

## I - Équilibres d'oxydo-réduction

On s'intéresse ici aux échanges d'électrons entre constituants.

## I-1. Définitions

## a) Couple redox

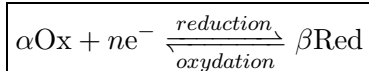
Un **oxydant** (*Ox*) est une espèce capable de *capter* un ou plusieurs électrons.

Un **réducteur** (*Red*) est une espèce capable de *céder* un ou plusieurs électrons.

La forme oxydante et la forme réduite associée forment un **couple rédox**, noté *Ox/Red*.

L'**oxydation** s'accompagne d'une perte d'électrons par le réducteur. La **réduction** s'accompagne d'un gain d'électrons par l'oxydant.

On le schématise par la demi-équation électronique suivante :



L'électron ne peut exister seul en solution, pour qu'un réducteur puisse donner son électron, il faut qu'un oxydant l'accepte, et réciproquement. Le solvant peut jouer ce rôle car l'eau est un solvant amphotère rédox. Il n'y a donc que des transferts d'électron, soit directement au sein de la solution, soit par l'intermédiaire d'un circuit électrique qui joint deux compartiments différents (pile) par exemple.

## b) Nombre d'oxydation

Il s'agit d'un outil conventionnel qui fixe l'état d'oxydation d'un élément chimique au sein d'un édifice polyatomique, il y traduit la déformation limite des liaisons covalentes pour laquelle l'atome le plus électronégatif accapare totalement le doublet liant.

On les note en chiffres romains.

	type d'édifice	convention	exemples
molécules	Corps simple	$n.o. = 0$	$\text{H}_2 : n.o.(\text{H}) = 0 ; \text{O}_2 : n.o.(\text{O}) = 0$
	Corps composés	$\sum n.o. = 0$ $n.o.(\text{O}) = -II$ $n.o.(\text{H}) = +I$	$\text{H}_2\text{O} : 2(I) + (-II) = 0$ $\text{HNO}_3 : (I) + n.o.(\text{N}) + 3(-II) = 0$ donc $n.o.(\text{N}) = +V$
ions	ion simple	$n.o. = q$	$\text{Na}^+ (+I) ; \text{S}^{2-} (-II)$
	ion composé	$\sum n.o. = q$	$\text{SO}_4^{2-} : x + 4(-II) = -II \Rightarrow x = +VI$ $\text{MnO}_4^- : x + 4(-II) = -I \Rightarrow x = +VII$

## Exercice 1 : Nombres d'oxydation

## c) Formule de Nernst

Elle donne l'expression du potentiel d'électrode associé à un couple redox donné *Ox/Red* :  $\alpha \text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \beta \text{Red}$

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha}{(a_{\text{Red}})^\beta}$$

$F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  est le faraday, c'est-à-dire la charge d'une mole d'électrons,  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits, et  $T$  la température absolue. On retient que, pour  $T = 298 \text{ K}$ , soit  $25^\circ \text{C}$ ,  $\frac{2,3RT}{F} \simeq 0,06 \text{ V}$ .

Le potentiel  $E^0$  qui apparaît dans la formule de Nernst est le **potentiel standard** du couple considéré. Il correspond à la valeur que prend le potentiel d'électrode lorsque tous les constituants sont dans leur état standard (activité égale à 1). Attention, tous les constituants qui interviennent dans la demi-équation électronique doivent apparaître dans la formule de Nernst.

Exemple :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

## Exercice 2 : Formule de Nernst

## I-2. Piles électrochimiques (hors équilibre)

### a) Définitions

Une pile est une cellule électrochimique constituée de deux demi-piles (ou électrodes) reliées par une jonction électrolytique, chaque électrode étant le siège d'une demi-équation électronique.

Exemple de la pile Daniell :  $\ominus \text{Zn} | (\text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}) || (\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}) | \text{Cu} \oplus$

La différence de potentiel mesurée aux bornes d'un voltmètre placé entre la borne  $\oplus$  et la borne  $\ominus$  constitue la force électromotrice de la pile :  $e = E_{\oplus} - E_{\ominus}$ . Si  $E_{\oplus} > E_{\ominus}$ , alors le sens conventionnel d'écriture algébrisée de la pile correspond au sens réel de fonctionnement : le réducteur le plus fort est oxydé et l'oxydant le plus fort est réduit.

