

Réactions d'oxydo-réduction

Au programme

Savoirs

- ◇ Oxydants et réducteurs, réactions d'oxydoréduction, nombre d'oxydation, dismutation et médiamutation.
- ◇ Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom, nature et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du peroxyde d'hydrogène.
- ◇ Pile, tension à vide, potentiel d'électrode, formule de NERNST, électrodes de référence.
- ◇ Diagrammes de prédominance ou d'existence.
- ◇ Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction.

Savoir-faire

- ◇ Relier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant.
- ◇ Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique.
- ◇ Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
- ◇ Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode.
- ◇ Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
- ◇ Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.



Sommaire

I Oxydants et réducteurs	3
I/A Couples oxydo-réducteurs	3
I/B Nombre d'oxydation	4
II Distribution des espèces d'un couple	5
II/A Potentiel d'un couple	5
II/B Diagramme de prédominance	7
III Réactions entre couples	7
III/A Réactions d'oxydoréduction	7
III/B Sens de réaction	8
III/C Cas particuliers	9
III/D Calcul de constantes d'équilibre	10
IV Piles électrochimiques	11
IV/A Présentation	11
IV/B Force électromotrice	12
IV/C Charge totale d'une pile	14

Résultats phares



Liste des définitions

Définition 6.1 : Oxydant et réducteur	3
Définition 6.2 : Nombre d'oxydation	4
Définition 6.3 : Force des oxydants et des réducteurs	7
Définition 6.4 : Réaction d'oxydoréduction	7
Définition 6.5 : Dismutation	9
Définition 6.6 : Médimutation	9
Définition 6.7 : Piles électrochimiques	12
Définition 6.8 : Potentiel d'électrode et f.e.m.	12
Définition 6.9 : Électrodes de référence	13



Liste des propriétés

Propriété 6.1 : Nombre d'oxydation	5
Propriété 6.2 : Formule de NERNST	5
Propriété 6.3 : Potentiel et constante d'équilibre	10
Propriété 6.4 : Quantité d'électricité d'une pile	14



Liste des démonstrations

Démonstration 6.1 : Constante d'équilibre d'oxydoréduction	10
Démonstration 6.2 : Quantité d'électricité d'une pile	14



Liste des outils

Outils 6.1 : Équilibrer une demi-réaction	3
Outils 6.2 : Méthode de calcul de constantes	10



Liste des applications

Application 6.1 : Équilibrage d'une équation rédox	3
Application 6.2 : Calculs de nombres d'oxydation	5
Application 6.3 : Calcul de potentiels	6
Application 6.4 : Stabilité par dismutation ou médimutation	9
Application 6.5 : Calcul de constante d'équilibre	10
Application 6.6 : Calcul de la f.e.m. de la pile DANIELL	13
Application 6.7 : Charge de la pile DANIELL	14



Liste des points importants

Important 6.1 : Règles de calcul nombre d'oxydation	5
Important 6.2 : Diagramme de prédominance	7
Important 6.3 : Sens spontané de réaction	8
Important 6.4 : Production et réception des électrons	12



Liste des erreurs communes

Attention 6.1 : Utilisation des diagrammes rédox	7
Attention 6.2 : Réactions d'oxydoréduction	8
Attention 6.3 : Calcul de constantes	10



I Oxydants et réducteurs

I/A Couples oxydo-réducteurs

Définition 6.1 : Oxydant et réducteur

- Un **oxydant** est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons ;
- Un **réducteur** est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons ;
- Un **couple** oxydant-réducteur, noté Ox/Red¹, est associé *via* la **demi-équation** électronique :



Exemple 6.1 : Couples simples

- Le cuivre : $\text{Cu}_{(s)} = \text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ Cu^{2+} oxydant, Cu réducteur
- Le zinc : $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ De même
- Le dichlore : $2\text{Cl}_{(aq)}^- = \text{Cl}_{2(g)} + 2e^-$ Cl_2 oxydant, Cl^- réducteur

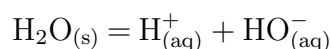
Outils 6.1 : Équilibrer une demi-réaction

Pour équilibrer une demi-équation en **milieu acide** :

- Équilibrer les éléments **autres que O ou H** ;
- Équilibrer l'**oxygène** avec $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$;
- Équilibrer les **hydrogènes** avec $\text{H}_{(aq)}^+$;
- Équilibrer les **charges** avec e^-

Si le **milieu est basique**, écrire une équation avec des $\text{H}_{(aq)}^+$ n'est pas représentatif de la réalité :

- On **remplace H^+ par HO^-** grâce à l'autoprotolyse de l'eau :

