

EQUILIBRES D'OXYDOREDUCTION

A. REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

I. Couples oxydant-réducteur

Définitions :

Réducteur : espèce chimique susceptible de céder des électrons - donneur d'électrons
Oxydant : espèce chimique susceptible de capter des électrons - accepteur d'électrons

A tout oxydant est associé un réducteur, le passage d'une forme à l'autre se fait par transfert d'électrons suivant le schéma formel, appelé **demi-équation d'oxydoréduction** ou **demi-équation électronique** du couple noté **Ox/Red** : $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$

Exemples :

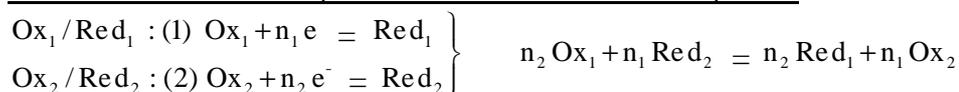
Une réduction correspond à un gain d'électrons alors qu'une oxydation correspond à une perte d'électrons.

Un oxydant capte des électrons et est réduit tandis qu'un réducteur cède des électrons et est oxydé.

II. Réactions d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est un échange d'électrons entre deux couples redox.

Les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse :

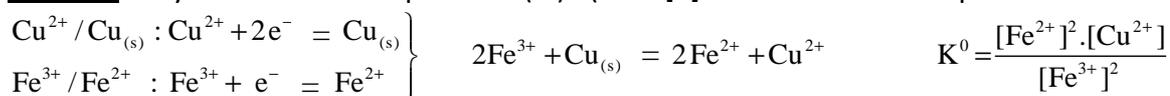


$n_2 \times (1) - n_1 \times (2)$ = équation bilan traduisant le transfert d'électrons du réducteur d'un couple à l'oxydant de l'autre.

Cette équation bilan est caractérisée par sa constante d'équilibre: $K^0(T) = \frac{a(\text{Red}_1)^{n_2} \cdot a(\text{Ox}_2)^{n_1}}{a(\text{Ox}_1)^{n_2} \cdot a(\text{Red}_2)^{n_1}}$

Avec $a(B)$ = activité du constituant B. Comme il s'agit d'une constante d'équilibre les activités sont prises à l'équilibre.

Exemple : oxydation du cuivre par le fer(III) (avec $[X]$ concentration à l'équilibre en mol.L^{-1})



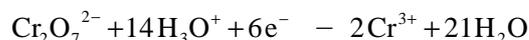
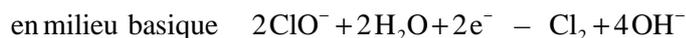
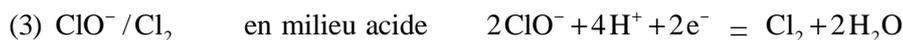
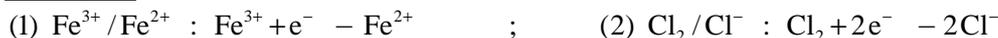
III. Equilibrage des équations bilan d'oxydoréduction

1) Equilibrage de la demi-équation redox $\alpha \cdot \text{Ox} + \dots + n\text{e}^- = \beta \cdot \text{Red} + \dots$

On opère de façon systématique :

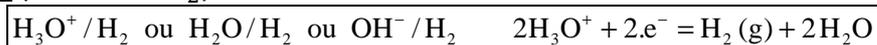
- **Conservation des éléments.** Faire intervenir si nécessaire le solvant eau sous forme H_2O et H^+ (ou H_3O^+) en milieu acide ou sous forme H_2O et OH^- en milieu basique. **Attention** à ne pas faire figurer en même temps H^+ et OH^- .
- **Conservation de la charge** : on équilibre les charges en ajoutant le **nombre approprié d'électrons** du côté où apparaissent les charges positives excédentaires, toujours **du côté où figure l'oxydant**.

Exemples :

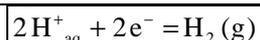


(5) **couples redox de l'eau**

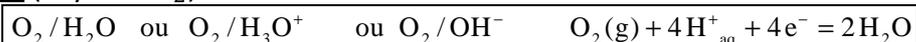
-a- **eau oxydante** (réducteur H_2):



ou plus simplement $\text{H}^+_{\text{aq}} / \text{H}_2$



-b- **eau réductrice** (oxydant O_2):



2) Equilibrage de l'équation bilan redox

Voir (II) : éliminer les électrons par combinaison linéaire des 2 demi-équations électroniques associées aux deux couples redox mis en jeu : **nombre d'électrons cédés = nombre d'électrons captés.**

Exemples :

* oxydation du fer(II) - couple (1) - par le dichromate en milieu acide - couple (4) -



* dismutation du chlore en milieu basique : couples (2) et (3)



IV. Nombre d'oxydation

1) Définition du nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation (n.o.) ou degré d'oxydation caractérise l'état d'oxydation d'un élément seul ou dans un composé. Il est le reflet de la structure électronique de l'élément dans le composé. Il est égal au nombre d'électrons, algébriquement "libérés" par l'élément lors du passage de l'état de corps pur simple non ionisé à l'état considéré. Il se note en chiffres romains.

