
TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

EN SOLUTION AQUEUSE

CHARLES TUCHENDLER



MPSI 4 – LYCÉE SAINT-LOUIS

ANNÉE 2019/2020

Table des matières

CHAPITRE XII	EQUILIBRES D'OXYDORÉDUCTION	2
Introduction		3
I Equilibre d'oxydoréduction		3
I.1 Couples Oxydant-Réducteur		3
I.2 Nombres d'oxydation		3
I.3 Propriétés des nombres d'oxydation		4
I.4 Couples oxydant/réducteur de l'eau		5
I.5 Réaction d'oxydoréduction par transfert direct d'électrons		5
I.5.a Expérience - Oxydation du zinc par les ions cuivre (II)		5
I.5.b Interprétation		6
I.5.c Exemples de réactions d'oxydoréduction		6
II Piles électrochimiques		7
II.1 La pile Daniell : exemple de pile électrochimique		7
II.2 Définitions et conventions		9
II.3 Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction		10
II.3.a Electrode standard à hydrogène (E.S.H.)		10
II.3.b Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction		10
III Formule de Nernst		12
III.1 Enoncé		12
III.2 Exemples		13
III.3 Utilisation des différentes électrodes en oxydoréduction		13
IV Prévisions des réactions d'oxydoréduction		15
IV.1 Evolution d'un système siège d'une réaction d'oxydoréduction		15
IV.1.a 1 ^{er} cas : $E > 0$		15
IV.1.b 2 ^{ème} cas : $E < 0$		15
IV.1.c 3 ^{ème} cas : $E = 0$		15
IV.2 Expression de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ en fonction des E°		16
IV.3 Détermination d'un potentiel standard $E^\circ(Ox/Red)$ à partir d'autres potentiels standard		18
IV.4 Domaine de prédominance		18
IV.4.a Définition		18
IV.4.b Application aux prévisions de réaction		19
V Facteurs influençant les réactions d'oxydoréduction		19
V.1 Influence de la concentration		19
V.2 Influence du pH		20
V.2.a Exemple du couple O_2/H_2O		20
V.2.b Exemple du couple MnO_4^-/Mn^{2+}		20
V.3 Influence de la complexation et de la précipitation		21

CHAPITRE XII

EQUILIBRES D'OXYDORÉDUCTION

Sommaire

Introduction	3
I Equilibre d'oxydoréduction	3
I.1 Couples Oxydant-Réducteur	3
I.2 Nombres d'oxydation	3
I.3 Propriétés des nombres d'oxydation	4
I.4 Couples oxydant/réducteur de l'eau	5
I.5 Réaction d'oxydoréduction par transfert direct d'électrons	5
I.5.a Expérience - Oxydation du zinc par les ions cuivre (II)	5
I.5.b Interprétation	6
I.5.c Exemples de réactions d'oxydoréduction	6
II Piles électrochimiques	7
II.1 La pile Daniell : exemple de pile électrochimique	7
II.2 Définitions et conventions	9
II.3 Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction	10
II.3.a Electrode standard à hydrogène (E.S.H.)	10
II.3.b Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction	10
III Formule de Nernst	12
III.1 Enoncé	12
III.2 Exemples	13
III.3 Utilisation des différentes électrodes en oxydoréduction	13
IV Prévisions des réactions d'oxydoréduction	15
IV.1 Evolution d'un système siège d'une réaction d'oxydoréduction	15
IV.1.a 1 ^{er} cas : $E > 0$	15
IV.1.b 2 ^{ème} cas : $E < 0$	15
IV.1.c 3 ^{ème} cas : $E = 0$	15
IV.2 Expression de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ en fonction des E°	16
IV.3 Détermination d'un potentiel standard $E^\circ(Ox/Red)$ à partir d'autres potentiels standard	18
IV.4 Domaine de prédominance	18
IV.4.a Définition	18
IV.4.b Application aux prévisions de réaction	19
V Facteurs influençant les réactions d'oxydoréduction	19
V.1 Influence de la concentration	19
V.2 Influence du pH	20
V.2.a Exemple du couple O_2/H_2O	20
V.2.b Exemple du couple MnO_4^-/Mn^{2+}	20
V.3 Influence de la complexation et de la précipitation	21

Introduction

Après avoir étudié les équilibres acido-basiques (transfert de protons H^+), et les équilibres de précipitation (transfert de cations ou d'anions), on va maintenant s'intéresser à des réactions mettant en jeu **des transferts d'électrons** : ce sont les **réactions d'oxydoréduction**.

Les équilibres d'oxydoréduction en phase sèche seront étudiés en deuxième année et nous ne nous intéresserons donc qu'aux réactions en phase humide et plus particulièrement à celles se déroulant en phase aqueuse.

I Equilibre d'oxydoréduction

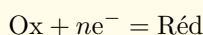
I.1 Couples Oxydant-Réducteur

Définition XII.1 – Couple rédox : Ox/Réd

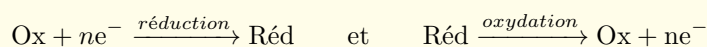
Réducteur Un *réducteur* est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de **céder** un ou plusieurs électrons, noté "Réd", **c'est un donneur d'électrons**.

Oxydant Un *oxydant* est une espèce atomique, moléculaire ou ionique capable d'**accepter** un ou plusieurs électrons, noté "Ox", **c'est un accepteur d'électrons**.