Parmi les électrodes, on distingue la **cathode** (électrode vers laquelle migrent les cations), siège de la réduction, et l'**anode** (électrode vers laquelle migrent les anions), siège d'une oxydation.

On retient :

Réduction cathodique
Oxydation anodique

### b) Fonctionnement générateur

Si on remplace le voltmètre par une résistance, la pile débite, il y a un échange spontané d'électrons entre le réducteur le plus fort et l'oxydant le plus fort. Un courant circule dans le circuit extérieur grâce à des électrons de conduction et dans la pile elle-même, ce sont les ions (notamment ceux de la jonction électrolytique) qui assurent le transport du courant.

$\ominus$  Compartiment anodique :  $\text{Zn(s)} \xrightarrow[\text{anodique}]{\text{oxydation}} \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

$\oplus$  Compartiment cathodique :  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \xrightarrow[\text{cathodique}]{\text{réduction}} \text{Cu(s)}$

Bilan :  $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu(s)}$

La réaction se fait dans le sens spontané, de l'énergie chimique est convertie en énergie électrique. Le zinc est un réducteur plus fort que le cuivre.

### c) Fonctionnement électrolyseur

Si on remplace la résistance par une source de tension de f.é.m.  $U > e$ , montée en opposition, alors le courant passe dans le sens opposé. Le mouvement des ions est inversé et les rôles des électrodes sont inversés. On observe toujours une réduction cathodique, mais c'est désormais le compartiment du zinc qui en est le siège.

$\ominus$  Compartiment cathodique :  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \xrightarrow[\text{cathodique}]{\text{réduction}} \text{Zn(s)}$

$\oplus$  Compartiment anodique :  $\text{Cu(s)} \xrightarrow[\text{anodique}]{\text{oxydation}} \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

Bilan :  $\text{Cu(s)} + \text{Zn}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn(s)}$

C'est désormais l'énergie électrique qui est convertie en énergie chimique, pour réussir à faire une réaction chimique non spontanée.

On retient :

	pile	électrolyseur
Mode	générateur	récepteur
Réaction	spontanée	non spontanée
Cathode	réduction au pôle $\oplus$	réduction au pôle $\ominus$
Anode	oxydation au pôle $\ominus$	oxydation au pôle $\oplus$

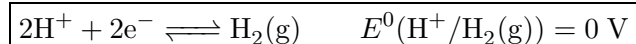
### 🔧 Exercice 3 : Étude classique d'une pile

## I-3. Électrodes usuelles

### a) E.S.H.

On mesure, grâce aux piles des différences de potentiel entre deux électrodes. Pour pouvoir attribuer une valeur de potentiel à chaque couple redox, on se donne une référence : l'**électrode standard à hydrogène**.

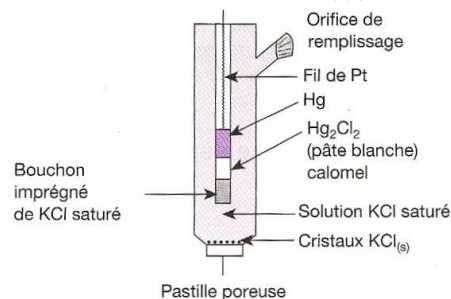
Elle est associée au couple  $(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g}))$  :



Les autres potentiels redox sont définis par rapport à cette référence.

## b) E.C.S.

Cependant, comme cette électrode (E.S.H.) n'est pas très pratique à manipuler (courant de  $H_2$  sous  $P = 1$  bar barbotant dans une solution d'acide de  $pH = 0$ ), on utilise une autre électrode de potentiel constant : l'**électrode au calomel**. Elle est schématisée sur la figure suivante :  $Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|Cl^-$



Le contact du mercure liquide non miscible avec le circuit extérieur est assuré par un fil de platine.

On utilise le plus souvent une solution saturée en KCl afin de maintenir une concentration en ions  $Cl^-$  constante. On s'assure qu'il y a effectivement des cristaux blancs de  $KCl(s)$  présent en excès.

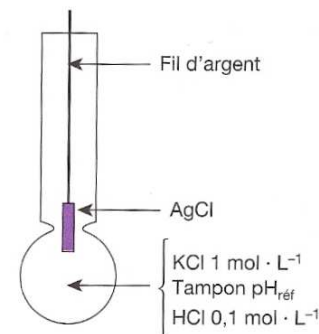
On obtient ainsi une électrode au calomel saturée (E.C.S.), dont le potentiel est constant :  $E_{ECS} = +0,244 V$  à  $25^\circ C$ .

