

EQUILIBRE D'OXYDOREDUCTION

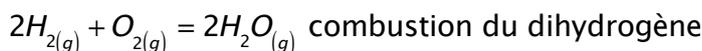
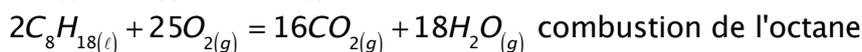
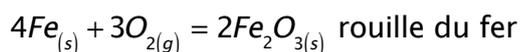
Les réactions d'oxydoréduction sont à la base de la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. Elles sont exploitées dans les diverses batteries (Nickel-Cadmium, Nickel-Metal Hybride, piles à hydrogène) que l'on utilise quotidiennement pour les téléphones portables, lecteurs MP3 etc...,

I – REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

1-1 Introduction

Les réactions **d'oxydoréduction** sont des réactions dans lesquelles des **électrons sont transférés** entre réactifs. Par exemple, la rouille du fer, le blanchiment des cheveux, la production d'électricité dans les batteries résultent de réactions d'oxydoréduction.

Beaucoup de ces réactions mettent en jeu le dioxygène (cf cours de chimie de PT) :



La plupart des réactions d'oxydoréduction ne nécessitent pas la présence de dioxygène. Par exemple, dans la réaction $2Na_{(s)} + Cl_{2(g)} = 2NaCl_{(s)}$, un métal (qui a tendance à perdre un électron)

réagit avec un non métal (qui a tendance à gagner un électron) (cf figures page suivante).

L'élément métallique (le sodium) cède un électron au non métal (le dichlore). Par définition, une **oxydation** est une perte d'électrons et une **réduction** est un gain d'électrons.

1-2 Couple oxydant-réducteur

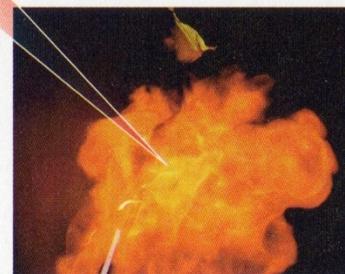
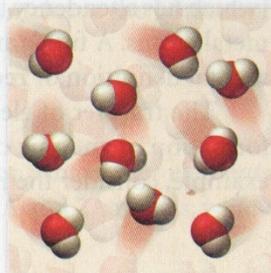
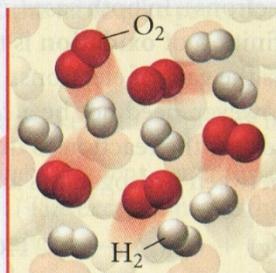
Nous allons donner la définition d'un oxydant et la définition d'un réducteur.

- Un **réducteur** est une espèce atomique, ionique ou moléculaire susceptible de **céder** un ou plusieurs électrons.
- Un **oxydant** est une espèce atomique, ionique ou moléculaire susceptible de **gagner** un ou plusieurs électrons.

Oxidation-Reduction Reaction

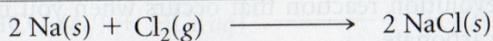


Hydrogen and oxygen in the balloon react to form gaseous water.

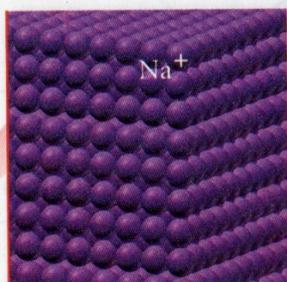
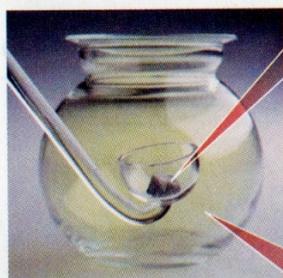


▲ **FIGURE 4.20** Oxidation-Reduction Reaction The hydrogen in the balloon reacts with oxygen to form gaseous water.

Oxidation-Reduction Reaction without Oxygen

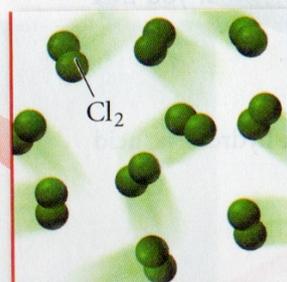


Electrons are transferred from sodium to chlorine, forming sodium chloride. Sodium is oxidized and chlorine is reduced.