Demi-équation électronique L'oxydant et le réducteur sont ainsi reliés par la **demi-équation électronique** formelle suivante :



On les dits *conjugués* et ils forment ainsi un **couple Oxydant/Réducteur** souvent appelé couple "rédox". Une *réduction* correspond au *gain* d'électrons tandis qu'une *oxydation* correspond à une *perte* d'électrons :



Attention ! La notation "Oxydant/Réducteur" est trompeuse car l'accepteur est ici placé à gauche et le donneur à droite contrairement aux autres réactions d'équilibre.

I.2 Nombres d'oxydation

Pour savoir si une espèce a été réduite ou oxydée au cours d'une réaction chimique, on peut utiliser les nombres d'oxydation.

Définition XII.2 – Nombres d'oxydation

Le **nombre d'oxydation** "no" d'un élément est un *nombre entier algébrique*, noté en **chiffres romains**, qui permet de savoir si l'espèce possède un excès ou au contraire un défaut d'électrons.

Méthode XII.1 – Détermination d'un nombre d'oxydation

Règle n°1 le nombre d'oxydation d'un élément d'une espèce monoatomique est égal à la charge algébrique de cette espèce :

Exples	métal Na	ion Cl^-	ion Fe^{3+}	ion O^{2-}
no				

Méthode XII.1 – Détermination d'un nombre d'oxydation (suite)

Règle n°2 Quand deux éléments sont unis par une liaison covalente (mise en commun de 2 électrons), les électrons de la liaison sont attribués à l'élément le plus électronégatif (aptitude à attirer à soi les électrons du doublet). Le "no" est égal au nombre de charge fictif qui lui est ainsi attribué :

Exples	H–H	H–O–H	O=O
no			

Remarques :

- Dans la plupart des composés oxygénés, l'oxygène est souvent lié à des atomes moins électronégatifs que lui : son nombre d'oxydation vaut alors $\text{no}(\text{O}) = -\text{II}$. On distinguera cependant le cas des peroxydes et de l'eau oxygénée H_2O_2 où son nombre d'oxydation est égal à $-\text{I}$.
- Dans la plupart des composés hydrogénés, l'hydrogène est lié à des atomes plus électronégatifs que lui : son nombre d'oxydation vaut alors $\text{no}(\text{H}) = +\text{I}$. On distinguera cependant le cas des hydrures métalliques du type LiH ou NaH où son nombre d'oxydation est égal à $-\text{I}$.

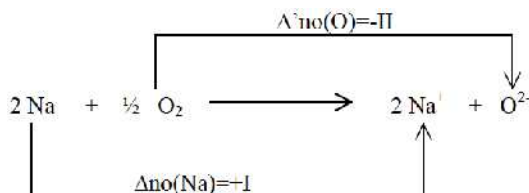
Règle n°3 Dans un édifice polyatomique, la conservation de la charge impose que la somme algébrique des "no" multipliés par le nombre d'atomes de l'élément présent dans la formule de l'édifice soit égale à la charge globale de l'édifice.

Exples	CO	CO ₂	C ₂ O ₄ ²⁻
no(C)			

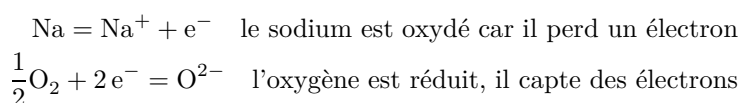
Conclusion Suivant le composé considéré, un même élément peut prendre de très nombreuses valeurs de nombre d'oxydation :

I.3 Propriétés des nombres d'oxydation

Prenons l'exemple de la combustion du sodium dans le dioxygène. Au cours de cette réaction le sodium est oxydé, son nombre d'oxydation augmente ; l'oxygène quant à lui est réduit, son nombre d'oxydation diminue.



Les demi-équations électroniques relatives aux couples mis en jeu dans cette réaction s'écrivent :



On remarque que $2\Delta \text{no}(\text{Na}) + \Delta \text{no}(\text{O}) = 0$. Ce résultat est général.

Propriété XII.1 – Variation des nombres d'oxydation lors d'une réaction d'oxydoréduction

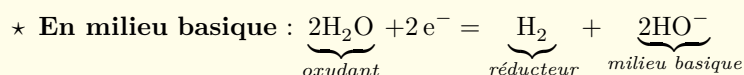
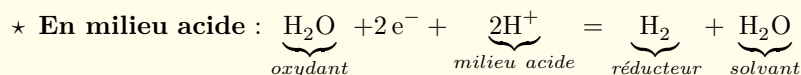
Soit $N_i(B_i)$ le nombre de représentants de l'élément B_i subissant une transformation d'oxydoréduction. Dans une réaction d'oxydoréduction, la somme des variations des nombres d'oxydation des éléments B_i affectés des nombres N_i est nulle.

$$\sum_i N_i(B_i) \Delta \text{no}(B_i) = 0$$

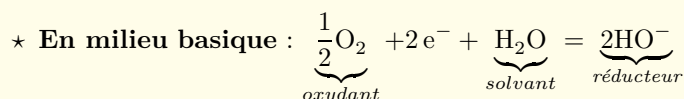
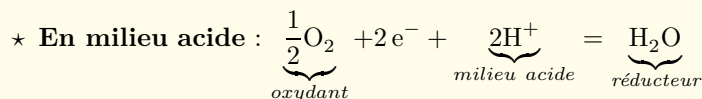
Cette propriété peut être utilisée pour écrire les équations des réactions d'oxydoréduction et ajuster les nombres stoechiométriques.