## c) Électrode de verre

C'est l'électrode que l'on utilise couramment, en association avec une électrode au calomel saturé (ECS) pour réaliser un pH-mètre.

L'électrode en verre se termine par une petite boule de verre de très faible épaisseur :  $10 \mu m$ .

Un échange s'établit au niveau de la membrane de verre, entre les ions  $H_3O^+$  de référence à l'intérieur de l'électrode, et les ions  $H_3O^+$  de la solution dans laquelle l'électrode est plongée.



Cet échange, très minime, n'affecte pas la composition de la solution étudiée, et fait apparaître une d.d.p. interfaciale, fonction du  $pH$  :  $E_{verre} = a - bpH$  à  $25^\circ C$ . On mesure entre les deux électrodes une différence de potentiel

$$e = E_{verre} - E_{ECS} = A - bpH$$

L'appareil est gradué en  $pH$  directement, mais il faut deux solutions de  $pH$  connu pour fixer les deux constantes  $A$  et  $b$  de la fonction  $e = f(pH)$ . C'est pourquoi on étalonne avec deux solutions tampon avant de réaliser une mesure.

Remarque : Il arrive parfois qu'on utilise une électrode double ou électrode combinée, dans laquelle sont regroupées l'électrode de verre et l'électrode de référence, ce qui a le mérite de réduire un peu l'encombrement. On peut aussi relier le voltmètre à la terre de l'installation électrique qui constitue alors la référence.

## I -4. Équilibres d'oxydo-réduction

### a) Échelle des potentiels

Grâce à ces mesures de potentiel redox associé à chaque couple, on peut classer ainsi les différents couples selon une échelle des potentiels standards (à rapprocher des  $pK_a$  pour les acides-bases.)

Remarques :

- Les métaux alcalins, très électropositifs sont les plus réducteurs. Le difluor, très électronégatif est l'oxydant le plus fort.
- Les potentiels standard sont donnés pour la demi-équation redox équilibrée.

Si elle fait intervenir  $H^+$ , on a  $a_{H^+} = 1$  donc  $pH = 0$ .

Accepteur (Ox)	$E^0(V)$	Donneur (Red)
$F_2$	2,87	$F^-$
$MnO_4^-$	1,51	$Mn^{2+}$
$\frac{1}{2}Cl_2(g)$	1,36	$Cl^-$
$\frac{1}{2}O_2(g)$	1,23	$H_2O$
$Ag^+$	0,80	$Ag(s)$
$Fe^{3+}$	0,77	$Fe^{2+}$
$Cu^{2+}$	0,34	$Cu(s)$
$H_3O^+$ ou $H^+$	0	$\frac{1}{2}H_2(g)$
$Fe^{2+}$	-0,44	$Fe(s)$
$Zn^{2+}$	-0,76	$Zn(s)$
$Na^+$	-2,71	$Na(s)$
$Cs^+$	-2,92	$Cs(s)$

Force de l'oxydant

Force du réducteur

$$\alpha_1 Ox_1 + \beta_2 Red_2 \xrightleftharpoons{\frac{1}{2}} \beta_1 Red_1 + \alpha_2 Ox_2 \quad K^0 = \frac{[Ox_2]_{eq}^{\alpha_2} [Red_1]_{eq}^{\beta_1}}{[Red_2]_{eq}^{\beta_2} [Ox_1]_{eq}^{\alpha_1}}$$

Lorsque le mélange réactionnel a atteint un état d'équilibre, le potentiel de la solution est unique, il est donné par le potentiel du premier couple, ou par le potentiel du deuxième :

$$E_1(eq) = E_2(eq) = E(eq)$$

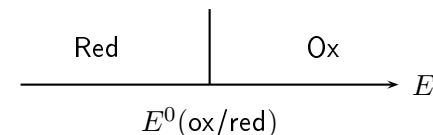
$$E_1^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{[Ox_1]_{eq}^{\alpha_1}}{[Red_1]_{eq}^{\beta_1}} = E_2^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{[Ox_2]_{eq}^{\alpha_2}}{[Red_2]_{eq}^{\beta_2}}$$

Finalement  $\log K^0(T) = \frac{nF}{2,3RT} (E_1^0 - E_2^0) = \frac{n}{0,06} (E_1^0 - E_2^0)$ .