A l'état de corps pur simple le nombre d'oxydation d'un élément est nul. Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation augmente, le nombre d'oxydation diminue lorsque l'élément est réduit.

2) Détermination du nombre d'oxydation d'un élément

Règles permettant de déterminer, dans la plupart des cas, le nombre d'oxydation d'un élément sans écrire les 1/2 équations électroniques.

- **règle 1** : Le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce monoatomique est égal à la charge de cette espèce.

* le n.o. d'un élément est égal à 0 dans tout corps pur simple (Fe, H_2 , Cl_2 ...)

* le n.o. d'un élément dans un ion monoatomique est égal à la charge de l'ion :

Exemples : Na^+ n.o.(Na)=+I ; Fe^{3+} n.o.(Fe)=+III ; Cl^- n.o.(Cl) = -I ..

- **règle 2** : Quand 2 éléments sont unis par une liaison covalente, les électrons du doublet sont arbitrairement attribués à l'élément le plus électronégatif. Le nombre d'oxydation de chaque élément est égal au nombre de charges fictives qui lui est alors attribué (voir chapitre sur la structure des molécules).
- **règle 3** : Dans un édifice polyatomique, la conservation de la charge impose que la somme des n.o. des différents éléments présents dans l'édifice soit égale à la charge globale de l'édifice.

Comme base de calcul, dans les composés, on prend généralement **n.o.(H) = +I et n.o.(O) = -II**.

Exemples : dans H_2SO_4 : $2 \cdot \text{n.o.}(\text{H}) + \text{n.o.}(\text{S}) + 4 \cdot \text{n.o.}(\text{O}) = 0$ d'où $\text{n.o.}(\text{S}) = +\text{VI}$
 dans HPO_4^{2-} : $\text{n.o.}(\text{H}) + \text{n.o.}(\text{P}) + 4 \cdot \text{n.o.}(\text{O}) = -2$ d'où $\text{n.o.}(\text{P}) = +\text{V}$

Remarques :

-1- Il existe des exceptions à la base de calcul donnée :

*Pour l'hydrogène, dans les hydrures (NaH ..) : $\text{n.o.}(\text{H}) = -\text{I}$

*Pour l'oxygène, dans les composés peroxydés (ion O_2^{2-} , H_2O_2 ...) : $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{I}$

-2- Sous les 3 formes H_2O , H_3O^+ ou OH^- , les éléments O et H sont dans le même état d'oxydation, le passage d'une forme à l'autre se fait par transfert de proton et non d'électron.

3) Application à l'équilibrage d'une équation d'oxydoréduction

a) Equilibrage de la demi-équation redox

- Identifier l'élément dont le nombre d'oxydation varie entre l'oxydant (n.o. le plus élevé) et le réducteur.
- Assurer la conservation des éléments (autre que H et O).
- Calculer la variation du nombre d'oxydation $\Delta n.o.$ de l'élément mis en jeu **affecté de son coefficient stœchiométrique**. On en déduit alors le nombre d'électrons n à ajouter du côté de l'oxydant : $|\Delta n.o.| = n$.
- Assurer la conservation de la charge à l'aide de H^+ en milieu acide ou OH^- en milieu basique.
- Assurer la conservation des éléments H et O avec H_2O .

b) Equilibrage de l'équation bilan redox

❖ A partir des demi-équations électroniques : Voir (III.2.)

❖ A partir des deux couples redox.

Dans une **réaction d'oxydoréduction**, la somme des variations des n.o. des éléments affectés de leur coefficient stœchiométrique est nulle: $\sum (\Delta n.o.) = 0$

B. PILES ELECTROCHIMIQUES

I. Etude expérimentale d'une pile : la pile Daniell

1) Observations expérimentales

2) Interprétation

Les électrons se déplacent dans le sens contraire du courant soit, d'après les observations précédentes, de la lame de zinc à la lame de cuivre. Il en découle les demi-équations électroniques suivantes :

- Au niveau de la lame de Cuivre : $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu(s)$: **réduction**
- Au niveau de la lame de Zinc : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}$: **oxydation**

Il s'agit d'un **transfert indirect d'électrons** entre le zinc solide et les ions cuivre par l'intermédiaire du circuit extérieur. Le pont salin permet d'éviter le contact direct entre les ions cuivre et le zinc solide : la conduction est réalisée par la circulation des ions au sein du pont salin (porteurs de charges en solution).

Le bilan de ce transfert s'écrit : $Cu^{2+} + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}$

Remarque : Le bilan chimique serait le même en mélangeant directement les espèces mais une partie de l'énergie chimique est ici récupérée sous forme d'énergie électrique.