I.4 Couples oxydant/réducteur de l'eau**Définition XII.3 – Couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$**

Le caractère oxydant de l'eau est lié à la présence de l'hydrogène avec $\text{no}(\text{H})=+I$ dans l'eau et $\text{no}(\text{H})=0$ dans le dihydrogène H_2 .

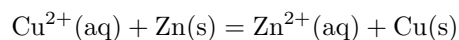
**Définition XII.4 – Couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$**

Le caractère réducteur de l'eau est lié à la présence de l'élément oxygène avec $\text{no}(\text{O})=-II$ dans l'eau alors que $\text{no}(\text{O})=0$ dans le dioxygène O_2 .

**I.5 Réaction d'oxydoréduction par transfert direct d'électrons****I.5.a Expérience - Oxydation du zinc par les ions cuivre (II)**

I.5.b Interprétation

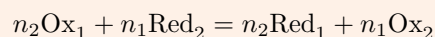
Le système considéré a été le siège d'une réaction d'oxydoréduction d'équation :



Cette réaction est le résultat d'un transfert d'électrons *direct* entre le métal zinc, qui est oxydé, et les ions cuivre (II) qui sont simultanément réduits, lors du contact entre les deux espèces.

Propriété XII.2 – Réaction d'oxydoréduction

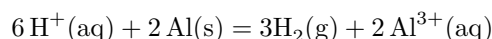
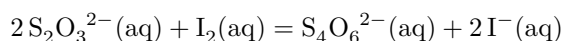
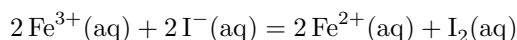
Soit un système constitué de deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 mis en contact tels que $\text{Ox}_1 + n_1\text{e}^- = \text{Red}_1$ et $\text{Ox}_2 + n_2\text{e}^- = \text{Red}_2$, au sein de ce système s'établit un équilibre d'oxydoréduction d'équation :



Cet équilibre traduit le transfert direct d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant d'un autre couple.

I.5.c Exemples de réactions d'oxydoréduction

L'écriture d'équations traduisant des réactions d'oxydoréduction se fait en combinant les demi équations électroniques de telle façon que les électrons transférés n'apparaissent pas dans le bilan global :



L'établissement des demi-équations électroniques peut s'avérer parfois complexe, aussi convient-il de procéder avec méthode. Prenons l'exemple du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

Méthode XII.2 – Etablir l'équation de réaction sans utiliser les nombres d'oxydation

- ① Assurer la conservation de éléments autres que H et O :
- ② Assurer la conservation de l'élément O en ajoutant de l'eau :
- ③ Assurer la conservation de l'élément H avec des protons $\text{H}^+(\text{aq})$:
- ④ Assurer la conservation de la charge en ajoutant des électrons e^- :
- ⑤ S'il est indiqué qu'on est en milieu basique, ajouter des ions HO^- afin de neutraliser les ions H^+ restants.

Méthode XII.3 – Etablir l'équation de réaction en utilisant les nombres d'oxydation

- ① Ecrire la demi-équation électronique sous la forme $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$:
- ② Assurer la conservation des éléments autres que H et O :
- ③ Calculer la variation du nombre d'oxydation de l'élément mis en jeu :
- ④ En déduire le nombre d'électrons mis en jeu par $n_{\text{e}^-} = |\Delta no(\text{Cr})| = 6$:
- ⑤ Assurer la conservation de la charge avec des H^+ :
- ⑥ Assurer la conservation de l'élément H en ajoutant des molécules d'eau :

Exercice XII.1 – Oxydation des ions iodures par les ions dichromate en milieu acide

II Piles électrochimiques

II.1 La pile Daniell : exemple de pile électrochimique

Montage

Interprétation En circuit fermé le courant traverse la résistance et l'ampèremètre du cuivre vers le zinc, donc les électrons vont eux du zinc vers le cuivre. Mais d'où proviennent ces électrons.

Le zinc subit une oxydation $\text{Zn(s)} \xrightarrow{\text{oxydation}} \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$. Ces électrons suivent alors le circuit extérieur et arrivent au niveau de la plaque de cuivre où ils sont consommés à l'interface métal/solution par la réduction des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ en cuivre solide Cu(s) selon l'équation $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn(s)} = \text{Cu(s)} + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$.

Propriété XII.3 – Pile électrochimique

L'évolution spontanée d'un système comme celui de la pile Daniell se fait dans le sens direct de l'équation ci-dessus.

Le dispositif étudié constitue *une pile électrochimique*, c'est un *générateur électrique*.

Remarques :

- ★ La plaque de zinc, siège d'une oxydation, est appelée ANODE (Oxydation à l'anode).
- ★ La plaque de cuivre, siège d'une réduction, est appelée CATHODE (Réduction à la cathode).

Définition XII.5 – Quantité de charges

La quantité d'électricité Q qui a parcouru le circuit pendant une durée Δt et la quantité d'électrons mise en jeu peuvent être reliés par la relation suivante (courant i supposé constant) :

$$Q = i\Delta t = n_e F$$

où $F = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ est le faraday.

Remarque : le faraday est donc la charge (en valeur absolue) d'une mole d'électron :

$$F = N_A \times e$$

Définition XII.6 – Force électromotrice d'une pile

Reprenons le cas de la pile cuivre-zinc en circuit ouvert.