☞ Exercice 4 : Calcul d'un nouvel  $E^0$

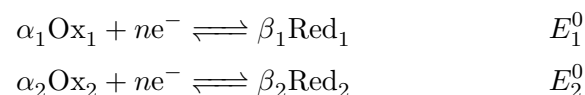
### I-5. Diagramme de prédominance

Au même titre que la formule de Henderson pour les espèces acido-basiques, la formule de Nernst nous permet de prévoir la forme majoritaire d'un couple redox selon le potentiel. On trouvera la forme réductrice (ou réduite) pour les faibles potentiels, et la forme oxydante (oxydée) pour les potentiels les plus élevés. L'espèce avec le plus grand nombre d'oxydation se trouvera vers les plus hauts potentiels.



### b) Constante d'équilibre

On considère la réaction d'échange électronique entre deux couples redox, ramené à un nombre unique d'électrons échangé  $n$  :



La loi d'action des masses donne, pour l'équilibre redox associé :

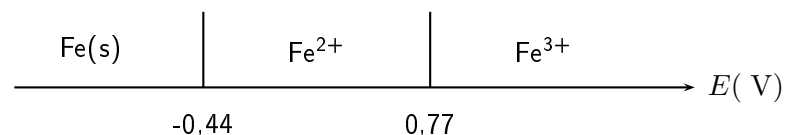
Remarquons que la détermination de la frontière entre les domaines considérés dépend souvent de la concentration choisie pour l'élément concerné, ou bien pour les ions  $H^+$  qui interviennent fréquemment, ou encore pour les autres espèces annexes de la demi-équation électronique. Tout cela doit être précisé sur un tel diagramme.

Ces diagrammes de prédominance permettent de prévoir la stabilité (ou non) de certains degrés d'oxydation.

### Exemple 1 : ions du fer

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}) = -0,44 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

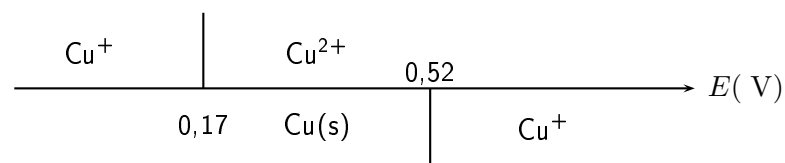


Les ions Fer (II) sont stables en solution aqueuse (ils ont un domaine de prédominance).

### Exemple 2 : ions du cuivre

$$E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}) = 0,52 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,17 \text{ V}$$



Les ions  $\text{Cu}^+$  ont des domaines de prédominance disjoints, ils ne sont pas stables en solution et se dismutent pour donner le cuivre solide et le cuivre (II).

### Exercice 5 : Dismutation de l'eau oxygénée

## II - Diagrammes potentiel-pH

Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  interviennent régulièrement dans les demi-équations électroniques, ce qui fait que les potentiels des couples rédox dépendent très régulièrement du  $pH$ . On étudie donc les domaines de prédominance des différentes formes d'un élément chimique en fonction des deux paramètres : potentiel  $E$  et  $pH$ .

### II -1. Conventions de tracé

Lorsque l'on cherche à fixer les frontières entre les différents domaines d'existence ou de prédominance, il faut préciser quelle concentration globale en élément considéré on choisit, ainsi que parfois la pression à laquelle on travaille (si certaines

espèces sont sous forme gazeuse). On choisit généralement une pression de 1 bar pour les espèces gazeuses.

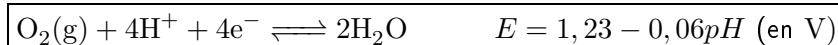
### II -2. Diagramme de l'eau

L'eau intervient dans deux couples redox :

