

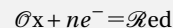
Couple rédox

Définition : Couple rédox

On définit :

- un **Oxydant** comme une espèce atomique, moléculaire ou ionique capable de **capter** des électrons,
- un **Réducteur** comme une espèce atomique, moléculaire ou ionique capable de **céder** des électrons.

Deux espèces chimiques liées par la $\frac{1}{2}$ **équation** d'échange électronique (écrite dans le sens de la réduction) :

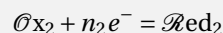
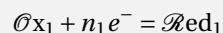


forment un **couple oxydant/réducteur**, noté $(\mathcal{Ox}/\mathcal{Red})$.

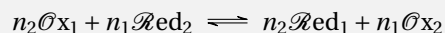
Réaction redox

Définition : Réaction rédox

Deux couples rédox 1 et 2 de $\frac{1}{2}$ équations :



peuvent réagir, en échangeant $n_1 n_2$ électrons, selon la **réaction d'oxydoréduction**



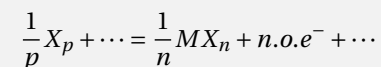
Au cours de cette réaction : \mathcal{Ox}_1 est **réduit** et \mathcal{Red}_2 **oxydé**.

Définition

Définition : nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce chimique est un entier relatif utilisé pour distinguer les différents **états d'oxydation** d'un élément. Il est désigné par *n.o.*, noté en chiffres romains.

- Le *n.o.* d'un élément dans le corps pur simple correspondant stable à 25°C sous 1 bar est nul : *n.o.* = 0.
- Le *n.o.* d'un élément *X* dans un édifice chimique MX_n est égal au nombre d'*e⁻* **libérés** dans la $\frac{1}{2}$ équation décrivant la formation de $\frac{1}{n}MX_n$ (contenant **une** unité de *X*) à partir du corps pur simple stable correspondant X_p :



Lien avec l'électronégativité

On peut décrire le *n.o.* comme la charge fictive d'un atome qu'il acquiert en perdant des électrons lors de la formation d'une liaison covalente avec un élément plus électronégatif que lui.

Nombres d'oxydations extrémaux

Pour les couches *s* et *p* les nombres d'oxydation extrémaux permis s'obtiennent en :

- vidant complètement la couche de valence pour les nombres positifs
- la remplissant complètement pour les nombres négatifs

Pour les autres métaux, les nombres d'oxydation seront toujours positifs.

Caractère oxydant ou réducteur d'un corps pur simple

Les corps purs simples des éléments électronégatifs (resp. électropositifs) seront de bons oxydants (resp. réducteurs).

Règles pratiques

Détermination des $n.o.$

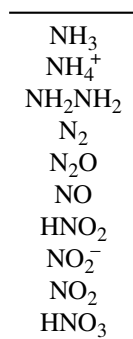
- Dans une espèce chimique $M = (A_\alpha B_\beta \dots X_\xi)^q$, la somme algébrique pondérée des $n.o.$ de chaque élément est égale à la charge globale de M :

$$\alpha n.o.(A) + \beta n.o.(B) + \dots + \xi n.o.(X) = q$$

- L'élément oxygène (resp. hydrogène) est, quand il n'est combiné qu'à **d'autres éléments**, au nombre d'oxydation -II (resp. +I)

Exercice : détermination des $n.o.$ de N

Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément N dans les espèces chimiques suivantes :

 **$\frac{1}{2}$ réactions rédox****Équilibrage d'une $\frac{1}{2}$ réaction**

On équilibre une $\frac{1}{2}$ réaction rédox en :

- déterminant d'abord le nombre d'électrons intervenant à l'aide de la variation du $n.o.$ de l'élément oxydé ou réduit,
- puis en équilibrant les O en utilisant des H_2O ,
- et en équilibrant enfin les H en utilisant des H^+ , H_3O^+ ou OH^- .