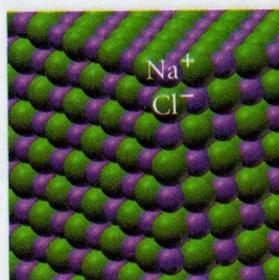
2 Na(s)

+



Cl₂(g)

Electron transfer

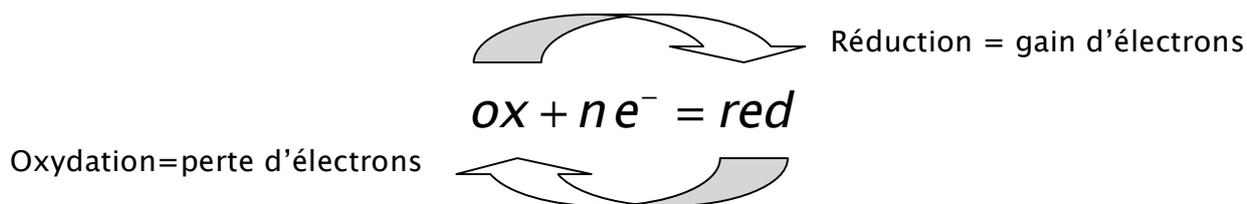


NaCl(s)



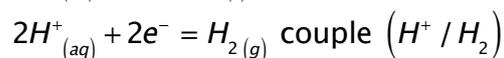
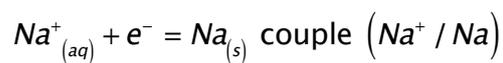
▲ **FIGURE 4.21** Oxidation-Reduction without Oxygen When sodium reacts with chlorine, electrons are transferred from the sodium to the chlorine, resulting in the formation of sodium chloride. In this redox reaction, sodium is oxidized and chlorine is reduced.

On peut retenir cette définition en écrivant de façon symbolique une demi-équation d'oxydoréduction (ou rédox) de la façon suivante :



A chaque oxydant correspond un réducteur, on a un **couple oxydant-réducteur** (on retrouve l'analogie déjà mentionnée avec les autres équilibres, couple accepteur/donneur).

Exemple :



Dans la suite, conformément au programme de PTSI, nous allons étudier uniquement les réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse ; en classe de PT, vous étudierez l'oxydoréduction en voie sèche (en phase gazeuse).

En solution aqueuse, il n'y a jamais d'électron libre, la demi-équation est une notation symbolique. Un réducteur cède un électron si un oxydant est présent pour pouvoir le capter. Il y aura transfert d'électrons entre un couple oxydant-réducteur et un autre couple oxydant-réducteur comme cela est illustré dans les exemples du paragraphe 1-1 (on retrouve l'analogie avec les autres équilibres).

1-3 L'état d'oxydation, le nombre d'oxydation

a) Règle d'attribution

Dans une réaction d'oxydoréduction entre un métal et un non métal, il est facile de « suivre » le transfert d'électrons entre le réducteur et l'oxydant. Cela est plus difficile lorsque la réaction met en jeu deux non métaux. Pour « suivre » le transfert d'électrons, les chimistes ont construit un outil commode qui fait appel au **nombre (ou degré) d'oxydation** (notation n.o par la suite). Ce dernier permet de savoir si un élément chimique peut être réduit (il a gagné un ou des électrons) ou oxydé (il a perdu ou gagné un électron) qu'il soit seul ou engagé dans un édifice moléculaire ou ionique.

Nous allons donc attribuer à chaque élément chimique un nombre d'oxydation en suivant les règles suivantes :

Règle 1:

Le nombre d'oxydation d'un élément dans un corps pur simple atomique ou moléculaire est égal à 0.

Exemple : $Cu \rightarrow n.o(Cu) = 0$, $Cl_2 \rightarrow n.o(Cl) = 0$.

Règle 2:

Le nombre d'oxydation d'un élément dans un ion monoatomique est égal à la charge de cet ion.

Exemple : $O^{2-} \rightarrow n.o(O) = -II$, $Ca^{2+} \rightarrow n.o(Ca) = +II$. On note en général en lettres romaines les n.o.

Règle 3:

La somme de tous les n.o des éléments dans :

→ une molécule neutre est égal à 0.

Exemple : H_2O : $n.o(O) + 2n.o(H) = 0$

→ un ion est égal à la charge de cet ion.

Exemple : NO_3^- : $n.o(N) + 3n.o(O) = -1$

Règle 4:

Dans des composés, les éléments métalliques ont des n.o positifs :

→ les éléments du groupe 1A (alcalins) ont toujours un n.o de +I.

Exemple : $NaCl$: $n.o(Na) + n.o(Cl) = 0$ comme $n.o(Na) = +I$, $n.o(Cl) = -I$

→ les éléments du groupe 2A (alcalino-terreux) ont toujours un n.o de +II.