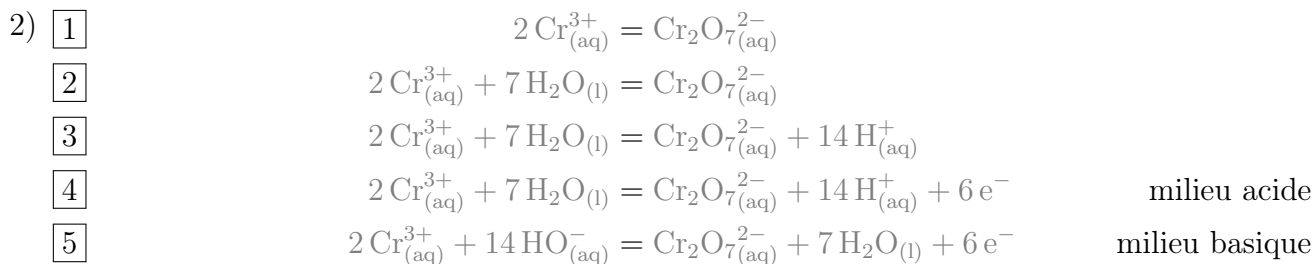


Application 6.1 : Équilibrage d'une équation rédox

- Équilibrer la demi-équation du couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ en milieu basique.
- Équilibrer la demi-équation du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

- $\text{MnO}_{2(s)} = \text{MnO}_{4(aq)}^-$
 - $\text{MnO}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{MnO}_{4(aq)}^-$
 - $\text{MnO}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{MnO}_{4(aq)}^- + 4\text{H}_{(aq)}^+$
 - $\text{MnO}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{MnO}_{4(aq)}^- + 4\text{H}_{(aq)}^+ + 3e^-$ milieu acide
 - $\text{MnO}_{2(s)} + 4\text{HO}_{(aq)}^- = \text{MnO}_{4(aq)}^- + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 3e^-$ milieu basique

1. On fera donc particulièrement au sens qui n'est pas « rédox » !



Exemple 6.2 : Couples à connaître

◇ Ions tétrathionate/ion thiosulfate



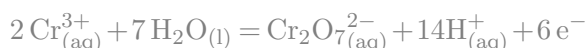
◇ Ion permanganate/ion manganèse II



◇ Ion hypochlorite/ion chlorure



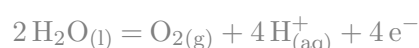
◇ Ion dichromate/ion chrome III



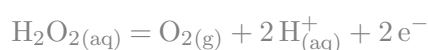
◇ Peroxyde d'hydrogène²/eau



◇ dioxygène/eau



◇ dioxygène/peroxyde d'hydrogène



◇ Eau/dihydrogène



Remarque 6.1 : Autour des demi-équations

- ◇ Ces demi-équation ne représentent pas de réelles transformations chimiques, on ne peut faire intervenir explicitement des électrons libres : ce sont des outils.
- ◇ Comme pour les réactions acide-base, certaines espèces sont à la fois oxydante et réductrice.

I/B Nombre d'oxydation



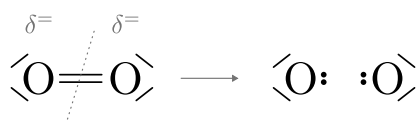
Définition 6.2 : Nombre d'oxydation

Le **nombre d'oxydation**³ d'un **atome dans une molécule** est le nombre de charges élémentaires e qu'il porterait si on venait à répartir les électrons des liaisons aux **plus électronégatifs**. Il s'écrit en chiffres romains.



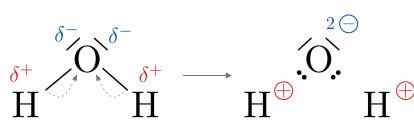
Exemple 6.3 : Illustrations simples du nombre d'oxydation

◇ Oxygène dans dioxygène :



Après répartition fictive des électrons, chaque oxygène est neutre : $\text{n.o.}(\text{O}) = 0$

◇ Oxygène et hydrogène dans l'eau :



Après la répartition fictive des électrons, $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$ et $\text{n.o.}(\text{H}) = +\text{I}$

2. Aussi appelée « eau oxygénée »

3. Aussi **degré d'oxydation**

Propriété 6.1 : Nombre d'oxydation

- Le nombre d'oxydation d'un élément est lié à sa **structure électronique** : dans un édifice chaque élément cherche à se rapprocher de la structure des gaz nobles en remplissant ou vidant sa couche de valence, et son nombre d'oxydation est donc **borné**.
- Lors d'une **oxydation**, **n.o.** \nearrow ; lors d'une **réduction**, **n.o.** \searrow .

Exemple 6.4 : Nombre d'oxydation et structure électronique

- Oxygène** : $\chi_O \nearrow \Rightarrow$ souvent chargé $-2e$
- Alcalins** : facilement $+I$
- Alcalinos-terreux** : facilement $+II$
- Halogènes** : facilement $-I$
- Gaz nobles** : pas d'oxydation ou de réduction

H								He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	

Important 6.1 : Règles de calcul nombre d'oxydation

- Le n.o. d'un élément seul est égal à sa charge ;
- La somme des n.o. des éléments d'une molécule est égale à la charge de la molécule ;
- En général, dans les molécules et ions complexes, $\text{n.o.}(H) = +I$;
- En général, dans les molécules et ions complexes, $\text{n.o.}(O) = -II$ (sauf si cela met en défaut les règles précédentes).