La tension U mesurée en circuit ouvert à l'aide d'un voltmètre est la *force électromotrice de la pile* (f.é.m.).

Remarque : rappelons que c'est elle qui permet le mouvement macroscopique des électrons et donc l'établissement d'un courant lorsque le circuit extérieur est fermé.

II.2 Définitions et conventions

Définition XII.7 – Demi-pile

Une **demi-pile** est l'ensemble constitué par les deux espèces Ox et Red d'un même couple d'une part et un électrolyte en contact avec un conducteur d'autre part.

Remarque : le conducteur peut-être l'une des espèces Ox ou Red du couple considéré, mais peut également être un métal inerte (métaux nobles Pt, Au ...). Les deux espèces du couple rédox considéré peuvent être des solides, des gaz, ou des espèces dissoutes dans l'électrolyte.

Exemple XII.1 – Quelques demi-piles

Voici trois exemples de demi-piles :

En toute rigueur on appelle électrode le conducteur assurant la jonction avec le circuit extérieur. Par extension, certaines demi-piles sont aussi appelées "électrodes", c'est le cas par exemple de l'électrode standard à hydrogène (E.S.H), de l'électrode au calomel saturé (E.C.S.).

Définition XII.8 – Représentation d'une pile

Le terme de pile est réservé à une cellule électrochimique fonctionnant en générateur électrique. Sur l'exemple de la pile Daniell cuivre-zinc, on la représentera de la façon suivante :

Définition XII.9 – Convention de signe pour la force électromotrice

On la notera par la suite E et on a par définition

$$E = (V_D - V_G)_{i \approx 0}$$

V_D et V_G sont les potentiels électriques des électrodes de droite et de gauche en circuit ouvert ($i = 0$).

Remarque : en pratique, on mesure E en circuit ouvert à l'aide d'un voltmètre, et si on ne sait pas quel est le pôle \oplus de la pile, il ne faut pas être étonné de trouver une valeur négative pour E .
 E est ainsi une grandeur algébrique (> 0 ou < 0).

II.3 Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction

II.3.a Electrode standard à hydrogène (E.S.H.)

Le potentiel d'une électrode ne peut être mesuré que par rapport à celui d'une électrode de référence, car nous rappelons que **seules les différences de potentiel sont mesurables**. Par convention, l'électrode choisie comme référence est l'électrode standard à hydrogène qui met en jeu le couple $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$, c'est-à-dire le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ mais en milieu acide.

Définition XII.10 – Electrode standard à hydrogène

II.3.b Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction

Définition XII.11 – Potentiel d'électrode

On appelle **potentiel d'électrode** $E(\text{Ox}/\text{Réd})$ le potentiel que prend une électrode contenant le couple étudié par rapport à une électrode standard à hydrogène, *c'est donc tout simplement la f.é.m d'une pile dans laquelle l'électrode de gauche est l'E.S.H.*

Le potentiel d'électrode (ou potentiel d'oxydoréduction) ainsi défini est relatif puisque relié à celui de l'E.S.H.. C'est une grandeur algébrique.

$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ *représente par exemple le potentiel d'oxydoréduction du couple Cu^{2+}/Cu .*

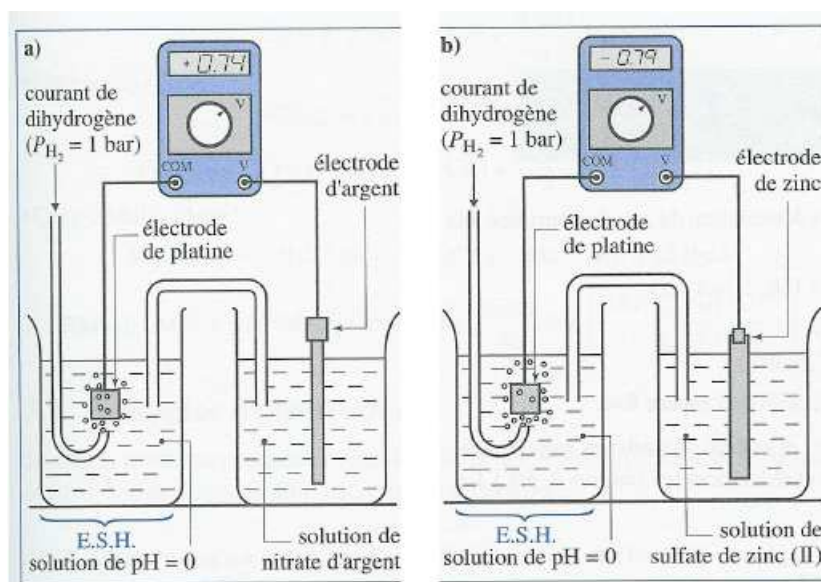
Remarque : si les constituants sont dans leur état standard (activités égales à 1), on parle alors de **potentiel standard d'oxydoréduction** et on le note $E^\circ(\text{Ox}/\text{Réd})$.

Exple : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ à 25°C . L'électrode de cuivre plonge alors dans une solution en ions Cu^{2+} de concentration égale à 1 mol.L^{-1} .

