Bleu	incolore	0,52