3) Conclusion

Le dispositif ainsi réalisé est un générateur électrique désigné par **pile électrochimique**.

Cette pile résulte de l'association de deux **demi-piles** formées à partir des couples redox Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn reliées par une **jonction électrolytique** (pont salin - paroi poreuse).

La force électromotrice de la pile (notée fem) est la différence de potentiel aux bornes de la pile en circuit ouvert ($i=0$) soit : $fem = (V_+ - V_-)_{i=0} = (V_{Cu} - V_{Zn})_{i=0}$

Pour la pile Daniell, la représentation conventionnelle est la suivante :

II. Demi-piles et électrodes - Potentiel d'électrode - formule de Nernst

1) Demi-pile et électrode

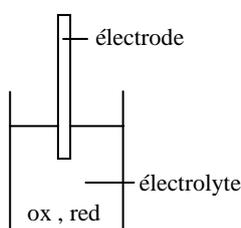
A tout couple redox on peut associer une demi-pile qui permet de mettre en évidence l'échange d'électrons entre les deux formes, Ox et red, du couple.

Une **demi-pile** est l'ensemble constitué par les **deux espèces du couple Ox et Red** (sous forme de soluté, solide ou gaz) et **un électrolyte** en contact avec **un conducteur, l'électrode**, qui peut être l'une des espèces du couple ou un métal indifférent.

Exemples : $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$: ½ pile = lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre.

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: ½ pile = lame de platine plongeant dans une solution de sulfate de fer(II) et de chlorure de fer(III).

2) Potentiel d'électrode



demi-pile associée à Ox/red

A l'**équilibre**, il existe une discontinuité de potentiel entre l'électrode et la solution dans laquelle elle est plongée.

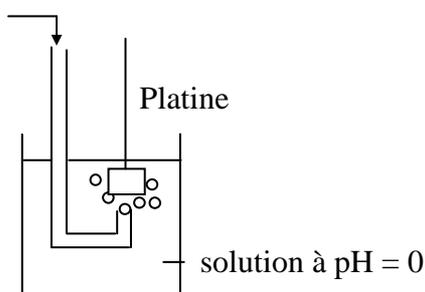
$E = V_{\text{métal}} - V_{\text{solution}}$ est désigné par potentiel d'électrode.

On ne peut accéder directement à cette valeur. **La seule grandeur que l'on peut déterminer expérimentalement est la différence de potentiel entre deux électrodes**, c'est à dire la d.d.p. entre deux demi-piles (voir I).

On choisit donc une 1/2 pile de référence, de potentiel constant arbitrairement fixé.

a) Electrode standard à hydrogène : référence de potentiel d'électrode.

$\text{H}_2(\text{g})$:
 $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$



Electrode standard à hydrogène : **ESH**

Elle met en jeu le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$

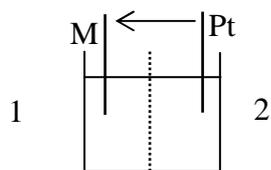
Pour l'électrode standard à hydrogène, on impose :
 $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ (soit $a(\text{H}_2) = 1$) et $\text{pH} = 0$ (soit $a(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$).

On fixe le potentiel de cette électrode nul quelle que soit la température : $E(\text{E.S.H}) = E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V } \forall T$

b) Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction

Définition : Le potentiel d'électrode d'un couple redox, appelé également potentiel d'oxydoréduction ou potentiel redox, est la différence de potentiel entre l'électrode considérée et l'électrode standard à hydrogène lorsqu'elles sont associées pour former une cellule électrochimique :

$\Delta V = V_1 - V_2 = E - E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2)$ d'où $\Delta V = E(\text{ox/red})$ (**grandeur algébrique**)



1/2 pile ox/red

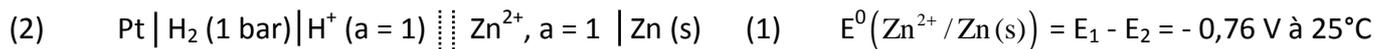
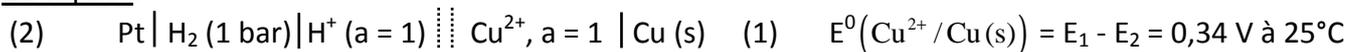
E.S.H

(2) $\text{Pt} | \text{H}_2(1 \text{ bar}) | \text{H}^+(a=1) \cdots \cdots \text{ox}(a(\text{ox})), \text{red}(a(\text{red})) | \text{Pt} (1)$

(2) $\text{Pt} | \text{H}_2(1 \text{ bar}) | \text{H}^+(a=1) \cdots \cdots \text{M}^{n+} \text{ c}(\text{M}^{n+}) | \text{M} (1)$

$E(\text{ox/red}) = E_1 - E_2 = E_1 \quad E_2 = E_{\text{ESH}} = 0 \text{ V}$

Exemples :