Application 6.2 : Calculs de nombres d'oxydation

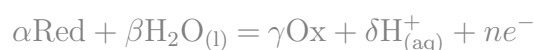
- $\text{Cu} : \text{n.o.}(\text{Cu}) = 0$ $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{n.o.}(H) = +I \Rightarrow 2 \cdot 1 + 2 \cdot \text{n.o.}(O) = 0 \Leftrightarrow \text{n.o.}(O) = -I$
- $\text{Cu}^{2+} : \text{n.o.}(\text{Cu}) = +II$ $\text{IO}_3^- : \text{n.o.}(O) = -II \Rightarrow \text{n.o.}(I) + 3 \cdot (-2) = -1 \Leftrightarrow \text{n.o.}(I) = +V$
- $\text{Fe}^{3+} : \text{n.o.}(\text{Fe}) = +III$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} : \text{n.o.}(O) = -II \Rightarrow 2 \cdot \text{n.o.}(S) + 3 \cdot (-2) = -2 \Rightarrow \text{n.o.}(S) = +II$

Transition

Ainsi, l'équilibre entre les espèces d'un couple repose sur la capacité du milieu à recevoir ou perdre des électrons : les couples oxydant-réducteur ont donc des caractéristiques électriques.

II Distribution des espèces d'un couple**II/A Potentiel d'un couple****Propriété 6.2 : Formule de NERNST**

Pour une demi-équation d'oxydoréduction



le potentiel électrique d'une solution à l'équilibre est donné par la formule de NERNST :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^\gamma [\text{H}^+]^\delta}{a_{\text{Red}}^\alpha c^{\circ\delta}}$$

- ◇ E est le potentiel, et s'exprime en volts ;
- ◇ E° est le potentiel standard du couple à la température T ;
- ◇ n le nombre d'électrons échangés (variation du degré d'oxydation) ;
- ◇ R la constante des gaz parfaits en J·K⁻¹·mol⁻¹ ;
- ◇ T la température en kelvins ;
- ◇ \mathcal{F} la constante de FARADAY, représentant la charge électrique d'une mole de protons :

$$\mathcal{F} = e\mathcal{N}_A = 96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1} \Rightarrow \boxed{\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}}$$

D'où la forme commune :

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



Remarque 6.2 : Autour de la formule de NERNST

- ◇ Faites attention au passage du logarithme en base e (\ln) au logarithme décimal :

$$\log x = \frac{\ln x}{\ln 10}$$

- ◇ Le potentiel seul n'a pas de sens de manière absolue : il est défini à une constante près. Il faut donc choisir une référence arbitraire afin de fixer toutes les valeurs. On choisit pour cela le premier couple de l'eau

$$E^\circ(\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V}$$



Application 6.3 : Calcul de potentiels

Donner les potentiels des couples suivants :

- ◇ $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$:

$$\begin{aligned} \text{Fe}_{(\text{s})} &= \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^- \\ E &= E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Fe}^{2+}] \end{aligned}$$

- ◇ $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$

$$\begin{aligned} \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} &= \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + e^- \\ E &= E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) \end{aligned}$$

- ◇ $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$

$$\begin{aligned} \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} &= \text{MnO}_{4(\text{aq})}^- + 8\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 5e^- \\ E &= E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log\left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}\right) \end{aligned}$$

- ◇ $\text{H}_{(\text{s})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$

$$\begin{aligned} \text{H}_{2(\text{g})} &= 2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2e^- \\ E &= E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{H}^+]^2 p^\circ}{p_{\text{H}_2}}\right) \end{aligned}$$

II/B Diagramme de prédominance

Important 6.2 : Diagramme de prédominance

Pour $\alpha \text{Red} = \gamma \text{Ox} + ne^-$ on a $E = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{\text{Ox}}^\gamma}{a_{\text{Red}}^\alpha} \right)$

On utilisera alors une **convention de tracé** donnant la valeur de $(a_{\text{Ox}}^\gamma)/(a_{\text{Red}}^\alpha)$ à la limite pour trouver E_{lim} , afin de tracer le diagramme de prédominance :

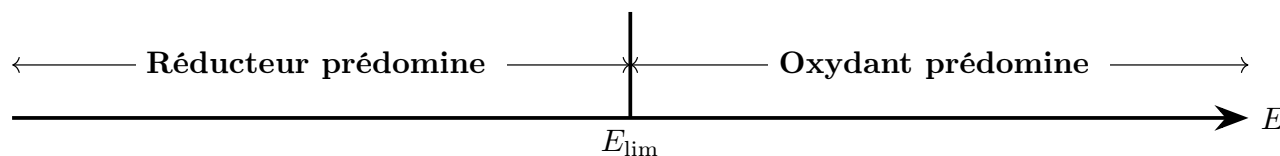


FIGURE 6.1 – Diagramme de prédominance générique

Attention 6.1 : Utilisation des diagrammes rédox

Ce raisonnement n'est valable **que pour un couple simple**, sans autres espèces dans la demi-réaction. À partir du moment où les protons H^+ interviennent, les diagrammes seront à 2 dimensions : ce sont les **diagrammes potentiel-pH** (cf. chapitre suivant).

