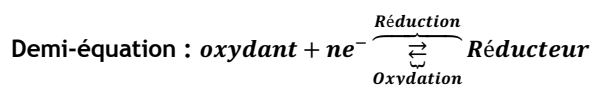


## Définitions

La particule échangée lors d'une réaction d'oxydoréduction est l'électron, qui n'existe pas en solution.



Une oxydation consiste en une augmentation du degré d'oxydation et une réduction l'inverse.

### Comment équilibrer une ½ équation redox ?

Équilibrer les atomes bizarres, O avec H<sub>2</sub>O, H avec H<sup>+</sup> puis les charges avec des électrons

### Application 1 :

1. Équilibrer les ½ équations redox suivantes : RCOOH / RCH<sub>2</sub>OH, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> / Mn<sup>2+</sup>
2. En déduire l'équation bilan de réaction entre les molécules soulignées

## Nombre d'oxydation

Pour équilibrer une demi-équation électronique, l'utilisation des **nombre d'oxydation** est soit-disant efficace si vous aimez vous faire du mal.

Le **nombre d'oxydation** d'un élément dans un édifice chimique reflète son état d'oxydation (perte d'électrons) ou de réduction (gain d'électrons) par rapport à l'état atomique. Plus le do est grand, plus l'atome est oxydé

Il existe 2 techniques pour trouver le do d'un atome

Méthode sans Lewis	Méthode liée à Lewis
<ul style="list-style-type: none"><li>- La somme des do est la charge de l'édifice</li><li>- do(H) = I (sauf dans H<sub>2</sub> : 0)</li><li>- do(O) = -II (sauf quand liaison O-O : -I)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Casser toutes les liaisons</li><li>- Attribuer les électrons de chaque liaison à l'atome le plus électronégatif</li><li>- La charge restant sur chaque atome est son do</li></ul>

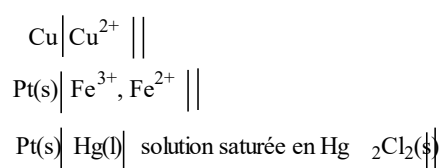
### Application 2 : Déterminer le do de chaque atome dans les molécules suivantes

C / Ca<sup>2+</sup> / F<sup>-</sup> / H-Cl / Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> / Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup> / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

## Demi - pile

Une électrode permet la réalisation de la demi-réaction électronique :  $\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$ . Le potentiel n'est défini que si les espèces de la demi-équation sont présentes

Type d'électrode	Caractéristiques	Exemple
1 <sup>ère</sup> espèce	Métal plongeant dans une solution de cations de ce métal	Fe dans $\text{Fe}^{2+}$
2 <sup>de</sup> espèce	Métal en contact d'un de ses cations métalliques pouvant former un précipité	AgCl/Ag (ne plus parler du calomel saturé, non commercialisé)
3 <sup>ème</sup> espèce	Métal inerte (par exemple le platine, ou du graphite) dans une solution contenant l'oxydant et le réducteur	Pt dans $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$



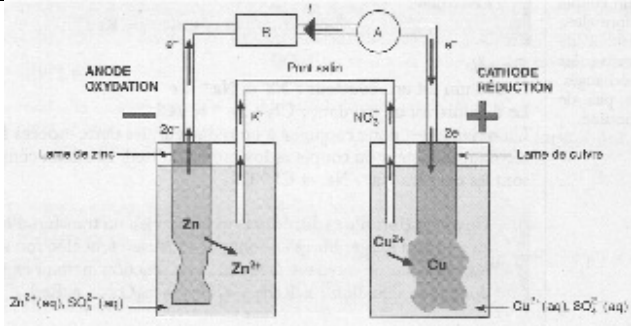
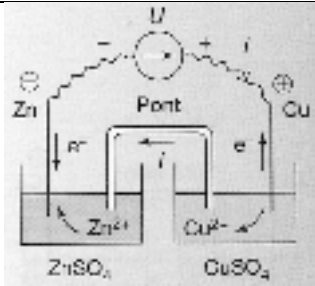
**Remarque :** Certains couples redox font intervenir des gaz comme l'électrode standard à hydrogène (ESH), électrode fictive pour laquelle :  $a(\text{H}_2) = a(\text{H}^+) = 1$ . Elle est hypothétique car on ne peut pas avoir  $\text{pH} = 0$  en solution infiniment diluée.