On en déduit la f.e.m. de la pile Daniel lorsque les **activités en Cu^{2+} et Zn^{2+} sont égales à 1 (état standard)** :

$$E_p = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(s)) - E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}(s)) = 1,1 \text{ V.}$$

3) Formule de Nernst

La formule de Nernst donne le potentiel d'oxydoréduction pour le couple Ox/Red de 1/2 équation associée : $\alpha_o \text{ox} + \sum_i \alpha_i A_i + n e^- = \beta_r \text{red} + \sum_j \beta_j B_j$ (**équilibrée en milieu acide**)

Formule de Nernst	$E(\text{Ox} / \text{Red}) = E^0(\text{Ox} / \text{Red}, T) + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \text{Ln} \frac{a(\text{Ox})^{\alpha_o} \cdot \prod_i a(A_i)^{\alpha_i}}{a(\text{Red})^{\beta_r} \cdot \prod_j a(B_j)^{\beta_j}}$	s'exprime en Volt
--------------------------	---	-------------------

* $a(\text{Ox}), a(A_i) \dots$ = activité des différentes espèces

* $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$: constante des gaz parfaits

* $F = N_a \cdot e = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$: constante de Faraday

* T température exprimée en kelvin - $T (\text{K}) = t (^\circ\text{C}) + 273,15$

* n = nombre de mole d'électrons échangés - apparaissant dans la 1/2 équation électronique

* $E^0 = E(\text{Ox}/\text{Red})$ lorsque les activités sont toutes égales à 1 est désigné par potentiel standard du couple considéré. Il ne dépend que de la température.

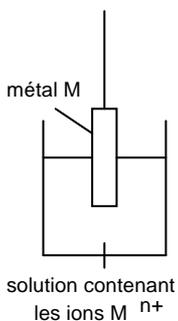
Remarque : A 25°C ($T=298,15\text{K}$), $\frac{RT}{F} \cdot \text{Ln}(10) \cong 0,06\text{V}$.

A cette température, la relation de Nernst est souvent utilisée sous la forme :

$E(\text{Ox} / \text{Red}) = E^0(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{a(\text{Ox})^{\alpha_o} \cdot \prod_i a(A_i)^{\alpha_i}}{a(\text{Red})^{\beta_r} \cdot \prod_j a(B_j)^{\beta_j}}$	(log = logarithme décimal)
--	----------------------------

4) Différents types d'électrodes

a) Electrodes de première espèce



- Elle est constituée par un métal M plongeant dans une solution contenant un cation de celui-ci.

$$\text{Couple } M^{n+}/M \quad : \quad M^{n+} + n e^- = M(s) \quad E = E^0 + \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \text{Ln} [M^{n+}]$$

$$\text{Exemple : } \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \quad \text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}(s) \quad E = E^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \text{Ln} [\text{Cu}^{2+}]$$

Notation : $\text{Cu}(s) \mid \text{Cu}^{2+}, c$ où c désigne la concentration en ions Cu^{2+} dans la solution.

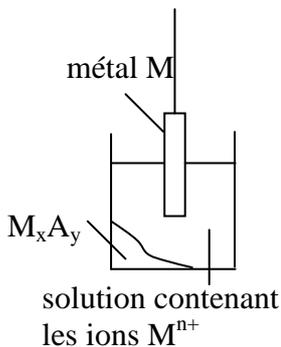
- Les électrodes à gaz appartiennent également à ce type d'électrode. Une lame de platine plonge dans une solution contenant l'oxydant ou le réducteur du couple mis en jeu, son espèce conjuguée étant un gaz qui barbotte dans la solution. C'est le cas de l'électrode à hydrogène.

$$\text{Pour l'électrode à hydrogène : } E(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2) = \frac{RT}{F} \cdot \text{Ln} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{(P_{\text{H}_2} / P_o)^{1/2}} \quad \text{avec } E^0(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2) = 0 \text{ V } \forall T$$

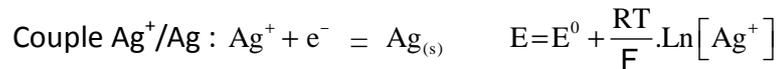
b) Electrodes de deuxième espèce

Elle est constituée du métal M plongeant dans une solution saturée d'un composé de ses cations : M_xA_y .

Exemples :



Electrode au chlorure d'argent : Electrode d'argent plongeant dans une solution saturée de chlorure d'argent.



Le chlorure d'argent est très peu soluble et l'argent au degré d'oxydation (I) est majoritairement sous forme de précipité. On se trouve en présence de l'équilibre : $AgCl(s) = Ag^+ + Cl^-$ $K_s = [Ag^+][Cl^-]$

Soit pour le couple $AgCl(s)/Ag$: $AgCl(s) + e^- = Ag(s) + Cl^-$

$$E = E^{i0} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{1}{[Cl^-]} \quad \text{avec } E^{i0} = E^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln(K_s)$$

Notation : $Ag(s) | AgCl(s) | Cl^-$, c avec c = concentration en ions Cl^- dans la solution.