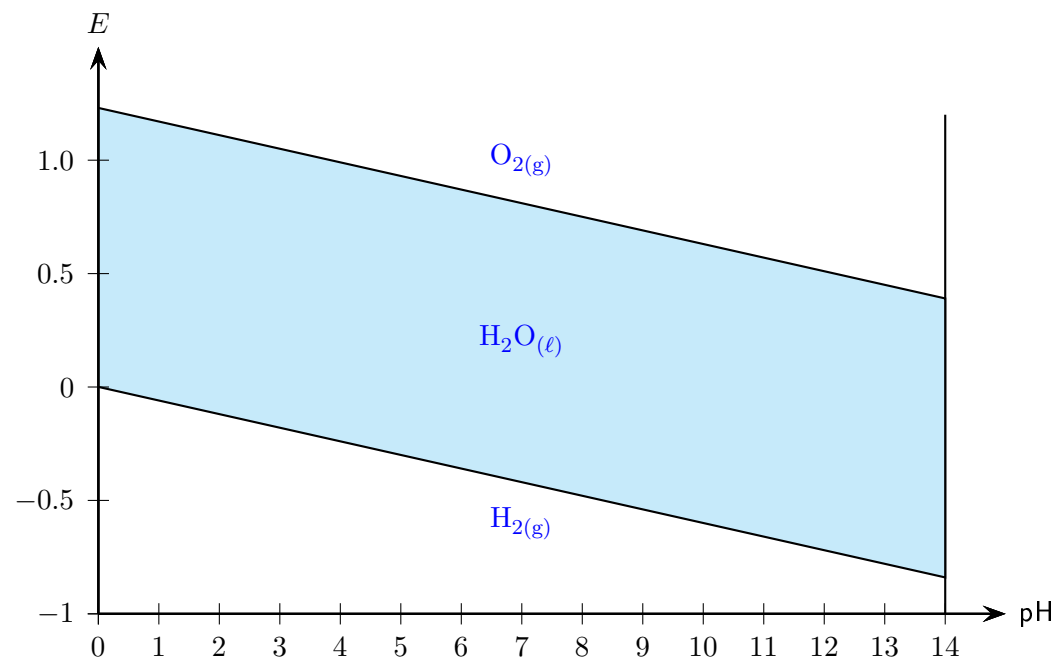
Eau oxydant dans  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})$  que l'on écrit généralement  $\text{H}^+/\text{H}_2$



Eau réducteur dans  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$



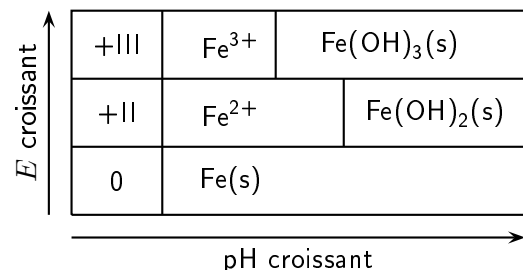
On obtient alors le diagramme suivant (en plaçant l'oxydant au dessus de la frontière) :



On constate que l'eau a un large domaine de stabilité (ouf !). Pour  $pH = 0$ , on retrouve l'échelle des potentiels standards.

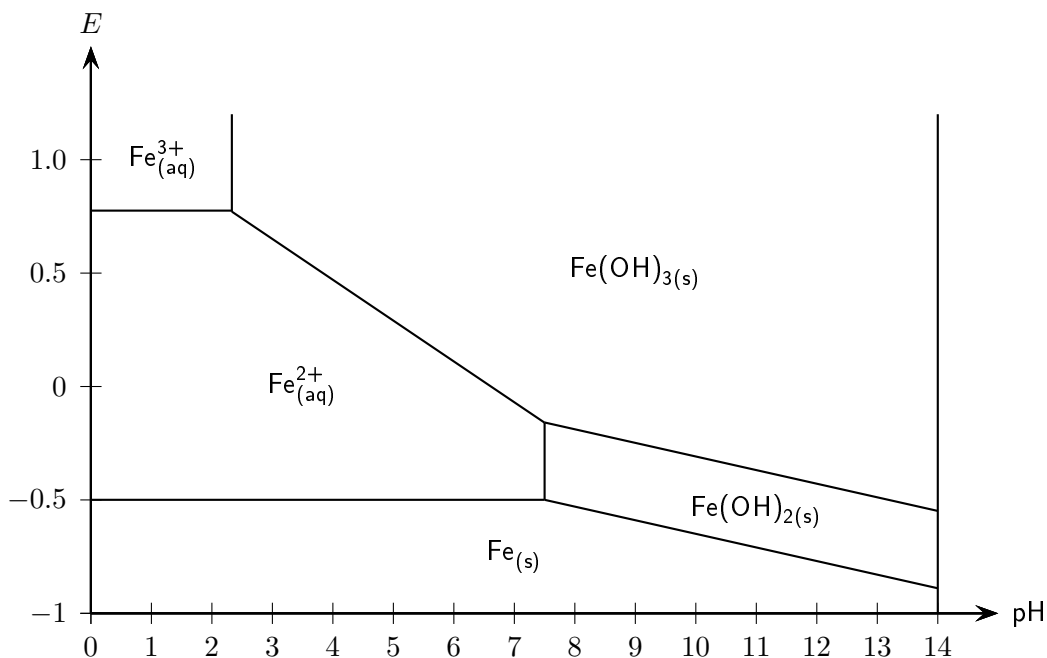
## II -3. Diagramme de situation : frontières verticales