Définition 6.3 : Force des oxydants et des réducteurs

Comme dans le cas des couples acide-base, on peut parler de la force d'un oxydant ou d'un réducteur selon la valeur du potentiel standard :

E°	Oxydant	Réducteur
Élevé	fort	faible
Bas	faible	fort

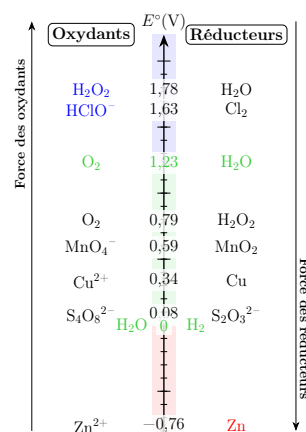


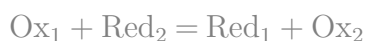
FIGURE 6.2 – Échelle des E°

III Réactions entre couples

III/A Réactions d'oxydoréduction

Définition 6.4 : Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction de **transfert d'électrons** entre deux espèces :



- ◇ L'oxydant capte un (des) électrons, il subit une réduction et son n.o. diminue ;
- ◇ Le réducteur cède un (des) électrons, il subit une oxydation et son n.o. augmente.

Attention 6.2 : Réactions d'oxydoréduction

- Il n'y a jamais d'électrons dans la réaction bilan ;
- La somme des n.o. est conservée pendant une réaction rédox.

Exemple 6.5 : Équilibrage d'équations rédox

- Écrire et équilibrer la réaction entre $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{Cu}_{(\text{s})}$. Les couples mis en jeu sont $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.
- Écrire et équilibrer la réaction entre $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{-}$. Les couples mis en jeu sont $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{-}/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.

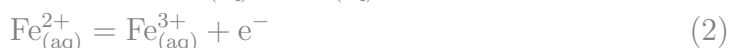
- On écrit les deux demi-équations :



$$(1) - 2 \cdot (2) \Rightarrow$$



- On écrit les deux demi-équations :



III/B Sens de réaction

Ainsi, comme pour les réactions acide-base, on peut déterminer la stabilité de certains ions en solution, que ce soit par la superposition des diagrammes de prédominance ou par la règle du gamma sur une échelle en E° :

Important 6.3 : Sens spontané de réaction

Au cours d'une réaction d'oxydoréduction, l'**oxydant le plus fort** (de E° le plus élevé) réagit avec le **réducteur le plus fort** (de E° le plus faible). Cette règle schématise avec la **règle du gamma**, voir Figure 6.4.

Cela se détermine aussi avec un diagramme de prédominance. En effet, deux espèces de **domaines disjoints** vont réagir ensemble pour donner les espèces qui peuvent exister ensemble au même potentiel, voir Figure 6.3.

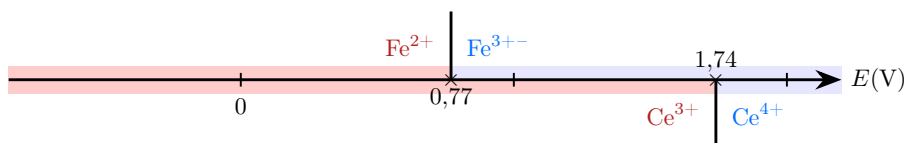


FIGURE 6.3 – Domaines disjoints.

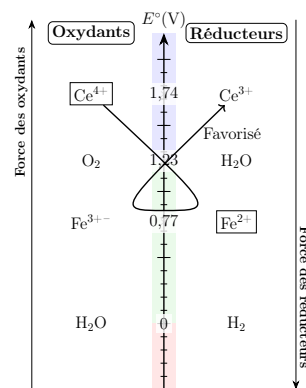
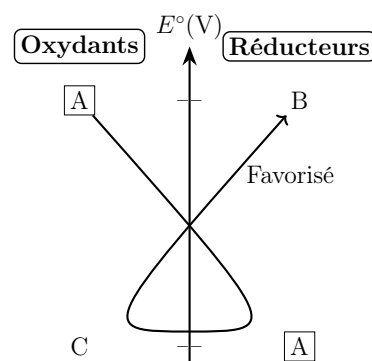
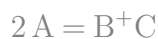


FIGURE 6.4 – Échelle E°

III/C Cas particuliers

Définition 6.5 : Dismutation

Une réaction dans laquelle le **réactif** est à la fois **oxydant** et **réducteur** est appelée **dismutation**. On la schématise par la règle du gamma ci-contre, et on écrit cette réaction



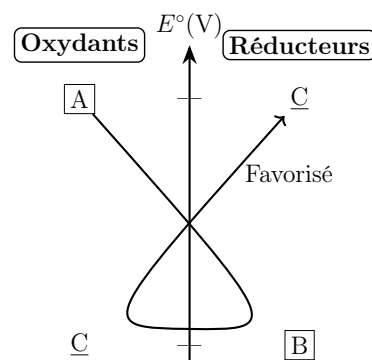
Exemple 6.6 : Dismutation du fer

C'est le cas de l'ion Fe^{2+} qui intervient dans les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et Fe^{2+}/Fe : les potentiels standard donnent