Remarque : Si la concentration en ions Cl^- est maintenue constante (solution saturée en KCl par exemple), **le potentiel de cette électrode est constant et elle peut servir de référence.**

Electrode au calomel (Hg_2Cl_2)

Elle met en jeu le couple $Hg_2Cl_2/Hg(l)$: $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- = 2Hg(l) + 2Cl^-$

$$E_{cal} = E(Hg_2Cl_2/Hg) = E^0(Hg_2Cl_2/Hg) + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{1}{[Cl^-]^2}$$

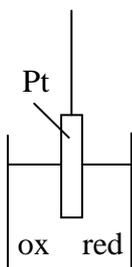
La solution étant saturée en Hg_2Cl_2 , on se trouve en présence de l'équilibre :



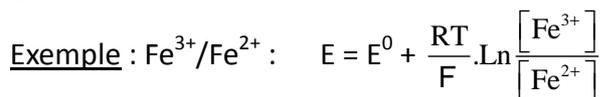
Comme plus haut, le potentiel standard du couple $Hg_2Cl_2/Hg(l)$ peut être déduit du potentiel standard du couple $Hg_2^{2+}/Hg(l)$ et de K_s .

Remarque : Si la concentration en ions chlorure est constante, alors $E(Hg_2Cl_2/Hg)$ est constant. Cette électrode peut alors être utilisée comme **électrode de référence**. Si $[Cl^-]$ est fixée par une solution saturée de chlorure de potassium $E_{cal} = 0,244$ V à 25°C.

c) Electrodes de troisième espèce



Elle est constituée par un fil métallique plongeant dans la solution contenant les espèces ox et red du couple. Ce conducteur doit être inerte, c'est à dire ne pas participer aux phénomènes d'oxydoréduction. Le métal est généralement du platine.



Notation : $Pt | Fe^{3+}, c_1 ; Fe^{2+}, c_2$

5) Application : f.e.m d'une pile - fonctionnement de la pile

Soient les deux couples redox : $ox_1/red_1 : ox_1 + n_1 e^- = red_1$ $ox_2/red_2 : ox_2 + n_2 e^- = red_2$

- **Mélange direct** des espèces avec les activités initiales $a_o(x_i)$.

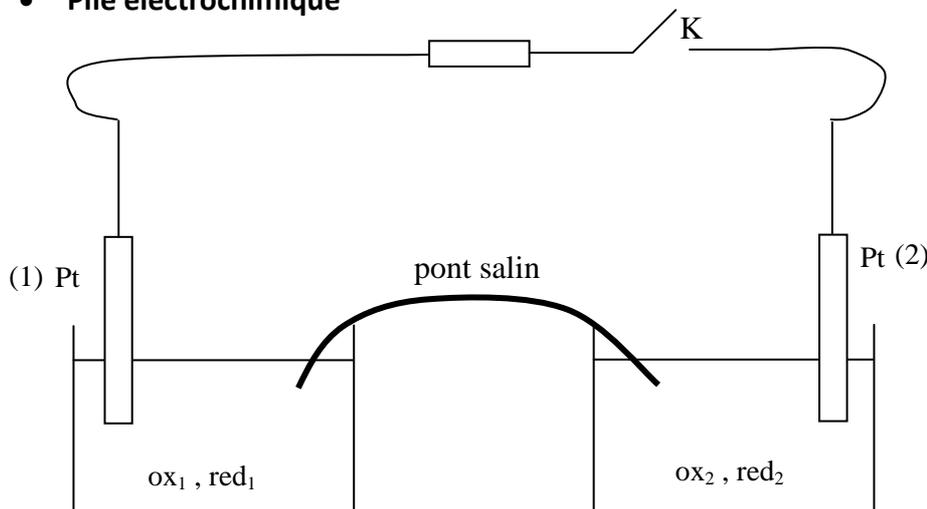
Equation bilan de la réaction : $n_2 ox_1 + n_1 red_2 = n_2 red_1 + n_1 ox_2$ de constante d'équilibre associée $K^0(T)$.

Si $Q_{r,i} < K^0(T)$ l'évolution se produit dans le sens direct \rightarrow

Si $Q_{r,i} > K^0(T)$ l'évolution se produit dans le sens inverse \leftarrow

Dans l'état d'équilibre final $Q_{r,e} = K^0$

- **Pile électrochimique**



a) f.e.m. de la pile (E_p) - K ouvert

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= E_1^0 + \frac{RT}{n_1 \cdot F} \cdot \ln \frac{a(ox_1)}{a(red_1)} \\ E_2 &= E_2^0 + \frac{RT}{n_2 \cdot F} \cdot \ln \frac{a(ox_2)}{a(red_2)} \end{aligned} \right\} E_1 - E_2 = E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{n_1 \cdot n_2 \cdot F} \cdot \ln \frac{a(ox_1)^{n_2} \cdot a(red_2)^{n_1}}{a(red_1)^{n_2} \cdot a(ox_2)^{n_1}} = E_1^0 - E_2^0 - \frac{RT}{n_1 \cdot n_2 \cdot F} \cdot \ln(Q_r)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{1/Q_r}$