Exemple : CaF_2 : $n.o(Ca) + 2n.o(F) = 0$ comme $n.o(Ca) = +II$, $n.o(F) = -I$

Règle 5:

Dans des composés, les éléments non métalliques suivants ont les n.o indiqués dans le tableau suivant:

Non métal	Nombre d'oxydation	Exemple
Fluore	-I	$Mg\boxed{F}_2$
Hydrogène	+I	\boxed{H}_2O
Oxygène	-II	$C\boxed{O}_2$
Groupe 7A	-I	$C\boxed{Cl}_4$
Groupe 6A	-II	$H_2\boxed{S}$
Groupe 5A	-III	$\boxed{N}H_3$

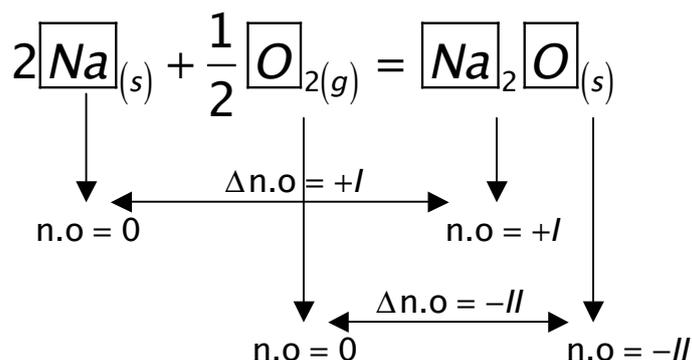
Ces résultats peuvent s'expliquer en étudiant la structure de Lewis des molécules et à partir de l'électronégativité des éléments (cf cours sur l'architecture de la matière). Il faut noter des exceptions : pour l'élément oxygène, dans le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (eau oxygénée), $n.o(O) = -I$, pour l'élément hydrogène, dans les hydrures métalliques tels que LiH et NaH , $n.o(H) = -I$.

Quand on cherche à déterminer le n.o d'un élément, il faut retenir les points suivants :

- Le n.o d'un élément dépend des autres éléments présents dans le composé à l'exception des alcalins et alcalino-terreux dont les n.o sont toujours les mêmes.
- La règle 3 est toujours vérifiée.
- Quand on veut déterminer le n.o d'un élément qui n'est pas couvert par les règles 4 et 5 (comme le carbone), il faut utiliser la règle 3.

b) Utilisation du nombre d'oxydation

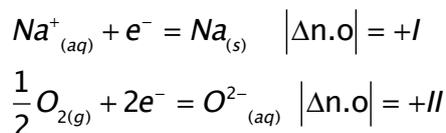
Regardons la combustion du sodium métallique dans le dioxygène de l'air.



$\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$ est un solide ionique ($2\text{Na}^+ + \text{O}^{2-}$). Le sodium a cédé un électron à l'oxygène, il s'est oxydé et on constate que son n.o a augmenté. L'oxygène a gagné des électrons, il s'est réduit et on constate que son n.o a diminué. On retiendra donc la règle générale suivante :

- Lorsqu'un élément est **oxydé**, son nombre d'oxydation **augmente**.
- Lorsqu'un élément est **réduit**, son nombre d'oxydation **diminue**.

La réaction d'oxydoréduction étudiée met en jeu les deux demi-équations suivantes :



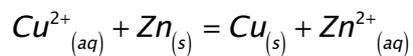
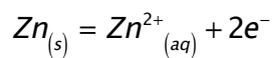
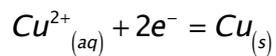
On constate, que pour chaque élément, $|\Delta \text{n.o}|$ correspond au nombre d'électrons échangés dans chaque demi-équation, ce qui est aussi très général. On remarque aussi que $2 \times \Delta \text{n.o}(\text{Na}) + \Delta \text{n.o}(\text{O}) = 0$.

1-4 Réaction d'oxydoréduction par transfert d'électrons entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple

Dans la figure ci-dessous, une plaque de zinc métallique est plongée dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) $\text{CuSO}_{4(aq)}$ de couleur bleutée. Au bout d'un certain temps, on observe un dépôt

de cuivre solide sur la plaque de zinc et la solution se décolore. De plus si on verse de la soude dans la solution, on observe un précipité blanc d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_{2(s)}$.