Propriété XII.4 – Potentiel de l'ESH

Afin d'établir une échelle des potentiels d'oxydoréduction, on a décidé de prendre comme référence le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ et de poser :

$$E_{\text{E.S.H.}} = E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V} \quad \text{à toute température}$$

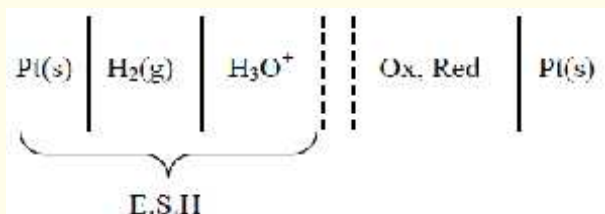


III Formule de Nernst

III.1 Enoncé

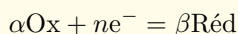
Définition XII.12 – Formule de Nernst

On considère le cas général de la pile ci-dessous :



Elle est constituée :

- ★ d'une demi-pile de référence (ESH) dans les conditions standard
- ★ d'une demi-pile mettant en jeu le couple rédox Ox/Réd selon la demi-équation électronique :



Par définition, la f.é.m. de cette pile est égale au potentiel d'oxydoréduction du couple Ox/Réd. La valeur de ce potentiel est donnée par la **formule de Nernst** :

$$E(\text{Ox/Réd}) = E^\circ(\text{Ox/Réd}) - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{Réd}}^\beta}{a_{\text{Ox}}^\alpha} \right)$$

avec :

- ★ $E^\circ(\text{Ox/Réd})$ le *potentiel standard d'oxydoréduction*,
- ★ T la température exprimée en K,
- ★ R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$),
- ★ \mathcal{F} est la constante de Faraday ($\mathcal{F} = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$),
- ★ a_{Ox} l'activité de l'oxydant et $a_{\text{Réd}}$ l'activité du réducteur.

On constate numériquement qu'à 25°C $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = \frac{8,314 \times 298}{96485} \times 2,303 = 0,05916 \simeq 0,06$. Donc en utilisant le logarithme décimal plutôt que le logarithme népérien dans la formule de Nernst, celle-ci se réécrit :

$$E(\text{Ox/Réd}) = E^\circ(\text{Ox/Réd}) - \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{\text{Réd}}^\beta}{a_{\text{Ox}}^\alpha} \right)$$

Attention ! Lorsque la demi-équation fait intervenir d'autres constituants que les espèces Ox et Réd, en particulier les ions hydronium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, ceux-ci figurent dans le relation de Nernst, au numérateur s'ils sont du côté du réducteur dans la demi équation électronique, au dénominateur sinon.

III.2 Exples

Exercice XII.2 – Application de la formule de Nernst

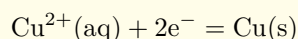
Exprimer les potentiels d'oxydoréduction des couples suivants $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Ag^+/Ag , Cl_2/Cl^- et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ en fonction de leur potentiel standard et des activités des différentes espèces.

III.3 Utilisation des différentes électrodes en oxydoréduction

Définition XII.13 – Electrode de première espèce

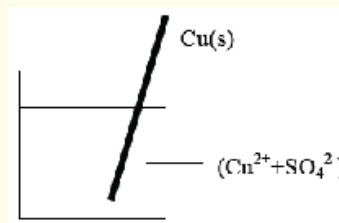
On distingue deux cas :

- ★ soit un métal M plonge dans une solution contenant des ions M^{n+} (ex : lame de Cu(s) plongeant dans une solution de $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) et dans ce cas la demi-équation électronique s'écrit :

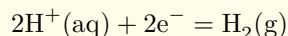


avec la formule de Nernst à 25°C qui est alors :

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \underbrace{E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}_{=0,34 \text{ V}} - 0,03 \log \left(\frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \right)$$

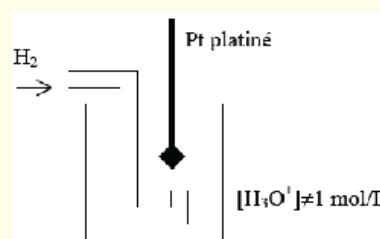


- ★ soit une lame de platine plongeant dans une solution contenant l'une des formes Ox ou Réd, l'autre forme étant un gaz barbotant dans la solution (ex : ESH) et dans ce cas la demi-équation électronique s'écrit :



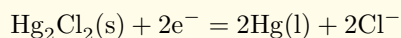
avec la formule de Nernst à 25°C qui est alors :

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = \underbrace{E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)}_{=0,00 \text{ V}} - 0,03 \log \left(\frac{p(\text{H}_2)}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)$$



Définition XII.14 – Electrode de deuxième espèce

Une telle électrode est constituée d'un métal M en contact avec un composé ionique peu soluble contenant l'un de ses ions formant ainsi la demi-pile M_xA_y/M . L'électrode au calomel saturé (E.C.S.) est la plus connue, elle met en jeu le couple $Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)$:



Le calomel Hg_2Cl_2 étant solide et le mercure Hg un liquide pur, la formule de Nernst relative à cette électrode s'écrit :

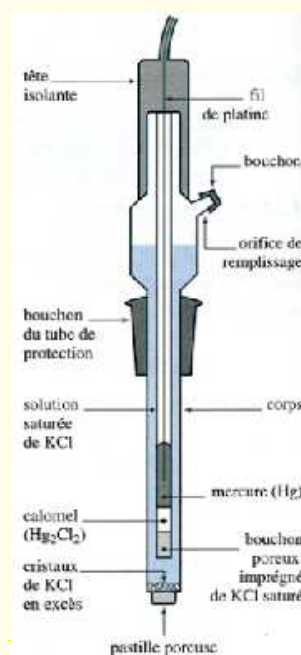
$$E_{calomel} = E^\circ(Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)) - 0,03 \log ([Cl^-]^2)$$