* **Cas α :** $E_1 > E_2$ $E_p = E_1 - E_2$ l'électrode 1 est la cathode (+) et l'électrode 2 est l'anode (-)

* **Cas β :** $E_1 < E_2$ $E_p = E_2 - E_1$ l'électrode 2 est la cathode (+) et l'électrode 1 est l'anode (-)

b) fonctionnement de la pile - K fermé

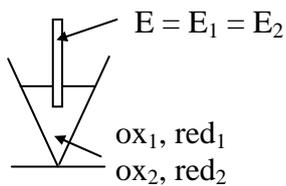
* **Cas α :** $E_1 > E_2$ Bilan du fonctionnement : $n_2 ox_1 + n_1 red_2 \rightarrow n_2 red_1 + n_1 ox_2$

$a(ox_1)$ et $a(red_2)$ diminuent alors que $a(ox_2)$ et $a(red_1)$ augmentent. Le quotient réactionnel Q_r augmente et $E_p = E_1 - E_2$ diminue.

* **Cas β :** $E_2 > E_1$ Bilan du fonctionnement : $n_2 ox_1 + n_1 red_2 \leftarrow n_2 red_1 + n_1 ox_2$

$a(ox_1)$ et $a(red_2)$ augmentent alors que $a(ox_2)$ et $a(red_1)$ diminuent. Le quotient réactionnel Q_r diminue $E_1 - E_2$ augmente et $E_p = -(E_1 - E_2)$ diminue.

Conclusion : Dans les deux cas la f.e.m. diminue et la pile s'arrête de fonctionner lorsque $E_p = 0$ soit lorsque $E_1 = E_2$. L'état final, lorsque la pile s'arrête de fonctionner, est identique à celui obtenu à l'équilibre final lorsque l'on mélange directement les différentes espèces des couples.



En effet, lorsque l'on réalise le mélange, dans l'état **d'équilibre final**, le potentiel d'une électrode (de platine par ex.) $E = V_{\text{métal}} - V_{\text{solution}}$ prend une valeur donnée. Se trouvant en présence des couples (1) et (2), on doit avoir $E = E_1 = E_2$

Conséquence :

Dans l'état d'équilibre final (pour le mélange direct ou lorsque la pile ne débite plus) :

$$\boxed{E_1 = E_2 = E_{\text{eq}}} \text{ et } \boxed{Q_{r,\text{eq}} = K^0}.$$

On en déduit l'expression de la constante d'équilibre à partir des potentiels standard :

$$0 = E_1^0 - E_2^0 - \frac{RT}{n_1 \cdot n_2 \cdot F} \cdot \ln(Q_{r,\text{eq}}) \text{ soit } \boxed{\ln(K^0) = \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E_1^0 - E_2^0)} \text{ ou à } 25^\circ\text{C} \quad \boxed{\log(K^0) = \frac{n_1 \cdot n_2}{0.06} \cdot (E_1^0 - E_2^0)}$$

c) Quantité d'électricité débitée par la pile

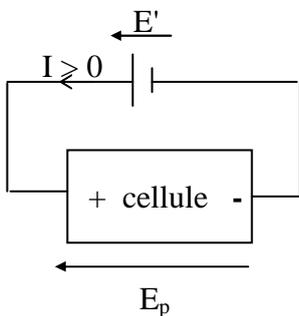
Soit n , la quantité totale de moles d'électrons ayant transité du pôle négatif au pôle positif de la pile pour la durée de fonctionnement considéré Δt . La quantité d'électricité qui a parcouru le circuit est :

$$Q = i \Delta t = n \cdot F \text{ avec } F \approx 96,5 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Remarque : n est relié à l'avancement ξ de l'équation bilan traduisant le fonctionnement de la pile par :

$$n = n_1 \cdot n_2 \cdot \xi$$

d) Cellule électrochimique utilisée en récepteur



Si l'on branche en opposition un générateur de f.e.m. E' supérieur à la f.e.m. de la pile E_p , I sera positif et la cellule reçoit de l'énergie électrique.

La réaction chimique se produit dans le sens inverse de celui dans lequel elle a lieu spontanément (transformation chimie forcée).

C. PREVISION D'UNE REACTION D'OXYDOREDUCTION

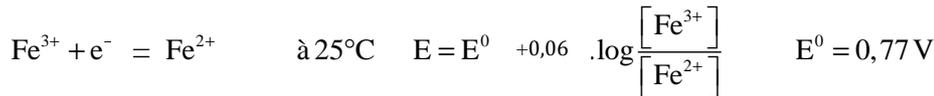
I. Domaines de prédominance

Remarque : Nous nous limitons au cas où les deux espèces du couple ox/red sont dissoutes.