Réactions rédox complètes**Équilibrage d'une réaction complète**

On équilibre la réaction rédox entre deux couples \mathcal{Ox}_1 et \mathcal{Red}_2

- ajustant d'abord les coefficients stœchiométriques de \mathcal{Ox}_1 et \mathcal{Red}_2 pour que tous les électrons cédés par \mathcal{Red}_2 soient captés par \mathcal{Ox}_1
- puis en équilibrant les O en utilisant des H_2O ,
- et en équilibrant enfin les H en utilisant des H^+ , H_3O^+ ou OH^- .

Exercice : ions et couples usuels

Dans chacun des couples suivants, déterminer les nombres d'oxydation des atomes pour lesquels il varie, identifier l'oxydant et le réducteur, et écrire la 1/2 équation équilibrée. On établira également les structures de Lewis.

- ions permanganate MnO_4^- et Mn^{2+} . Dans MnO_4^- Mn est entouré de 4 O.
- ions hypochlorite ClO^- et chlorure Cl^-
- ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Dans $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ un S est entouré d'un S et de 3 O ; $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ est formé par la liaison de 2 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ par leurs atomes extrémaux de S.
- péroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) H_2O_2 et H_2O . Dans H_2O_2 , il y a une liaison O – O dans H_2O_2 .

Selon le programme, les formules et les noms de ces ions doivent être connus.

Définition : demi-pile

Une **demi-pile** est l'ensemble de l'oxydant et du réducteur d'un couple dans une solution électrolytique et en contact avec un conducteur. Le conducteur est nommé **électrode**.

Définition : jonction électrolytique

Une **jonction électrolytique** est un dispositif séparant deux demi-piles tout en permettant le passage du courant.

Pile

Définition : pile

Une *pile*, ou *cellule galvanique* est l'ensemble de deux $\frac{1}{2}$ piles reliées par une jonction électrolytique. On nomme

anode, notée pôle $-$, la demi-pile siège d'une oxydation,

cathode, notée pôle $+$, la demi-pile siège d'une réduction.

Définition : constante de Faraday

On définit la *constante de Faraday*^a comme la charge d'une mole d'électrons. On a :

$$\mathcal{F} = 96485,3383(83) \text{ C.mol}^{-1} \approx 96,5 \cdot 10^3 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$\text{soit : } Q = \int_0^{\Delta t} i(t) dt = n\mathcal{F}$$

^aM. Faraday (1791–1867), physicien et chimiste britannique

Lien avec la force électromotrice

Définition : Potentiel d'électrode

Le *potentiel d'électrode* ou *potentiel d'oxydoréduction* d'une demi-pile du couple $\mathcal{Ox}/\mathcal{Red}$ dans une solution électrolytique est la différence de potentiel électrique entre l'électrode métallique et la solution électrolytique.

Électrode standard à hydrogène E.S.H.

Définition : ESH

L'électrode standard à hydrogène *E.S.H.* est une électrode idéale faisant intervenir le couple $(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(\text{g})})$ dans les conditions où leur activité vaut 1 :

- $\text{H}_{2(\text{g})}$ sous 1 bar, se comportant comme un GP,
- H_3O^+ à pH = 0, se comportant comme s'il était infiniment dilué.

Définition : potentiel redox : définition expérimentale

Le *potentiel d'oxydoréduction*, noté $E(\mathcal{Ox}/\mathcal{Red})$ ou potentiel d'électrode ou potentiel redox d'un couple rédox X est défini expérimentalement, par rapport à l'E.S.H. comme la f.e.m. U_{XH} d'une pile dont l'électrode X est une demi-pile réalisée avec le couple X et l'électrode H est l'*électrode standard à hydrogène*.

Potentiel standard redox

Définition : Potentiel standard redox

Le potentiel *standard* d'oxydoréduction $E^\circ(\mathcal{Ox}/\mathcal{Red})$ d'un couple rédox est son potentiel d'oxydoréduction quand l'oxydant et le réducteur du couple sont dans leur état standard, ie quand leur activité vaut 1.