### Expérimentalement :

- Le pont salin entre 2 demi-piles permet d'assurer l'électroneutralité des solutions dans chaque demi-pile et de fermer le circuit électrique. Il est supposé ne pas introduire de différence de potentiel de jonction
- La solution électrolytique doit être la plus concentrée possible afin de limiter la chute ohmique

## Pile vs électrolyseur

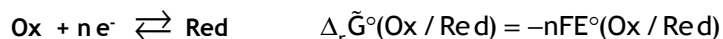
### Oxydation Anode et Réduction Cathode

	Cathode	Anode	Exemple
<b>Pile</b> Sens spontané $fem = E^+ - E^-$  Pile conventionnelle $fem = E^d - E^g$	Pôle +	Pôle -	
<b>Électrolyseur</b> Sens non spontané Condition d'évolution $U_{\text{générateur}} > E^+ - E^-$	Pôle -	Pôle +	 <p>Les sens des réactions et les noms des électrodes ont changé par rapport à la pile, mais pas leurs polarités</p>

**Application 3 :** Déterminer l'expression de la charge circulant entre le pôle + et le pôle -

## Application des 2 principes de la thermodynamique à une pile : Relation de Nernst

Pour tout couple redox, la demi-équation électronique dans le sens de la réduction s'écrivant :



### 1. ENTHALPIE LIBRE DE REACTION

$$\begin{cases} \Delta_r G = -nF e = -nF(E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}) \\ \Delta_r G^\circ = -nF e^\circ = -nF(E_{\text{ox}}^\circ - E_{\text{red}}^\circ) \end{cases} \text{ avec } e : \text{ la fem de la pile et } e^\circ : \text{ la fem standard de la pile}$$

Relation de Nernst relie le potentiel d'électrode E et le potentiel standard du couple  $E^\circ(T)$

$$E(\text{Ox} / \text{Red}) = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

#### Application 4 :

1. Démontrer l'expression de  $\Delta_r G$  ci-dessus
2. Considérons une pile Daniel
  - a. Exprimer la fem de la pile :  $(-) \text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu} (+)$
  - b. Retrouver l'expression de Nernst

### 2. GRANDEURS DE REACTION ASSOCIEES A UNE PILE

Grandeur standard	$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ$	$\Delta_r S^\circ = - \frac{d(\Delta_r G^\circ)}{dT} = nF \frac{de^\circ}{dT}$	$\Delta_r G^\circ = -nF(E_{\text{Ox}}^\circ - E_{\text{Red}}^\circ) = -nF e^\circ$
Version non standard	$\Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S = -nF e + T nF \left( \frac{\partial e}{\partial T} \right)_{p, \xi}$	$\Delta_r S = nF \left( \frac{\partial e}{\partial T} \right)_{p, \xi}$	$\Delta_r G = -nF e$ $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q)$

Une réaction chimique se produira de telle sorte que :  $\Delta_r G \leq 0$ . Ainsi :

- si  $A = nF(E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}) > 0$ , la réaction évoluera dans le sens direct :  $\longrightarrow$
- si  $A = nF(E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}) < 0$ , la réaction évoluera dans le sens direct :  $\longleftarrow$

La condition d'équilibre est donc :  $A = 0$  soit  $E_{\text{Ox}} = E_{\text{Red}}$

$E_{\text{ox}} > E_{\text{red}}$  alors  $\longrightarrow$

La pile fonctionne donc hors équilibre

Remarque : L'électrolyse n'est pas une réaction spontanée : elle ne vérifie pas le critère d'évolution  $A \cdot d\xi > 0$ .