Définition : La frontière du domaine de prédominance est telle que pour $E = E_{\text{front}}$ on a égalité des concentrations atomiques de l'élément sous forme oxydée ou réduite.

Exemples :

- couple Fe^{3+}/Fe^{2+} **même atomicité de l'élément fer sous les deux formes**

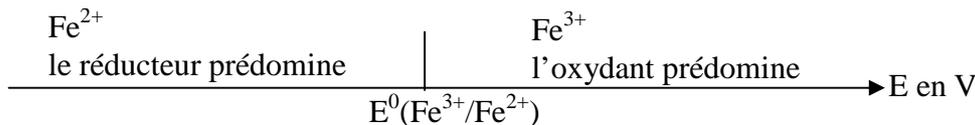


$$[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] : E_{\text{front}} = E^0$$

Fe^{3+} est l'espèce prédominante : $[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$, si $E > E^0$

Fe^{2+} est l'espèce prédominante : $[Fe^{2+}] > [Fe^{3+}]$, si $E < E^0$

fig ci-dessous ou fig 1-a-



- couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ **atomicité différente du chrome sous forme oxydée et réduite**



E_{front} est tel que $[Cr(VI)]_{\text{front}} = [Cr(III)]_{\text{front}}$ soit $[Cr^{3+}]_f = 2 \cdot [Cr_2O_7^{2-}]_f$

La conservation de l'élément chrome impose $[Cr^{3+}] + 2 \cdot [Cr_2O_7^{2-}] = c_i$ $c_i = [Cr^{3+}]_i + 2 \cdot [Cr_2O_7^{2-}]_i$

concentration totale initiale en chrome. Pour E_{front} : $[Cr^{3+}]_f = 2 \cdot [Cr_2O_7^{2-}]_f = \frac{c_i}{2}$ soit :

$$E_{\text{front}} = E^0 - 14 \cdot \frac{0,06}{6} \cdot pH + 0,01 \cdot \log \frac{c_i/4}{c_i^2/4} = E^0 - 0,14 pH - 0,01 \cdot \log c_i \quad \text{fig 1-b-1 et 1-b-2}$$

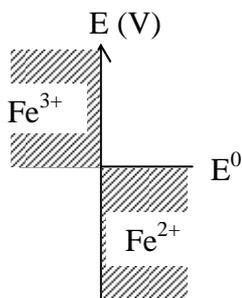


figure 1-a-

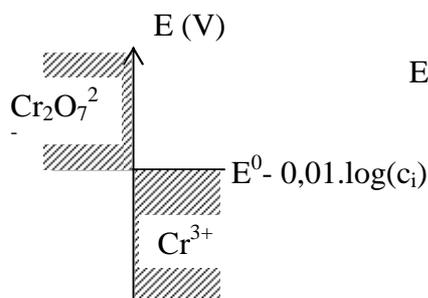


figure 1-b-1: à pH = 0

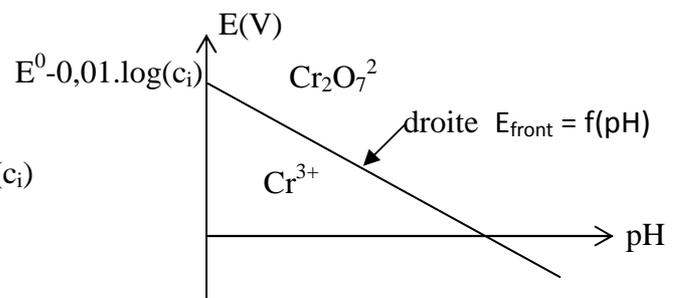
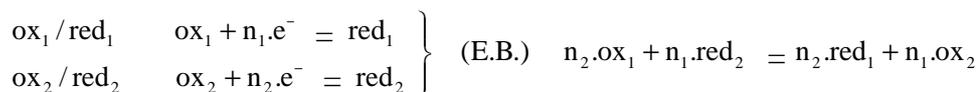


figure 1-b-2

II. Réactions redox

1) Etude quantitative de l'évolution du système chimique - Constante d'équilibre (voir A et B)



Lorsque l'équilibre est atteint, le potentiel E d'une électrode plongeant dans le mélange est tel que :

$$\boxed{E = E_1 = E_2} \quad \text{soit} \quad \boxed{E_1^0 - E_2^0 - \frac{R \cdot T}{n_1 \cdot n_2 \cdot F} \ln(K^0(T)) = 0} \quad \text{soit à } 25^\circ\text{C} \quad \boxed{\log(K^0) = \frac{n_1 \cdot n_2}{0,06} (E_1^0 - E_2^0)}$$

Remarque : Cette relation devra être retrouvée dans chaque exercice.