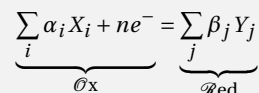
Par définition :

$$E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V} \quad (1)$$

Loi de Nernst

Formule de Nernst

Le potentiel rédox $E(\mathcal{Ox}/\mathcal{Red})$ d'un couple $(\mathcal{Ox}/\mathcal{Red})$ dont la demi-équation rédox est :



s'exprime en fonction des activités de l'oxydant et du réducteur selon la **formule de Nernst**^a :

$$E(\mathcal{Ox}/\mathcal{Red}) = E^\circ(\mathcal{Ox}/\mathcal{Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{\prod_{\mathcal{Ox}} a(X_i)^{\alpha_i}}{\prod_{\mathcal{Red}} a(Y_j)^{\beta_j}},$$

avec R la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin et \mathcal{F} la constante de Faraday. À 25°C, on a numériquement :

$$E(\mathcal{Ox}/\mathcal{Red}) \approx E^\circ(\mathcal{Ox}/\mathcal{Red}) + \frac{6,0 \cdot 10^{-2}}{n} \log \frac{\prod_{\mathcal{Ox}} a(X_i)^{\alpha_i}}{\prod_{\mathcal{Red}} a(Y_j)^{\beta_j}}$$

^aW.H. Nernst (1864–1941) chimiste allemand, Nobel 1920.

Électrodes

1^{re} espèce : Un métal M plongeant dans une solution contenant le cation M^{p+} (zinc dans la pile Daniell), ou un métal inerte (platine platiné) dans une solution contenant une espèce d'un couple, l'autre barbotant sous forme gazeuse (E.S.H.) : une des espèces a une activité fixée

2^e espèce un métal M plongeant dans une solution contenant un composé ionique peu soluble contenant un ion de M : exemple $\text{AgCl}_{(s)}|\text{Ag}_{(s)}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}|\text{Hg}_{(l)}$ (électrode au calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$ saturé E.C.S.). La saturation de la solution permet de fixer l'activité de l'ion de M et donc d'avoir un potentiel fixe.

3^e espèce Métal inerte (platine platiné) plongeant dans une solution contenant \mathcal{Ox} et \mathcal{Red} en solution : exemple $(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})$

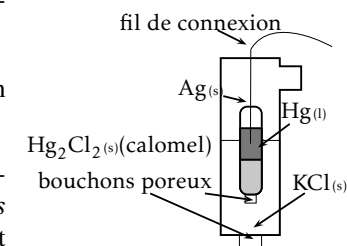
Exercice : potentiel de l'ECS

Le couple mis en jeu est $(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})$, de $\frac{1}{2}$ équation rédox : $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} + e^- = \text{Hg}_{(l)} + \text{Cl}^-$.

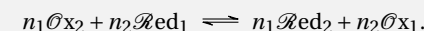
- Donner l'expression du potentiel de Nernst E en fonction de $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)})$ et de $[\text{Cl}^-]$.
- La solution de KCl est saturée. En déduire l'expression de E en fonction de la solubilité s de $\text{KCl}_{(s)}$. Calculer E pour $s = 4,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)}) = 0,271 \text{ V}$.

- Justifier qualitativement que ce potentiel ne variera pas même si l'électrode a débité un peu de courant

En fait on obtient $E = 0,244 \text{ V}$ car l'activité de Cl^- est inférieure à $[\text{Cl}^-]/c^\circ$ à ces concentrations élevées.

**Évolution et équilibre d'un système****Évolution et équilibre d'un système**

On considère une pile formée par les deux $\frac{1}{2}$ piles $\mathcal{Ox}_1/\mathcal{Red}_1$ de potentiel rédox E_1 et $\mathcal{Ox}_2/\mathcal{Red}_2$ de potentiel rédox E_2 , susceptibles de réagir selon la réaction :



- Si $E_2 > E_1$ la réaction a spontanément lieu dans le sens direct,
- Si $E_1 > E_2$ la réaction a spontanément lieu dans le sens inverse,

La réaction se poursuit jusqu'à :

- $E_1 = E_2$,
- ou disparition d'un des réactifs.