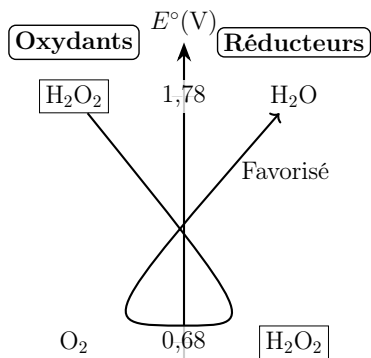
Définition 6.6 : Médiamutation

Une réaction dans laquelle le **produit** est à la fois **oxydant** et **réducteur** est appelée **médiamutation**. On la schématise par la règle du gamma ci-contre, et on écrit cette réaction

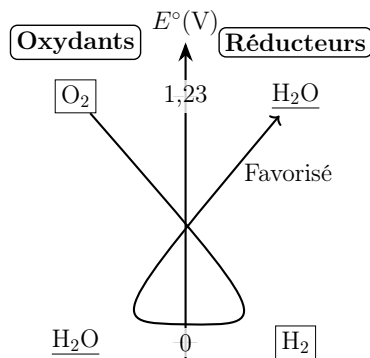


Application 6.4 : Stabilité par dismutation ou médiamutation

Montrer que l'eau oxygénée H_2O_2 est instable et que l'eau est stable. On donne $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,78 \text{ V}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$.



Spontanément, H_2O_2 réagit avec lui-même pour former H_2O et O_2 .



Spontanément, H_2 réagit avec O_2 lui-même pour former H_2O .

III/D Calcul de constantes d'équilibre

Propriété 6.3 : Potentiel et constante d'équilibre

Il y a **unicité du potentiel** en solution : en présence de plusieurs couples rédox dans la solution, les potentiels des différents couples sont **égaux à l'équilibre**. On trouve ainsi la constante d'équilibre d'une réaction sans autres éléments :

$$a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 = c\text{Red}_1 + d\text{Ox}_2$$

$$\Rightarrow K = \frac{a_{\text{Red}_1}^c a_{\text{Ox}_2}^d}{a_{\text{Ox}_1}^a a_{\text{Red}_2}^b} \Leftrightarrow K = \exp\left(\frac{n_{e^-, \text{tot}} \mathcal{F}}{RT}(E_1^\circ - E_2^\circ)\right) \Leftrightarrow K = 10^{\frac{n_{e^-, \text{tot}}}{0,06}(E_1^\circ - E_2^\circ)}$$

Démonstration 6.1 : Constante d'équilibre d'oxydoréduction

Égalité des potentiels :

$$E_1 = E_2$$

$$\Leftrightarrow E_1^\circ + \frac{0,06}{n_{e^-, \text{tot}}} \log \frac{a_{\text{Ox}_1}^a}{a_{\text{Red}_1}^c} = E_2^\circ + \frac{0,06}{n_{e^-, \text{tot}}} \log \frac{a_{\text{Ox}_2}^d}{a_{\text{Red}_2}^b}$$

$$\Leftrightarrow E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0,06}{n_{e^-, \text{tot}}} \frac{a_{\text{Red}_1}^c a_{\text{Ox}_2}^d}{a_{\text{Ox}_1}^a a_{\text{Red}_2}^b}$$

$$\Leftrightarrow K = 10^{\frac{n_{e^-, \text{tot}}}{0,06}(E_1^\circ - E_2^\circ)}$$

NERNST

$$K = \frac{a_{\text{Red}_1}^c a_{\text{Ox}_2}^d}{a_{\text{Ox}_1}^a a_{\text{Red}_2}^b}$$

$10^{(\cdot)}$

Attention 6.3 : Calcul de constantes

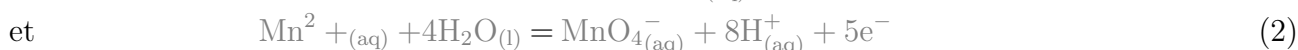
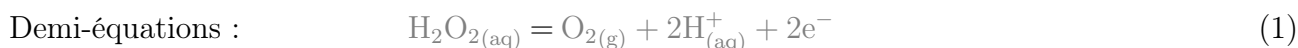
- ◇ Ne vous précipitez pas avec les formules, s'il est demandé de **déterminer l'expression** il faut faire le calcul !
- ◇ De même, ne vous trompez pas de sens dans la soustraction : tout dépend du sens de la réaction étudiée.
- ◇ On retrouvera la même chose que pour les réactions acide-base avec $\pm|\Delta E^\circ|$ selon que la réaction est favorisée ou non.