### 3. DETERMINATION DE POTENTIEL STANDARD

#### a. A partir de potentiels chimiques standard

**Application 5 :** connaissant les potentiels standard des couples  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  et  $\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$ , déterminer le potentiel standard du couple  $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$

#### b. modification d'un $E^\circ$ par précipitation ou complexation

**Application 6 :** Soit le couple  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}$  ;  $E^\circ_1 = 0,80 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$ . En présence d'ions chlorure, on observe la formation d'un précipité de chlorure d'argent  $\text{AgCl}$  ( $\text{pKs} = 10$ ). Calculer le potentiel standard  $E^\circ_2$  du couple  $\text{AgCl} / \text{Ag}$ .

### 4. CALCUL D'UNE CONSTANTE D'EQUILIBRE REDOX

**Application 7 :** Exprimer la constante thermodynamique de la réaction entre  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .

**Données :**  $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+})$  et  $E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$

$$K^\circ = 10^{\frac{n(E^\circ_{\text{Ox}} - E^\circ_{\text{Red}})}{0,06}} \text{ pour une réaction redox à } 298 \text{ K, avec } n = \text{ppcm}(n_1, n_2)$$

RPQQ si  $E^\circ_{\text{ox}} > E^\circ_{\text{red}}$  sinon RP de constante minuscule

## Application

Rigoureusement  $E_{ox} > E_{red}$  pour une RPQQ, souvent la simple comparaison des  $E^\circ$  suffit

**Application 8 :** Considérons un mélange de  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  et  $Cr^{3+}$  à 0,1M. Quel est l'état final ?

$$E^\circ (Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V} \quad E^\circ (Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}) = 1,33 \text{ V}$$

**Dismutation :** réaction d'une espèce avec elle-même. La **médiamutation** est la réaction inverse

**Application 9 :** L'espèce  $Cu^+$  se dismute-t-elle ?

$$\text{couple } Cu^{2+} / Cu^+ E_1^\circ = 0,16 \text{ V et couple } Cu^+ / Cu E_2^\circ = 0,52 \text{ V}$$

**Pile de concentration :** pile dont la fem est liée à la différence de concentration entre les 2 demi-piles

**Application 10 :** Soit la pile suivante donnée en représentation conventionnelle :



$$C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1} \quad C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$V_1 = 100 \text{ mL} \quad V_2 = 50 \text{ mL}$$

Donner la fem de la pile.

## Exercice n° 1

Pour vous entraîner, essayer d'appliquer ces méthodes aux systèmes suivants pour déterminer soit le sens d'évolution spontané, soit la constante d'équilibre, soit le nouveau potentiel redox.

- Déterminer le potentiel standard du couple  $FeF_{3(aq)} / FeF_{(aq)}^+$  à partir de  $E_1^0 = E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+})$  et des constantes globales de formation des deux complexes respectivement  $\beta_{III} = \beta(FeF_3)$  et  $\beta_{II} = \beta(FeF^+)$ .
- On considère une solution composée initialement d'ions  $Ti^{4+}, Ti^{3+}, Ce^{4+}$  et  $Ce^{3+}$  aux concentrations initiales :

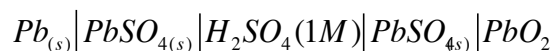
$$[Ti^{4+}]_0 = [Ce^{4+}]_0 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1} \quad [Ti^{3+}]_0 = [Ce^{3+}]_0 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$$

Quelle est la réaction qui se produit ? Dans quel sens évoluera le système ? Déterminer la constante d'équilibre à 298 K associée à partir des potentiels standard  $E_1^0 = E^0(Ti^{4+} / Ti^{3+}) = 0,34 \text{ V}$  et  $E_2^0 = E^0(Ce^{4+} / Ce^{3+}) = 1,50 \text{ V}$