On admet que ces résultats sont applicables en cas d'échange direct d'électrons, sans pile. En particulier : **les potentiels d'électrode E de tous les couples rédox dans une solution à l'équilibre chimique sont égaux.**

Force des oxydants/réducteurs

Définition : Force des oxydants/réducteurs

Soient deux couples $\mathcal{Ox}_1/\mathcal{Red}_1$ et $\mathcal{Ox}_2/\mathcal{Red}_2$, de potentiels rédox standard à T respectifs $E_1^\circ(T)$ et $E_2^\circ(T)$. On nomme **oxydant le plus fort** celui dont le potentiel standard du couple est le plus élevé et **réducteur le plus fort** celui dont le potentiel standard du couple est le plus faible.

Oxydant	$E^\circ(V)$	Réducteur	
$F_{2(g)}$	+2,87	F^-	
$S_2O_8^{2-}$	+2,10	SO_4^{2-}	
H_2O_2	+1,8	H_2O	
MnO_4^-	+1,69	MnO_2	
$HClO$	+1,60	$Cl_{2(aq)}$	
MnO_4^-	+1,51	Mn^{2+}	
Au^{3+}	+1,50	$Au_{(s)}$	
$PbO_{2(s)}$	+1,45	Pb^{2+}	
$Cl_{2(aq)}$	+1,39	Cl^-	
$Cr_2O_7^{2-}$	+1,33	Cr^{3+}	
$O_{2(g)}$	+1,23	H_2O	★
$Br_{2(l)}$	+1,07	Br^-	
NO_3^-	+0,96	$NO_{(g)}$	
Ag^+	+0,80	$Ag_{(s)}$	
Fe^{3+}	+0,77	Fe^{2+}	
$MnO_{2(s)}$	+0,76	Mn_2O_3	\mathcal{Ox} Leclanché
$I_{2(aq)}$	+0,62	I^-	
$CO_{(g)}$	+0,52	$C_{(s)}$	
Cu^{2+}	+0,34	$Cu_{(s)}$	\mathcal{Ox} Daniell
$CH_3CHO_{(aq)}$	+0,19	$CH_3CH_2OH_{(aq)}$	
SO_4^{2-}	+0,17	$SO_{2(aq)}$	
$S_4O_6^{2-}$	+0,09	$S_2O_3^{2-}$	
H_3O^+	0	$H_{2(g)}$	def, $\forall T$, \mathcal{Ox} Volta, pile au citron...
$CO_{2(g)}$	-0,11	$CO_{(g)}$	
$CH_3CO_2H_{(aq)}$	-0,12	$CH_3CHO_{(aq)}$	
Pb^{2+}	-0,13	$Pb_{(s)}$	
Sn^{2+}	-0,14	$Sn_{(s)}$	
Ni^{2+}	-0,23	$Ni_{(s)}$	
Cd^{2+}	-0,40	$Cd_{(s)}$	
Fe^{2+}	-0,44	$Fe_{(s)}$	
Zn^{2+}	-0,76	$Zn_{(s)}$	\mathcal{Red} Volta, Daniell, Leclanché
Al^{3+}	-1,66	$Al_{(s)}$	
Mg^{2+}	-2,37	$Mg_{(s)}$	
Na^+	-2,71	$Na_{(s)}$	
Ba^{2+}	-2,90	$Ba_{(s)}$	
K^+	-2,92	$K_{(s)}$	
Li^+	-3,02	$Li_{(s)}$	

Constante d'équilibre

La constante d'équilibre de la réaction d'oxydation de $\mathcal{R}ed_1$ (du couple $(\mathcal{O}x_1/\mathcal{R}ed_1)$ de potentiel standard $E^\circ(\mathcal{O}x/\mathcal{R}ed)_1$) par $\mathcal{O}x_2$ (du couple $(\mathcal{O}x_2/\mathcal{R}ed_2)$ de potentiel standard $E^\circ(\mathcal{O}x/\mathcal{R}ed)_2$) est :

$$K = \exp\left(\frac{n\mathcal{F}}{RT}(E_2^\circ - E_1^\circ)\right) = K(T) \approx 10^{n(E_2^\circ - E_1^\circ)/0,06} \text{ à } 25^\circ\text{C},$$

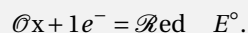
avec n le nombre d'électrons échangés dans le bilan de la réaction.