Si la concentration en ions chlorure $[Cl^-] = cste$, alors $E_{calomel} = cste$ ce qui explique l'utilisation de cette électrode comme électrode de référence secondaire. On a ainsi à 25°C :

$$E_{calomel} = 0,337 \text{ V} \quad \text{si} \quad [Cl^-] = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E_{calomel} = 0,283 \text{ V} \quad \text{si} \quad [Cl^-] = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$$

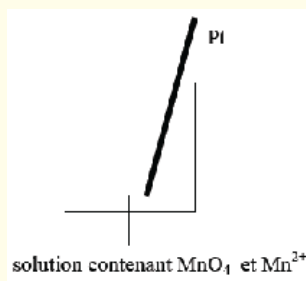
$$E_{calomel} = 0,244 \text{ V} \quad \text{si} \quad [Cl^-] \text{ est fixée par une solution saturée en chlorure de potassium}$$



Remarque : cette électrode est l'électrode utilisée en pratique comme électrode secondaire de référence et qu'on appelle usuellement **électrode au calomel saturé** "E.C.S.".

Définition XII.15 – Electrode de troisième espèce

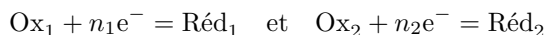
Une telle électrode est constituée d'un métal inerte, généralement le platine Pt, plongeant dans une solution contenant les espèces Ox et Réd du couple.



IV Prévisions des réactions d'oxydoréduction

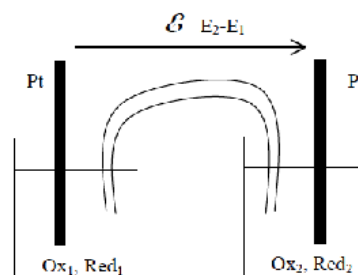
IV.1 Evolution d'un système siège d'une réaction d'oxydoréduction

Considérons deux couples $\text{Ox}_1/\text{Réd}_1$ et $\text{Ox}_2/\text{Réd}_2$ tels que :



On forme la pile ci-contre à l'aide de ces deux couples.

On mesure la f.é.m. de cette pile donnée par $E = E_2 - E_1$.

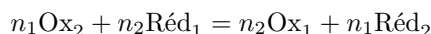


IV.1.a 1^{er} cas : $E > 0$

Dans ce cas, on a $E_2 > E_1$ c'est-à-dire que l'électrode 2 constitue le pôle positif de la pile et en circuit fermé le transfert d'électrons extérieur s'effectue de l'électrode 1 vers l'électrode 2. Le système est donc le siège des réactions suivantes :



La réaction spontanée dans le sens du "gamma" est donc :



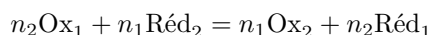
Au cours de cette réaction le potentiel E_2 va diminuer car l'oxydant Ox_2 disparaît et le potentiel E_1 va augmenter car l'oxydant Ox_1 se forme. Ainsi, la f.é.m. $E = E_2 - E_1$ va diminuer jusqu'à devenir nulle, et la pile ne débitera plus.

IV.1.b 2^{ème} cas : $E < 0$

L'électrode 1 constitue alors le pôle positif de la pile ($E_2 < E_1$) et en circuit fermé il y a transfert d'électrons dans le circuit extérieur de l'électrode 2 vers l'électrode 1. Le système est alors le siège de :



La réaction spontanée dans le sens du "gamma" est donc :



Au cours de cette réaction le potentiel E_1 va diminuer car l'oxydant Ox_1 disparaît et le potentiel E_2 va augmenter car l'oxydant Ox_2 se forme. Ainsi, la f.é.m. $E = E_2 - E_1$ va diminuer jusqu'à devenir nulle, et la pile ne débitera plus.

IV.1.c 3^{ème} cas : $E = 0$

Dans ce cas, la f.é.m. de la pile est nulle et aucun courant ne circule en circuit fermé. Aucun transfert d'électrons n'a donc lieu. **Le système est en équilibre** et $E_2 = E_1$: **les deux couples rédox mis en présence ont le même potentiel.**

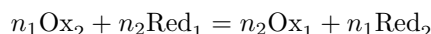
Propriété XII.5 – Evolution d'une pile électrochimique vers l'équilibre

- ① Une pile électrochimique qui débite du courant en circuit fermé est un système hors équilibre.
la réaction spontanée est celle de l'oxydant le plus fort sur le réducteur le plus fort.
La pile ne débite plus lorsque les deux couples mis en présence ont même potentiel, le système est alors à l'équilibre et $E_1 = E_2$.
- ② Plus généralement, si on considère un b cher dans lequel coexistent plusieurs couples Ox/R d, le système est initialement hors équilibre mais lorsque le potentiel n'évolue plus, le système est en équilibre et **tous les couples Ox/R d présents ont même potentiel d'oxydoréduction E** .

IV.2 Expression de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ en fonction des E°

On considère à nouveau deux couples $\text{Ox}_1/\text{R d}_1$ et $\text{Ox}_2/\text{R d}_2$ pour lesquels la demi-équation électronique $\text{Ox}_i + n_i e^- = \text{R d}_i$ est caractérisée par le potentiel standard E_i° .

