

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 :

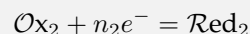
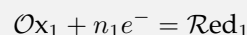


forment un **couple oxydant/réducteur**, noté (Ox/Red).

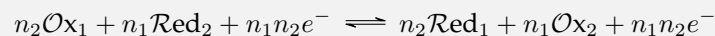
Réaction redox

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**



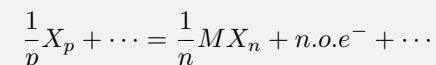
Au cours de cette réaction : Ox_1 est **réduit** et Red_2 **oxydé**.

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 :



Règles pratiques

Détermination des $n.o.$

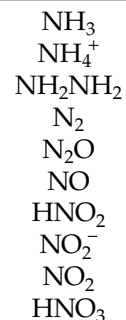
- Dans une espèce chimique $M = (A_\alpha B_\beta \dots X_\xi)^q$, la somme algébrique pondérée des $n.o.$ de chaque élément est égale à la charge globale de M :

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

- 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 Red_2

- ajustant d'abord les coefficients stœchiométriques de \mathcal{Ox}_1 et Red_2 pour que tous les électrons cédés par 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^- .

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 :

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

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

^a. M. 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.

- abus de langage : E est en fait une tension
- E traduit l'« envie » du métal de libérer ses électrons pour passer en solution sous forme ionique
- on n'a accès qu'à $E_C - E_A$: E_C ou E_A ne peut pas être mesurée il faudrait utiliser une nouvelle électrode...

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 $\text{pH} = 0$, 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 redox 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**

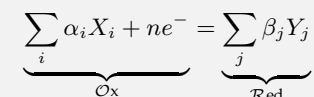
Le potentiel *standard* d'oxydoréduction $E^\circ(\mathcal{Ox}/\mathcal{Red})$ d'un couple redox est son potentiel d'oxydoréduction quand l'oxydant et le réducteur du couple sont dans leur état standard, *ie* quand leur activité vaut 1.

Par définition :

$$E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})) = 0 \quad \forall T \quad (1)$$

Loi de Nernst**Formule de Nernst**

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

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

a. W.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

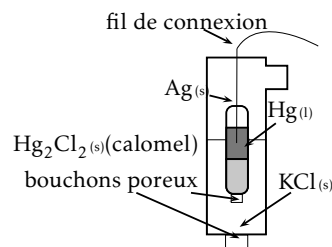
2^e espèce un métal M plongeant dans une solution contenant un composé ionique peu soluble contenant un ion de M : exemple $\text{AgCl}_{(s)}|\text{Ag}_{(s)}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2_{(s)}|\text{Hg}_{(l)}$ (électrode au calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}_2_{(s)}$ saturé E.C.S.). La saturation de la solution 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 Ox et 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 : $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2_{(s)} + e^- = \text{Hg}_{(l)} + \text{Cl}^-$.

1. 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 $[\text{Cl}^-]$.
2. 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 $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2_{(s)}/\text{Hg}_{(l)}) = 0,271 \text{ V}$.



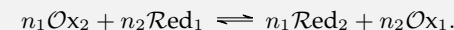
3. Justifier qualitativement que ce potentiel ne variera pas même si l'électrode a débité un peu de courant

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 Ox_1/Red_1 de potentiel rédox E_1 et Ox_2/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 Ox_1/Red_1 et Ox_2/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-} |
| MnO_4^- | +1,69 | MnO_2 |
| 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 |
| $I_2 (aq)$ | +0,62 | I^- |
| $CO (g)$ | +0,52 | $C (s)$ |
| Cu^{2+} | +0,34 | $Cu (s)$ |
| $CH_3CHO (aq)$ | +0,19 | $CH_3CH_2OH (aq)$ |
| SO_4^{2-} | +0,17 | $SO_2 (aq)$ |
| $S_2O_8^{2-}$ | +0,09 | $S_2O_3^{2-}$ |
| H_3O^+ | 0 | $H_2 (g)$ |
| $CO_2 (g)$ | -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 | $Zn (s)$ |
| 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 | $Li (s)$ |

de potentiels standard à 25°C.

Ox Leclanché

Ox Daniell

def, $\forall T$, Ox Volta, pile au citron...

Red Volta, Daniell, Leclanché

Exemples

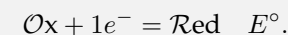
Constante d'équilibre

La constante d'équilibre de la réaction d'oxydation de Red_1 (du couple (Ox_1/Red_1) de potentiel standard $E^\circ(Ox/Red)_1$) par Ox_2 (du couple (Ox_2/Red_2) de potentiel standard $E^\circ(Ox/Red)_2$) est :

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

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

- Déterminer la constante de la réaction par laquelle $CO (g)$ se dismute en $C (s)$ et $CO_2 (g)$.
- Déterminer la constante de la réaction entre $O_2 (g)$ et $C (s)$ formant $CO_2 (g)$.