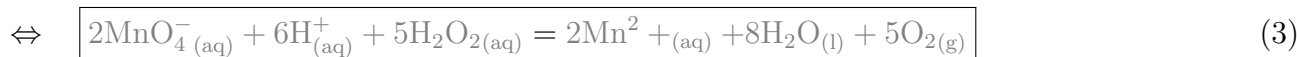
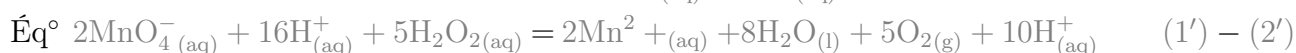
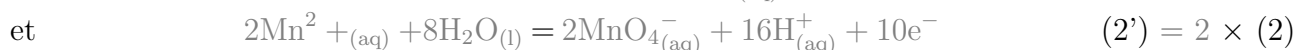
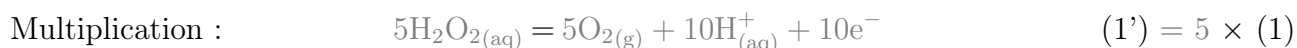
Outils 6.2 : Méthode de calcul de constantes

- 1 Écrire les demi-réactions électroniques ;
- 2 Écrire la réaction en les multipliant pour éliminer les électrons si nécessaire : on obtient $n_{e^-, \text{tot}}$ le nombre total d'électrons échangés ;
- 3 Écrire **ensuite** les formules de NERNST **sur les équations multipliées** ;
- 4 Utiliser l'unicité du potentiel à l'équilibre ;
- 5 Faire apparaître et isoler K ;
- 6 Souvent, K est trop grand pour être calculé : on calculera alors $\log K$.

Application 6.5 : Calcul de constante d'équilibre

Calculer la constante de réaction entre l'eau oxygénée et l'ion permanganate. On donne $E_1^\circ = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$ et $E_2^\circ = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$.





Potentiels : $E_{1'} = E_1^\circ + \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{p_{\text{O}_2}^5 [\text{H}^+]^{10}}{p^{\circ 5} c^{\circ 5} [\text{H}_2\text{O}_2]^5} \right)$

et $E_{2'} = E_2^\circ + \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16}}{c^{\circ 16} [\text{Mn}^{2+}]^2} \right)$

Équilibre ⇔ $E_{1'} = E_{2'} \Leftrightarrow E_2^\circ - E_1^\circ = \frac{0,06}{10} \left(\log \left(\frac{p_{\text{O}_2}^5 [\text{H}^+]^{10}}{p^{\circ 5} c^{\circ 5} [\text{H}_2\text{O}_2]^5} \right) - \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16}}{c^{\circ 16} [\text{Mn}^{2+}]^2} \right) \right)$

⇔ $E_2^\circ - E_1^\circ = \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{p_{\text{O}_2}^5 [\text{Mn}^{2+}]^2 c^{\circ 11}}{p^{\circ 5} [\text{H}_2\text{O}_2]^5 [\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^6} \right) = \frac{0,06}{10} \log K$

⇔ $\log K = \frac{10}{0,06} (E^\circ (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - E^\circ (\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2))$

Soit $K = 10^{140}$

IV Piles électrochimiques

Par essence, les réactions d'oxydoréduction sont le siège d'un transfert d'électrons du **réducteur vers l'oxydant**, par exemple : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{s})} + \text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$

Ainsi, en imposant que le transfert se fasse par un **circuit électrique extérieur** à la solution, on pourra mettre en évidence ce transfert par l'utilisation d'un voltmètre, et donc et utiliser cette énergie en réalisant une pile !