Prenons l'exemple du fer : un diagramme de situation permet de recenser les espèces et de trouver les frontières verticales entre différentes formes ayant le même degré d'oxydation.



## II -4. Couples redox : frontières horizontales ou obliques

On s'intéresse ensuite aux couples redox formés. Pour le fer, on obtient le diagramme suivant, avec  $c_{\text{tra}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :



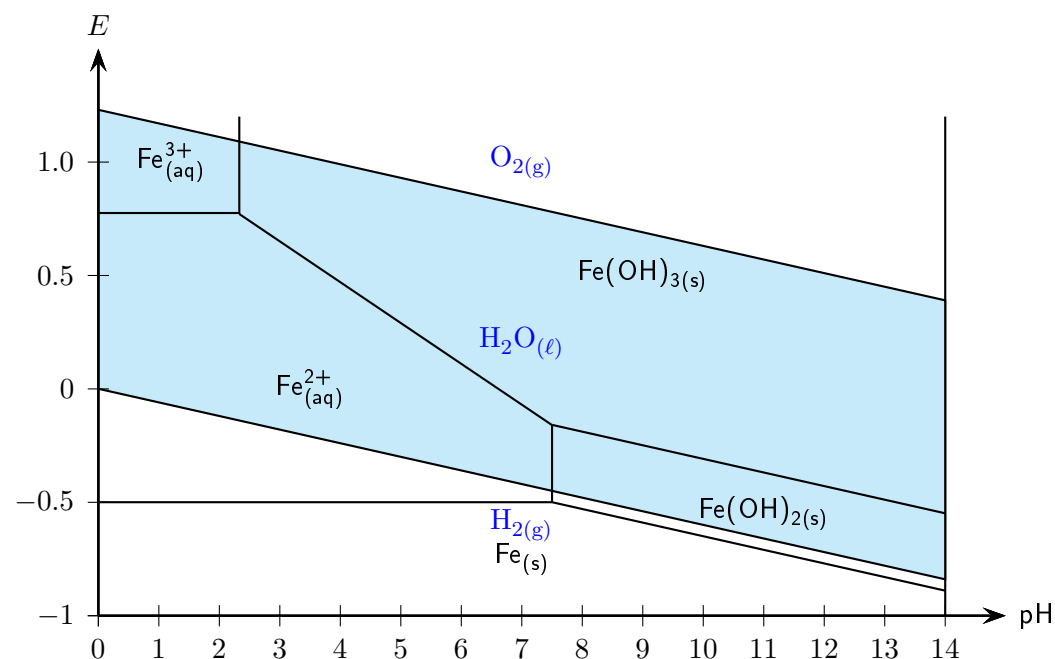
On obtient ce diagramme en étudiant les potentiels de frontière pour les différents couples, en tenant compte de la concentration de travail choisie. Les différentes frontières doivent se raccorder de façon continue.

Exercice 6 : Exploitation du diagramme E-pH du fer

## II -5. Applications

### a) Stabilité dans l'eau

Ces diagrammes servent ensuite à prévoir la stabilité *a priori* des différentes formes d'un élément en solution aqueuse par exemple, en superposant le diagramme de l'eau à celui de l'élément étudié :



Ces diagrammes nous renseignent sur la stabilité thermodynamique (réaction favorisée ou non) :