- Déterminer le potentiel standard du couple  $CuI_{(s)} / Cu_{(s)}$  à partir des données suivantes :
- $$E_1^0 = E^0(Cu^{2+} / Cu^+) = 0,17 \text{ V}, \quad E_2^0 = E^0(Cu^{2+} / Cu) = 0,34 \text{ V}, \quad pK_s(CuI) = 11,9$$

## Exercice n° 2 : accumulateur au plomb

L'accumulateur au plomb correspond à la chaîne électrolytique :



- Quelle est la polarité de l'accumulateur
- Calculer la fem de cet accumulateur
- Que se passe-t-il lors de la recharge de l'accumulateur

Données :

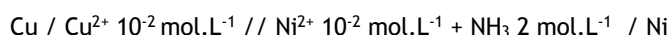
$$K_s(PbSO_4) = 2,0 \cdot 10^{-8}, \quad E^0(Pb^{2+} / Pb) = -0,13V, \quad E^0(PbO_{2(s)} / Pb^{2+}) = 1,46V, \quad pK_a(HSO_4^- / SO_4^{2-}) = 2$$

## Exercice n° 3

- On construit maintenant la pile suivante :  $Cu / Cu^{2+} 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} // Ni(OH)_2 \text{ saturé} / Ni$

Sa force électromotrice est  $e = 0,68V$ . Sachant qu'on a :  $E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0,34V$  et  $E^0(Ni^{2+}/Ni) = -0,23V$  :

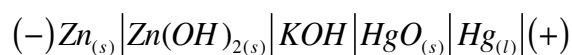
- Calculer le produit de solubilité  $K_s$  de  $Ni(OH)_2$ .
  - En déduire le potentiel standard du couple :  $Ni(OH)_2/Ni$
- On s'intéresse alors à une autre pile :



Sa force électromotrice  $e' = 0,91V$ , donner la valeur de la constante de dissociation  $K_d$  du complexe  $Ni(NH_3)_6^{2+}$

### Exercice n° 4

On s'intéresse à la pile suivante :



1. Quelle est l'équation bilan de la réaction.
2. Exprimer sa f.é.m et montrer qu'elle ne dépend que de T
3. Calculer sa valeur à 298K à l'aide des données suivantes :

	Zn <sub>(s)</sub>	Hg <sub>(l)</sub>	Zn(OH) <sub>2</sub>	HgO <sub>(s)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>
$\Delta_f H^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	0	0	-641,9	-90,8	-285,2
$S_m^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	41,6	76,0	81,2	70,3	69,9

4. Calculer le coefficient de température de la pile  $k = \frac{de}{dT}$  dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

Donnée :  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Exercice n° 5

Considérons la pile suivante (écriture conventionnelle) plongée dans un bain thermostaté :

$Pt|Fe^{2+}(0,10M), Fe^{3+}(0,025M), H_2SO_4(1,0M)|H_2SO_4(1,0M), Ce^{4+}(0,10M), Ce^{3+}(0,025M)|Pt$  Sa force électromotrice  $e$  est mesurée à différentes températures, on obtient le tableau suivant :

T(K)	308	303	298	293	288
e(V)	0,716	0,722	0,728	0,733	0,739

Détermine l'enthalpie libre standard, l'entropie et l'entropie standard de réaction et l'enthalpie standard de réaction à 298K de la réaction de fonctionnement de la pile.

Donnée :  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$



## Exercice 6

On veut titrer, en milieu très acide,  $V_0 = 100$  mL de solution de sulfate de fer (II) de concentration  $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  par une solution de peroxydisulfate de potassium  $\text{K}_2(\text{S}_2\text{O}_8)$  de même concentration. Soit  $V$  le volume versé.