Exercice

- Déterminer la constante de la réaction par laquelle $\text{CO}_{(g)}$ se dismute en $\text{C}_{(s)}$ et $\text{CO}_{2(g)}$.
- Déterminer la constante de la réaction entre $\text{O}_{2(g)}$ et $\text{C}_{(s)}$ formant $\text{CO}_{2(g)}$.

Principe**Diagrammes de prédominance (cas particulier)**

Soit un couple $(\mathcal{O}x/\mathcal{R}ed)$, tous les deux en solution aqueuse, de $\frac{1}{2}$ équation :



- $\mathcal{O}x$ est prédominant, ie $[\mathcal{O}x] > [\mathcal{R}ed]$ pour $E > E^\circ$,
- $\mathcal{R}ed$ est prédominant, ie $[\mathcal{O}x] < [\mathcal{R}ed]$ pour $E < E^\circ$,
- $[\mathcal{O}x] = [\mathcal{R}ed]$ quand $E = E^\circ$.

Caractère quantitatif d'une réaction**Caractère quantitatif d'une réaction**

Deux espèces $\mathcal{O}x_1$ et $\mathcal{R}ed_2$ qui ont des domaines de prédominance disjoints ne peuvent pas coexister en tant qu'espèces majoritaires et réagissent selon une réaction de constante d'équilibre supérieure à 1. La réaction qui se produit pourra être considérée totale si l'écart des $E^\circ(\mathcal{O}x/\mathcal{R}ed)$ est suffisamment important, par exemple $\Delta E^\circ(\mathcal{O}x/\mathcal{R}ed) \geq 0,3\text{V}$.

Évolution de E_x : exemple

	Ce^{4+}	+	Fe^{2+}	=	Ce^{3+}	+	Fe^{3+}	
$x < 1$	ε		$C_1 V_1 - C_2 V_2$		$C_2 V_2$		$C_2 V_2$	$E = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{C_2 V_2}{C_1 V_1 - C_2 V_2}$ $E_1^\circ + 0,06 \log \frac{x}{1-x}$
$x = \frac{1}{2}$	ε		$C_1 V_1 / 2$		$C_1 V_1 / 2$		$C_1 V_1 / 2$	$E = E_1^\circ$
$x = 1$	ε		même ε		$C_1 V_1$		$C_1 V_1$	$E = E_1^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ $= E_2^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$ $2E_{\text{eq}} = E_1^\circ + E_2^\circ$
$x > 1$	$C_2 V_2 - C_1 V_1$		ε		$C_1 V_1$		$C_1 V_1$	$E = E_2^\circ + 0,06 \log (x - 1)$
$x = 2$	$C_1 V_1$		ε		$C_1 V_1$		$C_1 V_1$	$E = E_2^\circ$

Pile de concentration**Définition**

Une **pile de concentration** est constituée de deux $\frac{1}{2}$ -piles du même couple $(\mathcal{O}x/\mathcal{R}ed)$ dans lesquelles les concentrations sont différentes.

Frontières obliques ou horizontales**Frontières non verticales**

Dans un diagramme potentiel-pH, ou diagramme de Pourbaix, les frontières obliques ou horizontales délimitent des domaines de prédominance ou d'existence entre différentes formes redox d'un élément à des **nombre d'oxydation différents**.

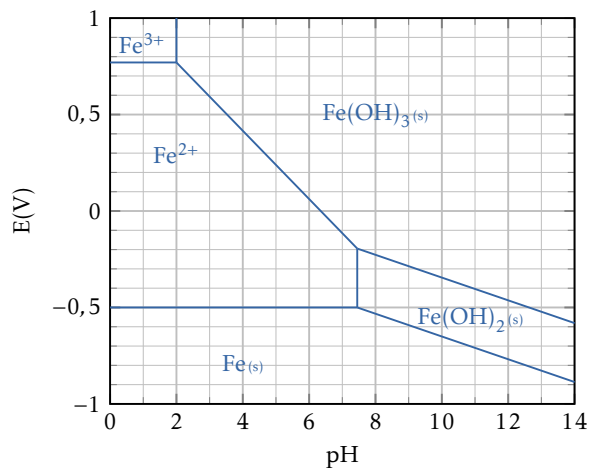
Conventions de frontières

Conventions de frontières

- la concentration totale en solution d'un élément sous différentes formes dissoutes est fixée, notée c
- équirépartition de l'élément étudié à la frontière entre deux espèces dissoutes
- la frontière entre une espèce solide et une espèce dissoute correspond au seuil d'apparition du solide
- les pressions partielles des gaz sont fixées (à P° le plus souvent)