IV/A Présentation

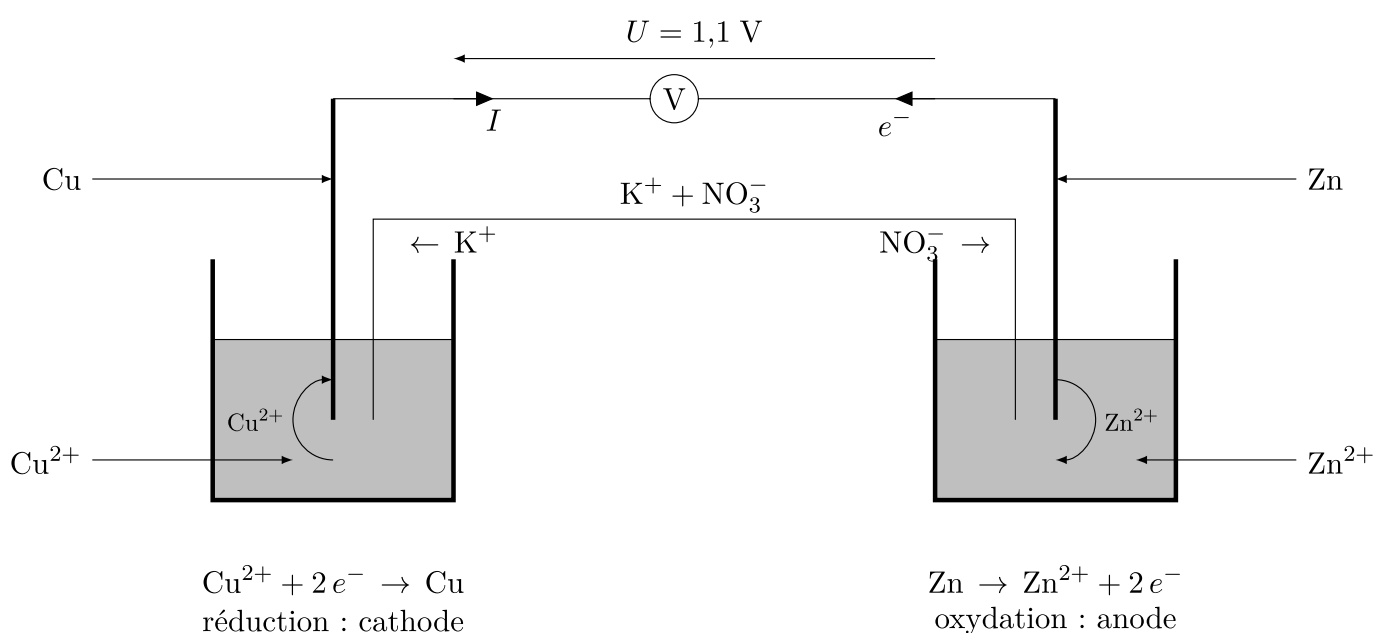


FIGURE 6.5 – Présentation de la pile DANIELL⁴

4. Constituée par le chimiste britannique John DANIELL en 1836

Définition 6.7 : Piles électrochimiques

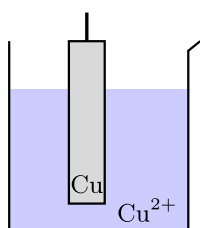
Une pile électrochimique est constituée de :

- ◇ Une **demi-pile** : constituée par deux espèces d'un couple rédox en contact
- ◇ Une **électrode** : le métal de la demi-pile qui plonge en solution : transfère les **électrons** au sein de la demi-pile
- ◇ Un **pont salin** : un tube contenant des ions en solution : transfère les **charges** entre les demi-piles (ferme le circuit)

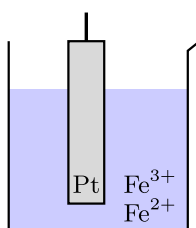
Dans chaque demi-pile se produit un processus d'oxydation ou de réduction :

- ◇ La **cathode** est le siège de la réduction ;
- ◇ L'**anode** est le siège de l'oxydation.

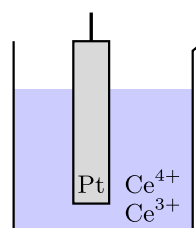
Exemple 6.7 : Demi-piles usuelles



Demi-pile Cu^{2+}/Cu
 $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$



Demi-pile $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
 $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$



Demi-pile $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$
 $\text{Ce}_{(\text{aq})}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}_{(\text{aq})}^{3+}$

Si l'une des espèces du couple n'est pas métallique et donc ne peut être l'électrode, on utilisera une électrode faite en un autre métal peu oxydable afin d'assurer l'échange d'électrons au sein de la solution, par exemple le platine.

Important 6.4 : Production et réception des électrons

Les électrons sont produits par l'oxydation, donc à l'anode, et sont reçus *via* la réduction, donc à la cathode.

Notation 6.1 : Pile schématique

Schématiquement et sur l'exemple de la pile DANIELL, on peut les représenter par



IV/B Force électromotrice

Définition 6.8 : Potentiel d'électrode et f.e.m.

La force électromotrice (f.e.m.) e est la **tension** mesurée aux bornes d'une pile **qui ne débite pas** ; elle s'exprime donc en volts, telle que

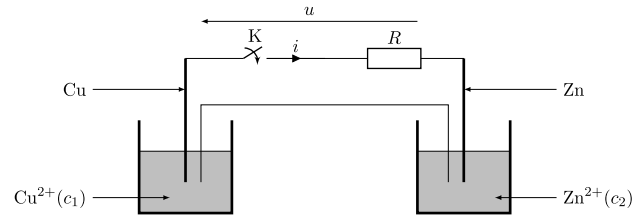
$$e = V_+ - V_- = E(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) - E(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$$

Avec E_1 et E_2 les **potentiels d'électrode** des couples. Elle traduit le **déséquilibre chimique** d'une réaction spontanée envisageable.



Application 6.6 : Calcul de la f.e.m. de la pile DANIELL

On prépare une pile DANIELL avec les concentrations c_1 en ions Cu^{2+} et c_2 en ions Zn^{2+} , et on relie les électrodes par une résistance (ou une ampoule). Au début de l'établissement du courant, quelle est la tension de la pile ?



On donne $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $c_1 = c_2 = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$E_G = E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}]_i = 0,28 \text{ V}$$

$$E_D = E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}]_i = -0,82 \text{ V}$$

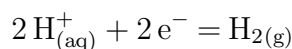
$$\Leftrightarrow \boxed{u(0) = e = |E_D - E_G|} \Rightarrow \underline{e = 1,10 \text{ V}}$$