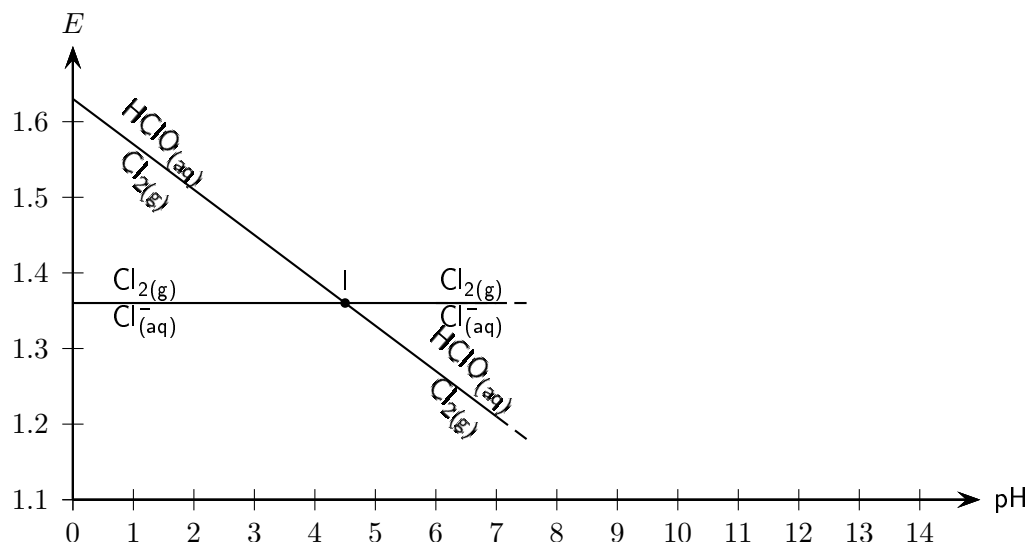
- Si une espèce se trouve dans le domaine de stabilité de l'eau, elle ne réagit pas avec l'eau.

- Si une espèce se trouve en dessous, alors elle est capable de réduire l'eau en dihydrogène.
- Si une espèce se trouve au dessus, alors elle est capable d'oxyder l'eau en dioxygène.

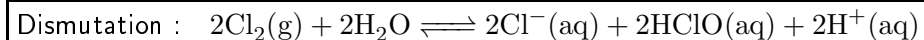
Mais il peut exister des **blocages cinétiques** (réactions si lentes qu'elles ne se produisent pas). Certains composés ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ) sont en dehors du domaine de l'eau, mais ils y sont pourtant assez stables : on parle de métastabilité cinétique. Dans le cas du fer, on constate que toutes les espèces ont un domaine conjoint avec l'eau, sauf le fer solide lui-même qui va réduire l'eau en dihydrogène, se faisant oxyder par la même occasion (ce qui conduit à la formation de rouille).

### b) Dismutation

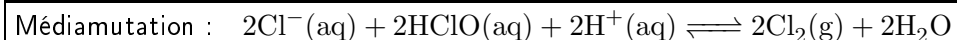
Pour l'élément chlore, on peut tracer le diagramme partiel suivant :



On constate qu'au delà de  $pH = 4,5$ , les domaines de prédominance du dichlore  $\text{Cl}_2$  deviennent disjoints : il y a dismutation du dichlore en acide hypochloreux  $\text{HClO}$  et ions chlorures  $\text{Cl}^-$ .

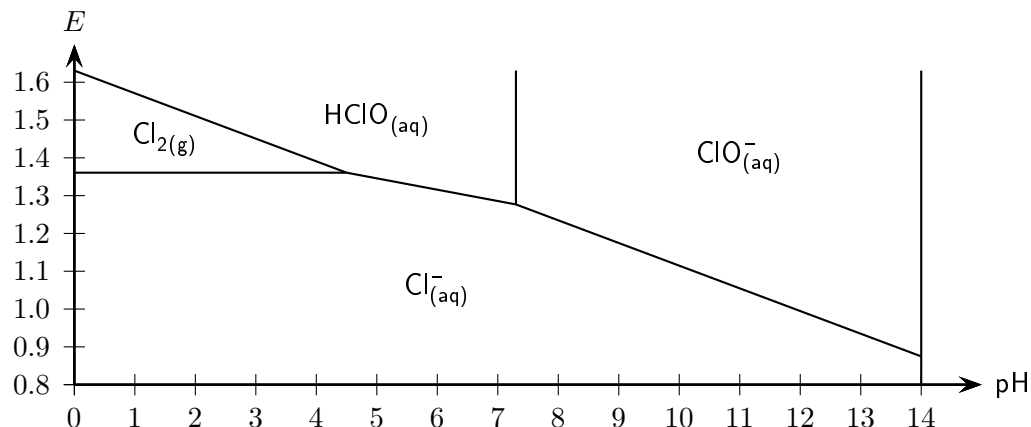


En dessous de cette limite, on observe la réaction inverse de **médiamutation** (ou rétrodismutation)



Cette réaction de formation du dichlore gazeux est responsable d'accidents domestiques lorsqu'on acidifie fortement une surface déjà nettoyée à l'eau de javel (mélange d'ions hypochlorite  $\text{HClO}$  et ions chlorure  $\text{Cl}^-$ ).