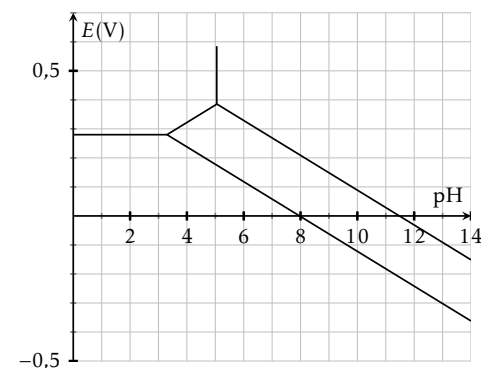
Frontières verticales : seuils de précipitation**Frontières verticales**

Les frontières verticales séparent différentes formes acidobasiques d'un élément *au même nombre d'oxydation*.

Diagramme complet**Identification des domaines**

On donne les valeurs de constantes suivantes :

- E° : $E^\circ(Cu^{2+}/Cu^+) = 0,17V$,
 $E^\circ(Cu^+/Cu(s)) = 0,51V$
- K_s : $pK_s(Cu(OH)_2(s)) = 19,7$;
 $pK_s(Cu_2O(s)) = 29,4$



La concentration totale en élément Cu dissous est $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

- Déterminer les *n.o.* de l'élément cuivre dans les espèces $Cu(s)$, Cu^+ , Cu^{2+} , Cu_2O , $Cu(OH)_2(s)$.
- Étudier, à $pH = 0$, les domaines de prédominance/existence de $Cu(s)$, (Cu^+) et Cu^{2+} . Pourra-t-on observer Cu^+ en solution ?
- En déduire l'espèce correspondant à chaque domaine. Préciser lesquels sont des domaines de prédominance, et lesquels sont d'existence ?
- Retrouver la valeur de chacune des pentes en considérant les $\frac{1}{2}$ -équations redox.
- Retrouver la valeur du pH à la frontière entre Cu^{2+} et $Cu(OH)_2(s)$.

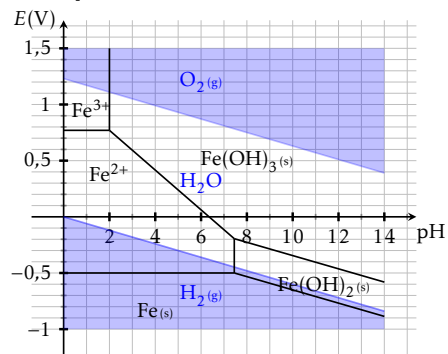
Définition : Dismutation et médiamutation

On nomme *dismutation* la réaction au cours de laquelle une espèce chimique réagit avec elle-même en manifestant à la fois des caractères oxydant et réducteur.

La réaction inverse est dite *médiamutation*.

Exemple

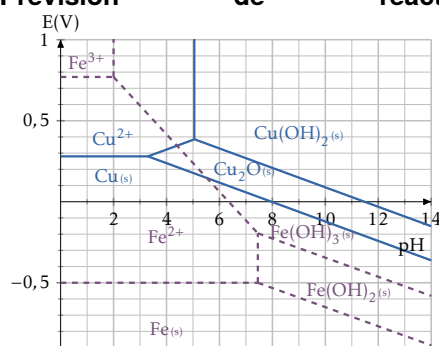
du



Fer Prév

de

réactions



Indispensable

- les organes d'une pile
- l'équilibrage à l'aide des *n.o.*
- la formule de Nernst
- les applications : constante de réaction, dosages
- diagrammes $E - pH$