Etudions l'équilibre d'oxydoréduction obtenu suite à la réaction de Ox_2 sur R d_1 :



Pour une telle équation de réaction, la constante thermodynamique à l'équilibre $K^\circ(T)$ s'écrit donc simplement (LAM) :

$$K^\circ = \frac{\left((a_{\text{R d}_2})_{\text{ q}}^{n_1} \right) \left((a_{\text{Ox}_1})_{\text{ q}}^{n_2} \right)}{\left((a_{\text{R d}_1})_{\text{ q}}^{n_2} \right) \left((a_{\text{Ox}_2})_{\text{ q}}^{n_1} \right)}$$

Lorsque l'équilibre est atteint, les deux couples ont le même potentiel donc : $E_2 = E_1$ soit :

$$E_1^\circ - \frac{0,06}{n_1} \log \left(\frac{(a_{\text{R d}_1})_{\text{ q}}}{(a_{\text{Ox}_1})_{\text{ q}}} \right) = E_2^\circ - \frac{0,06}{n_2} \log \left(\frac{(a_{\text{R d}_2})_{\text{ q}}}{(a_{\text{Ox}_2})_{\text{ q}}} \right)$$

En multipliant cette égalité par $n_1 n_2$ à droite et à gauche, on obtient :

$$n_1 n_2 (E_2^\circ - E_1^\circ) = 0,06 \log \left(\frac{\left((a_{\text{R d}_2})_{\text{ q}}^{n_1} \right) \left((a_{\text{Ox}_1})_{\text{ q}}^{n_2} \right)}{\left((a_{\text{R d}_1})_{\text{ q}}^{n_2} \right) \left((a_{\text{Ox}_2})_{\text{ q}}^{n_1} \right)} \right) = 0,06 \log K^\circ$$

soit :

$$K^\circ = 10^{\frac{n_1 n_2 (E_2^\circ - E_1^\circ)}{0,06}}$$

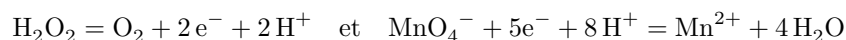
Propriété XII.6 – Caractère total d'une réaction d'oxydoréduction

Pour $n_1 = n_2 = 1$, en partant des seuls réactifs Ox_2 et R d_1 :

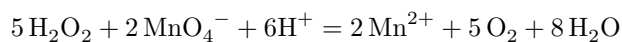
- ★ si $E_2^\circ - E_1^\circ = 0,24 \text{ V}$, alors $K^\circ = 1,00 \cdot 10^4 \gg 1$: la réaction est quantitative (totale)
- ★ si $E_2^\circ - E_1^\circ = -0,24 \text{ V}$, alors $K^\circ = 1,00 \cdot 10^{-4} \ll 1$: le système n'évolue quasiment pas

Exemple XII.2 – Dosage de l'eau oxygénée H_2O_2 par les ions permanganate MnO_4^-

Les deux couples mis en jeu sont $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ($E_1^\circ = 0,68 \text{ V}$) et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ($E_2^\circ = 1,48 \text{ V}$) avec les demi-équations électroniques suivantes :



La réaction de dosage est donc :



la constante d'équilibre vaut alors : $K^\circ = 10^{\frac{10 \times (1,48 - 0,68)}{0,06}} \gg 10^4$: cette réaction est très quantitative et très rapide (dès que l'on verse des ions MnO_4^- ils réagissent instantanément avec H_2O_2 et le potentiel dans le bécher se fixe rapidement à une valeur d'équilibre). C'est une *bonne* réaction de dosage.

Exercice XII.3 – Dosage iodométrique des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Les couples mis en jeu sont $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($E_1^\circ = 0,09 \text{ V}$) et I_2/I^- ($E_2^\circ = 0,62 \text{ V}$).

Propriété XII.7 – Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

Lorsque l'oxydant d'un couple Ox_2 et le réducteur d'un autre couple Réd_1 réagissent entre eux, l'équilibre du système physico-chimique est caractérisé par une constante d'équilibre K° où ce n'est pas le produit $n_1 n_2$ qui intervient mais le **P.P.C.M** (plus petit commun multiple) **de n_1 et de n_2** :

$$K^\circ = 10^{\frac{\text{ppcm}(n_1, n_2) \times (E_2^\circ - E_1^\circ)}{0,06}}$$

IV.3 Détermination d'un potentiel standard $E^\circ(Ox/Red)$ à partir d'autres potentiels standard

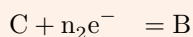
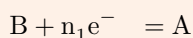
Nous savons que dans un système rédox à l'équilibre, tous les couples présents possèdent une même valeur de potentiel E . Nous allons utiliser cette propriété pour déterminer le potentiel standard d'un couple connaissant ceux des autres couples.

Exemple XII.3 – Potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu

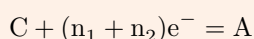
Soit les couples Cu^{2+}/Cu^+ ($E_1^\circ = 0,16\text{ V}$) et Cu^+/Cu ($E_2^\circ = 0,52\text{ V}$). Essayons de déterminer le potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu .

Propriété XII.8 – Détermination d'un potentiel standard à partir de ceux d'autres couples

On considère deux couples d'oxydoréduction B/A et C/B tels que :



Le couple d'oxydoréduction C/A vérifie alors :



avec :

$$E^\circ(C/A) = \frac{n_1 E^\circ(B/A) + n_2 E^\circ(C/B)}{n_1 + n_2}$$

IV.4 Domaine de prédominance

IV.4.a Définition

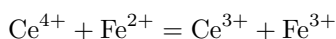
Il s'agit d'un diagramme établi en fonction du potentiel d'oxydoréduction du couple considéré.