Définition 6.9 : Électrodes de référence

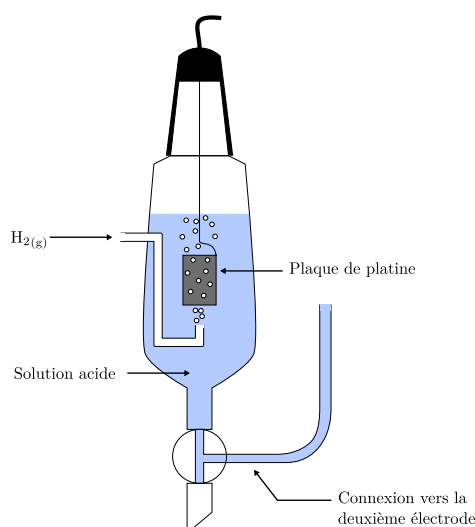
On ne peut accéder expérimentalement au potentiel d'une unique électrode, on ne mesure que des différences de potentiel. On utilise pour cela des électrodes de référence dont on connaît les potentiels par définition. On trouve :

- ◇ **L'électrode standard à hydrogène (ESH)** : il s'agit de la référence absolue, siège du couple de l'eau $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$:



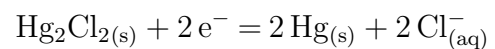
avec $[\text{H}^+] = c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $p_{\text{H}_2} = p^\circ = 1 \text{ bar}$; fil de platine en solution. Ainsi,

$$\boxed{E_{\text{ESH}} = 0,00 \text{ V}}$$



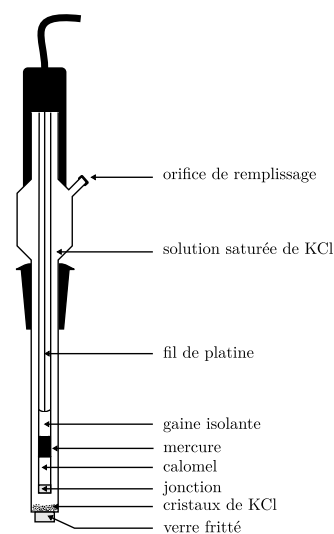
Électrode Standard à Hydrogène (ESH)

- ◇ **L'électrode au calomel saturé (ECS)** : dans la pratique, on utilise souvent cette électrode, siège du couple :



Pour garder la concentration en Cl^- constante, on sature la solution en chlorure de potassium $\text{KCl}_{(\text{s})}$, d'où son nom. Ainsi,

$$\boxed{E_{\text{ECS}} = 0,24 \text{ V}}$$



Électrode au Calomel Saturé (ECS)

- ◇ On trouve également une électrode au chlorure d'argent avec le couple $\text{AgCl}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$ avec une solution saturée en ions Cl^- .

IV/C Charge totale d'une pile

Tant que la pile débite, la réaction se fait dans le sens direct jusqu'à atteindre l'équilibre chimique, i.e. $Q_{r,f} = K^\circ$, ou jusqu'à rupture d'équilibre. Durant ce temps total, elle aura délivré une certaine quantité d'électricité. On trouve alors :

Propriété 6.4 : Quantité d'électricité d'une pile

La quantité d'électricité Q d'une pile est la charge qu'elle peut délivrer jusqu'à épuisement, et s'exprime :

$$Q = n_{\xi_{eq}} \mathcal{F}$$

avec $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e \approx 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ la charge électrique dans une mole d'électrons.

Démonstration 6.2 : Quantité d'électricité d'une pile

Équation		$a\text{Ox}_1$	+	$b\text{Red}_2$	=	$c\text{Red}_1$	+	$d\text{Ox}_2$	e^-
Initial	$\xi = 0$	n_a		n_b		n_c		n_d	0
Interm.	ξ	$n_a - a\xi$		$n_b - b\xi$		$n_c + c\xi$		$n_d + d\xi$	$n_{e^-, \text{tot}} \xi$
Final	ξ_f	$n_a - a\xi_f$		$n_b - b\xi_f$		$n_c + c\xi_f$		$n_d + d\xi_f$	$n_{e^-, \text{tot}} \xi_f$

Ainsi,

$$Q = \underbrace{n_{e^-, \text{tot}} \xi_f}_{\text{mol}} \times \underbrace{\mathcal{N}_A}_{\text{mol}^{-1}} \times \underbrace{e}_{\text{C}} \Leftrightarrow Q = n_{\xi_f} \mathcal{F}$$

Application 6.7 : Charge de la pile DANIELL

Soit une pile DANIELL constituée de $c_1 = c_2 = c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Cu^{2+} et de Zn^{2+} ayant chacun un volume $V = 100 \text{ mL}$. Déterminer sa charge totale en coulomb d'abord, puis en A·h ensuite.

Équation		$\text{Ce}_{(\text{aq})}^{2+}$	+	$\text{Zn}_{(\text{s})}$	\rightarrow	$\text{Cu}_{(\text{s})}$	+	$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$	e^-
Initial	$\xi = 0$	n_1		excès		excès		n_2	0
Final	ξ_f	$n_1 - \xi_f$		excès		excès		$n_2 + \xi_f$	$2\xi_f$

Dans ce cas, la réaction est **totale** :

$$\log K = \frac{2}{0,06} |\Delta E^\circ| \approx 37$$

$$\Rightarrow \xi_f = \xi_{\max} = cV = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow Q = 2\xi_f \mathcal{F} \Rightarrow Q = 193 \text{ C} \approx 0,05 \text{ A} \cdot \text{h}$$