- 1) Déterminer les nombres d'oxydation des atomes dans les espèces intervenant dans ce dosage, sachant que :
  - l'édifice  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  est symétrique et que la liaison entre les deux atomes de soufre s'y fait par un pont peroxy  $\text{O} - \text{O}$  ;
  - dans l'édifice  $\text{SO}_4^{2-}$ , l'atome de soufre est central.
- 2) Écrire la réaction support de titrage, calculer sa constante d'équilibre et conclure.
- 3) Faire un schéma annoté du montage envisagé. Combien d'électrodes sont nécessaires ? En préciser la nature et le rôle.
- 4) Quel est le volume équivalent  $V_E$  ?
- 5) Établir la relation entre le potentiel  $E$  et le volume  $V$  avant et après l'équivalence. Tracer l'allure de  $E = f(V)$  après avoir déterminé les volumes  $V_1$  et  $V_2$  pour lesquels le potentiel des couples présents vaut respectivement  $E_1^0$  et  $E_2^0$ .
- 6) Parmi les indicateurs redox proposés ci-après, quel est celui qui conviendrait pour réaliser colorimétriquement le dosage ci-dessus ?

indicateur	Couleurs (Ox, Red)	$E^0/\text{V}$
Diphénylamine	violet, incolore	0,76
Acide N-phénylanthranilique	rouge, incolore	0,89
Orthophénantroline ferreuse	bleu pâle, rouge	1,06
5-nitroorthophénantroline ferreuse	bleu pâle, rouge	1,25

Données :

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_1^0 = 0,77 \text{ V} ; E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = E_2^0 = 2,01 \text{ V}$$

## Exercice n° 1

$$1) E^0 \left( FeF_{3(aq)} / FeF_{(aq)}^+ \right) = E^0 \left( Fe^{3+} / Fe^{2+} \right) + 0,06 \log \left( \frac{\beta_{II}}{\beta_{III}} \right)$$

2) Ecrivons la réaction par exemple dans le sens de l'oxydation du titane (III) et de la réduction du cérium (IV) (ordre à pressentir par l'ordre des  $E^0$ ) :

$$Ti^{3+} = e^- + Ti^{3+} \quad -\Delta_r \tilde{G}_1 = FE_1 = F \left( E_1^0 + 0,06 \log \left( \frac{0,01}{0,02} \right) \right) = 0,32F$$

$$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+} \quad \Delta_r \tilde{G}_2 = -FE_2 = -F \left( E_2^0 + 0,06 \log \left( \frac{0,01}{0,02} \right) \right) = -1,48F$$

Donc pour la réaction  $Ti^{3+} + Ce^{4+} = Ti^{4+} + Ce^{3+}$ , on a  $A = -\Delta_r G = 1,16F > 0$ . La réaction va effectivement se dérouler dans le sens direct.

Le bilan est une combinaison linéaire des deux réactions ci-dessus. Il vient donc que :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r \tilde{G}_2^0 - \Delta_r \tilde{G}_1^0 = -F(E_2^0 - E_1^0) = -RT \ln K^0$$

$$K^0 = 10^{\frac{E_2^0 - E_1^0}{0,06}} = 10^{19,3}$$

$$Cu^{2+} + e^- = Cu^+ \quad \Delta_r \tilde{G}_1^0 = -FE_1^0 \quad (A)$$

$$3) Cu^{2+} + 2e^- = Cu \quad \Delta_r \tilde{G}_2^0 = -2FE_2^0 \quad (B)$$

$$CuI = Cu^+ + I^- \quad \Delta_r G^0 = -RT \ln K_s \quad (C)$$

$$CuI + e^- = Cu + I^- \quad \Delta_r \tilde{G}_3^0 = -FE_3^0 \quad (D)$$

Il vient par combinaison linéaire que :

$$(D) = (C) - (A) + (B)$$

$$\text{Donc : } \Delta_r \tilde{G}_3^0 = -RT \ln K_s + FE_1^0 - 2FE_2^0 = -FE_3^0$$

$$\text{Donc } E_3^0 = 2E_2^0 - E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln K_s \stackrel{\text{à } 298K}{=} 2E_2^0 - E_1^0 - 0,06 pK_s = -0,20 V$$