Par exemple, considérons un système chimique contenant initialement ox_1 et red_2 :

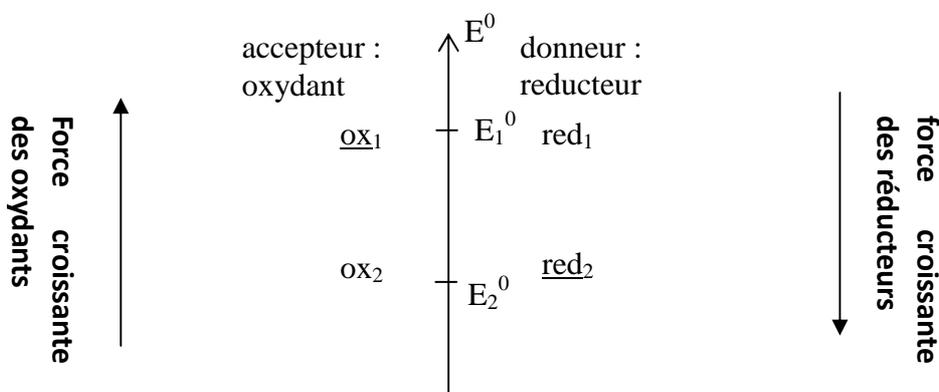
- * Si $K \gg 1$ à l'équilibre l'avancement ξ de la réaction est très voisin de ξ_{max} .
- * Si $K \ll 1$ à l'équilibre l'avancement ξ de la réaction est quasi nul.

Pour $n_1 \cdot n_2 = 1$ (la + petite valeur de ce produit)

- * Si $(E_1^0 - E_2^0) \geq 0,25 \text{ V}$ $K > 10^4$ réaction quantitative
- * Si $(E_1^0 - E_2^0) \leq -0,25 \text{ V}$ $K < 10^{-4}$ réaction quasi-nulle

On peut prévoir **qualitativement** le sens de la réaction chimique entre deux couples redox en comparant leur potentiel standard E_1^0 et E_2^0 .

La réaction spontanée qui se produit est alors la réaction entre **l'oxydant le plus fort, correspondant au potentiel redox le plus élevé**, avec **le réducteur le plus fort, correspondant au potentiel redox le plus faible**.



Mais **attention**, faire intervenir les formes oxydées et réduites dans leur **état prédominant**.

Par exemple, pour l'argent :

- solution de nitrate d'argent Ag^+/Ag $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}(s))$
- nitrate d'argent + excès d'ions Cl^- $E^0(\text{AgCl}(s)/\text{Ag}(s))$
- nitrate d'argent + excès d'ammoniac $E^0([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}(s))$

2) Facteurs influençant les équilibres redox

a) le pH

* voir exemple précédent $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$: $E = E^0 - 14 \cdot \frac{0,06}{6} \cdot \text{pH} + \frac{0,06}{6} \cdot \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$

$E^{10} = E^0 - 0,14 \cdot \text{pH}$ est appelé **potentiel standard apparent**, il dépend du pH. **Le pouvoir oxydant des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ diminue lorsque le pH augmente.**

* Si une des 2 formes a un caractère acide ou basique, sa concentration dépend du pH de la solution.

b) Complexation ou précipitation

L'oxydant ou (et) le réducteur X du couple peuvent :

* en présence de ligands L former un complexe stable XL_n (cste de formation globale β_n)

* en présence de Y conduire à la formation d'un précipité XY(s) (K_s)

Travailler alors avec le couple où X intervient dans son état prédominant (X, XL_n ou XY(s)) : voir exemple précédent avec l'argent.

3) Etat final d'une solution obtenue à partir d'un mélange initial en ox_i et red_j (Même principe que ce qui a été vu pour les autres types de réactions)

1- Données : pour chaque couple redox les potentiels standards à la température de travail (25°C)
Ecrire les 1/2 équations redox associées à chaque couple et l'expression des potentiels redox associés (Formule de Nernst).

2- Faire le bilan des espèces introduites (indiquer les quantités de matières).

3- * Ecrire les équations bilan d'échange électronique (dédites des 1/2 équations redox) susceptibles de modifier les concentrations en espèces introduites. Commencer par celle entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort présents... (voir valeurs de E_i^0 et diagramme de prédominance)

* Calculer les constantes d'équilibre K_k^0 associée à chaque équation bilan EB_k (à l'équilibre : égalité des potentiels d'électrode des 2 couples redox participant à l'équation bilan EB_k)

* Si une EB a une constante d'équilibre beaucoup plus importante que les autres, ce sera la réaction prédominante (souvent le cas).

* Effectuer un bilan réactionnel (tableau d'avancement). Déterminer l'avancement (ou les) à l'équilibre en utilisant la (les) constante(s) d'équilibre K_k^0 (avec éventuellement selon les valeurs de K^0 $\xi \approx \xi_{\text{max}}$ ou $\xi \approx 0$). En déduire les quantités de matière (ou les concentrations) à l'équilibre.