Principe**Diagrammes de prédominance (cas particulier)**Soit un couple (Ox/Red) , tous les deux en solution aqueuse, de $\frac{1}{2}$ équation :

- Ox est prédominant, ie $[Ox] > [Red]$ pour $E > E^\circ$,
- Red est prédominant, ie $[Ox] < [Red]$ pour $E < E^\circ$,
- $[Ox] = [Red]$ quand $E = E^\circ$.

Caractère quantitatif d'une réaction

Caractère quantitatif d'une réaction

Deux espèces Ox_1 et Red_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 $E^\circ(Ox/Red)$ est suffisamment important, par exemple $\Delta E^\circ(Ox/Red) \geq 0,3V$.

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 *nombres d'oxydation différents*.

Évolution de E_x : exemple

| | Ce^{4+} | + | Fe^{2+} | = | Ce^{3+} | + | Fe^{3+} | |
|-------------------|-------------------|---|--------------------|---|------------|---|------------|---|
| $x < 1$ | ε | | $C_1V_1 - C_2V_2$ | | C_2V_2 | | C_2V_2 | $E = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{C_2V_2}{C_1V_1 - C_2V_2}$ $E_1^\circ + 0,06 \log \frac{x}{1-x}$ |
| $x = \frac{1}{2}$ | ε | | $C_1V_1/2$ | | $C_1V_1/2$ | | $C_1V_1/2$ | $E = E_1^\circ$ |
| $x = 1$ | ε | | même ε | | C_1V_1 | | C_1V_1 | $E = E_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ $= E_2^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$ $2E_{eq} = E_1^\circ + E_2^\circ$ |
| $x > 1$ | $C_2V_2 - C_1V_1$ | | ε | | C_1V_1 | | C_1V_1 | $E = E_2^\circ + 0,06 \log (x - 1)$ |
| $x = 2$ | C_1V_1 | | ε | | C_1V_1 | | C_1V_1 | $E = E_2^\circ$ |

Pile de concentration**Définition**

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

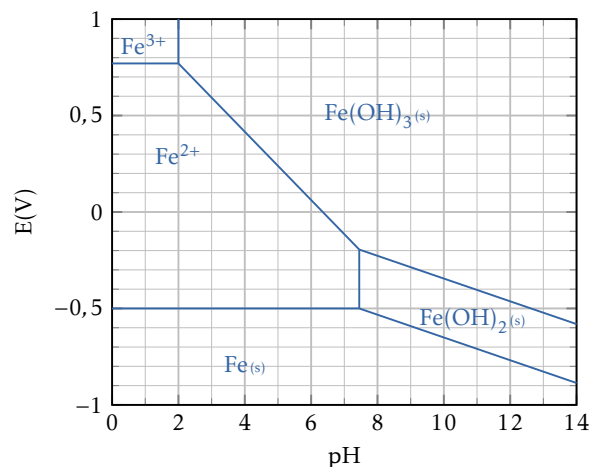
Conventions de frontières**Conventions de frontières**

- 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*.

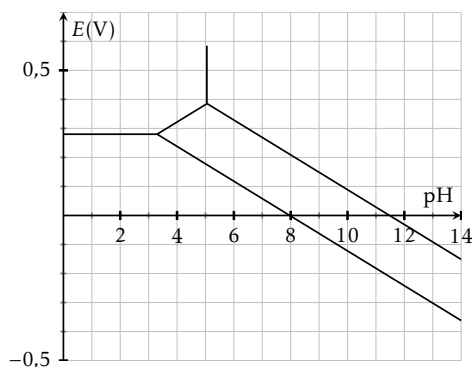
Frontières obliques ou horizontales**Diagramme complet**



Identification des domaines

On donne les valeurs de constantes suivantes :

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



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

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

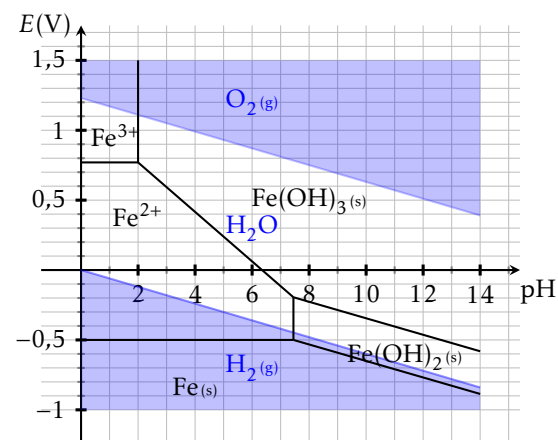
5. Retrouver la valeur du pH à la frontière entre Cu^{2+} et $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$.

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



Prévision de réactions