Exemple XII.4 – Couple Fe^{3+}/Fe^{2+}

IV.4.b Application aux prévisions de réaction

Soient les deux couples $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ($E_1^\circ = 1,74 \text{ V}$) et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$). Traçons le diagramme de prédominance correspondant :

Ce^{4+} et Fe^{2+} ont des domaines de prédominance (DP) *disjoints* : ils ne peuvent pas coexister ensemble en tant qu'espèces majoritaires de leurs couples et vont donc réagir selon la réaction d'équation :



Etant donné l'écart des potentiels standard ($\Delta E^\circ = 0,97 \text{ V}$), cette réaction est quantitative (le réactif limitant sera totalement consommé au cours de cette réaction) et les espèces formées Ce^{3+} et Fe^{3+} ont des DP en commun donc peuvent coexister.

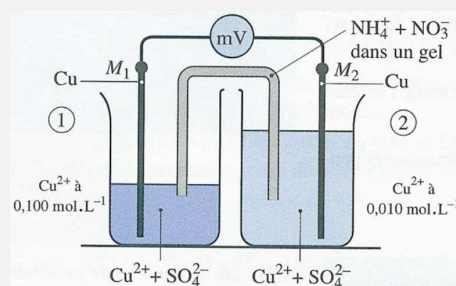
V Facteurs influençant les réactions d'oxydoréduction

Principe : tout facteur susceptible de modifier l'activité d'une des espèces intervenant dans un couple va changer la valeur du terme logarithmique dans le formule de Nernst et donc le potentiel du couple considéré, voici quelques exemples.

V.1 Influence de la concentration

Exercice XII.4 – Pile de concentration

Considérons la pile représentée ci-contre et formée par l'association de deux demi piles constituées toutes deux d'un fil de cuivre plongeant dans un volume V_i de solution de sulfate de cuivre, l'une à $C_1 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ (demi-pile n°1), l'autre à $C_2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ (demi-pile n°2); une solution de nitrate d'ammonium gélifiée assure la jonction interne entre les demi-piles. Le métal cuivre est en excès dans chacune des demi-piles.



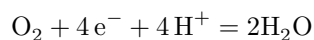
Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $V_2 = 2V_1 = 100 \text{ mL}$.

- Déterminer les pôles de la pile, les équations des réactions qui se déroulent dans chaque demi-pile et l'équation globale de fonctionnement de la pile.
- Déterminer les concentrations finales dans chaque bécher lorsque la pile cesse de débiter ainsi que le potentiel de chaque couple à l'équilibre. En déduire la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.

V.2 Influence du pH

V.2.a Exple du couple O_2/H_2O

Pour le couple O_2/H_2O , on a en milieu acide, la demi-équation électronique :



d'où :

$$E = \underbrace{E^\circ(O_2/H_2O)}_{1,23 \text{ V}} + \frac{0,06}{4} \log \left(P_{O_2} [H^+]^4 \right)$$

Si la pression en dioxygène est de 1 bar, alors on a simplement :

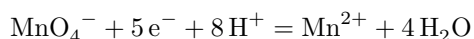
$$E = 1,23 - 0,06pH$$

Propriété XII.9 – Pouvoir oxydant du dioxygène

Le pouvoir oxydant du dioxygène diminue lorsque le pH d'une solution aqueuse augmente.

V.2.b Exple du couple MnO_4^-/Mn^{2+}

Pour le couple MnO_4^-/Mn^{2+} , on a la demi-équation électronique :



soit :

$$E = \underbrace{E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+})}_{1,48 \text{ V}} - \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-] [H^+]^8} \right)$$

qu'on peut écrire :

$$E = \underbrace{E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) - 0,096pH}_{E'^\circ = \text{potentiel standard apparent fonction du pH}} - \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} \right)$$

Propriété XII.10 – Pouvoir oxydant des ions permanganate

Le pouvoir oxydant des ions permanganate diminue lorsque le pH d'une solution aqueuse augmente.

V.3 Influence de la complexation et de la précipitation

Exercice XII.5 – Couples Cu^{2+}/Cu et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}$

On réalise une pile en associant une E.S.H. à une demi-pile constituée d'un fil de cuivre plongeant dans un volume $V = 40,0 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de cuivre (II) à $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, à laquelle on ajoute $V' = 10,0 \text{ mL}$ d'ammoniac à $C' = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. On admet qu'il ne se forme que le complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ et que la concentration des ions NH_4^+ est négligeable devant NH_3 .

1. Déterminer la f.é.m de la pile à partir de $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$, β_4 , C , V , C' , V' .
2. Calculer $E^\circ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu})$.

Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, $\log \beta_4([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 13,2$.

Exercice XII.6 – Couples Ag^+/Ag et $\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}$

Déterminer le potentiel standard du couple $\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}$ connaissant celui du couple Ag^+/Ag et le produit de solubilité de AgCl .

Données : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ et $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,7$.

Conclusion : le pouvoir oxydant du couple Ox/Red diminue si l'espèce oxydante participe à des réactions de précipitation ou de complexation, il augmente si c'est le réducteur qui participe à de telles réactions.