L'allure du diagramme du chlore tenant compte de la dismutation est la suivante :



Exercice 7 : Tracé du diagramme E-pH du zinc

## Oxydoréduction

## 1 - Nombres d'oxydation

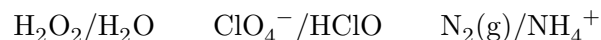
1. Préciser le nombre d'oxydation de l'élément \* dans :



2. On titre un sel ferreux par le peroxodisulfate. Équilibrer la réaction sachant que les couples impliqués sont :  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ .

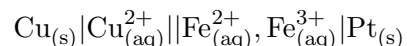
## 2 - Formule de Nernst

Exprimer le potentiel d'électrode de chaque couple Ox/Red suivant :



## 3 - Étude classique d'une pile

On considère la pile schématisée par :



Les concentrations initiales sont  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0 = c_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume de chacun des compartiments est  $V = 25,0 \text{ mL}$ . On donne  $E_1^0 = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  et  $E_2^0 = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ .

- Déterminer le potentiel de chacune des demi-piles; en déduire la polarité de la pile et sa f.é.m initiale.
- Écrire l'équation bilan de la réaction de fonctionnement de la pile et calculer la constante de réaction correspondante.

3. Une solution de nitrate d'ammonium assure la jonction électrique entre les deux demi-piles. Analyser les déplacements des porteurs de charges à l'intérieur de la pile — sans oublier le pont — lorsque la pile débite.

4. Les métaux étant présents en net excès dans chacune des demi-piles, déterminer la composition globale de chaque compartiment de la pile lorsqu'elle ne débite plus, ainsi que la quantité d'électricité qu'elle a globalement débité. ( $\mathcal{F} = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

4 - Calcul d'un nouvel  $E^0$ 

On donne  $E_1^0 = 1,51 \text{ V}$  pour le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et  $E_2^0 = 0,56 \text{ V}$  pour le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ . Calculer le potentiel standard du couple  $\text{MnO}_4^{2-}/\text{Mn}^{2+}$ .

## 5 - Dismutation de l'eau oxygénée

L'eau oxygénée appartient à deux couples rédox :  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $E_1^0 = 1,77 \text{ V}$  et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $E_2^0 = 0,69 \text{ V}$ .

Déterminer les différents D.P. des composés oxygénés si  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ , le dioxygène étant dans son état standard.

Quelle conclusion peut-on en tirer ?

## Diagrammes potentiel-pH

## 6 - Exploitation du diagramme E-pH du fer

À partir du diagramme donné dans le cours, donner les valeurs des potentiels standards des couples  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ainsi que les produits de solubilité pour l'hydroxyde ferreux et pour l'hydroxyde ferrique.

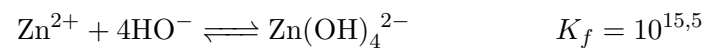
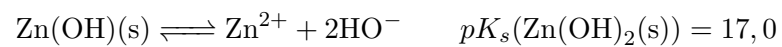
## 7 - Tracé du diagramme E-pH du zinc

On souhaite tracer le diagramme potentiel-pH. On considère les espèces suivantes :



On donne  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  ;





On choisira comme convention de tracé  $c_{\text{tra}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  comme concentration pour les espèces dissoutes.

1. Établir un diagramme de situation recensant les espèces à considérer et leur présence ou non selon le pH. On donnera les valeurs des pH délimitant les différents domaines.
2. Calculer les potentiels de frontière pour les différentes formes du couple  $\text{Zn}^{\text{II}}/\text{Zn}^0$
3. Tracer le diagramme potentiel-pH du zinc et le superposer à celui de l'eau pour discuter de la stabilité des différentes formes du zinc en solution aqueuse.