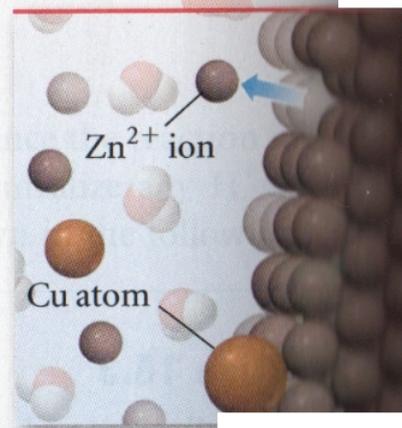
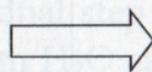
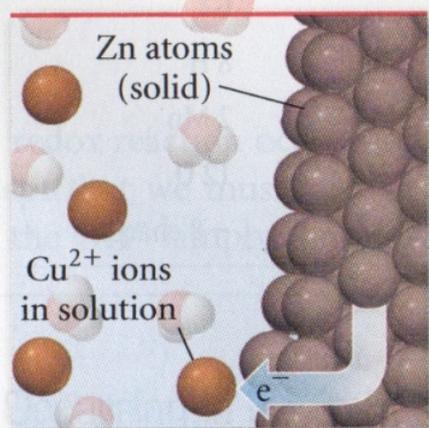
Il s'est déroulé une réaction d'oxydoréduction en solution aqueuse. Il y a eu transfert d'électrons entre le zinc solide et l'ion cuivre (II), on peut écrire :



A Spontaneous Redox Reaction: $Zn + Cu^{2+}$

Zinc strip

Copper (II) sulfate solution



Le cuivre a été réduit, son n.o a diminué. Le zinc a été oxydé, son n.o a augmenté. La réaction est **spontanée**.

Les demi-équations sont commodes pour écrire l'équation de réaction. Il faut donc être capable d'écrire correctement ces demi-équations en assurant :

→ La conservation des éléments autres que H et O .

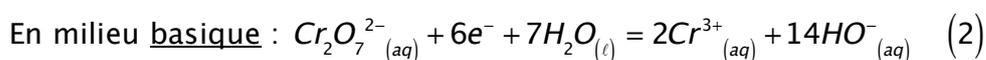
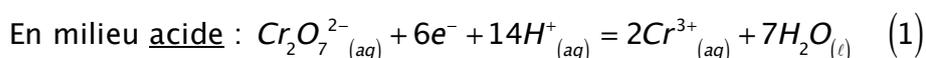
→ La conservation de l'élément autre que O ; pour cela on ajoute H_2O .

→ La conservation de l'élément H . Très souvent on travaille en solution acide, on ajoute donc des protons H^+ (plus simple que d'ajouter H_3O^+). Si l'on est en solution basique, on ajoute HO^- .

→ La conservation de la charge en ajustant le nombre d'électrons échangés.

Exemple :

Ecrire la demi-équation correspondant au couple $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$.



Pour obtenir facilement (2), il faut noter que $(2) = (1) + (14H_2O_{(l)} = 14H^+_{(aq)} + 14HO^-_{(aq)})$.

1-5 Couple oxydant-réducteur de l'eau

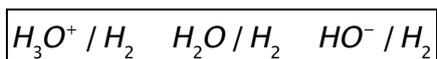
a) l'eau oxydante

H_2O est l'**oxydant** du réducteur $H_{2(g)}$. Suivant le pH de la solution considérée, l'eau peut être sous la forme ionisée H_3O^+ ou HO^- . On constate, comme indiqué dans le tableau ci-dessous, que le n.o de l'élément oxygène et le n.o de l'élément hydrogène sont identiques que ceux-ci soient engagés dans H_2O , H_3O^+ ou HO^- .

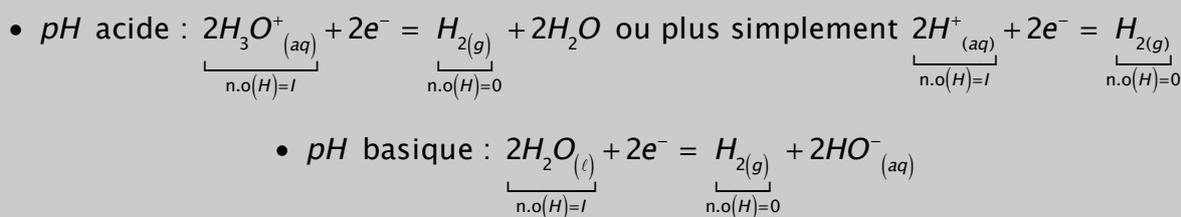
	n.o(H)	n.o(O)
H_2O	+I	-II
H_3O^+	+I	-II
HO^-	+I	-II

Du point de vue de l'oxydoréduction H_2O , H_3O^+ et HO^- sont des espèces identiques (ce qui n'est évidemment pas le cas du point de vue acidobasique).

Suivant le pH considéré, on peut envisager les couples:



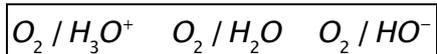
et on écrira les demi-équations d'oxydoréduction sous les formes suivantes :



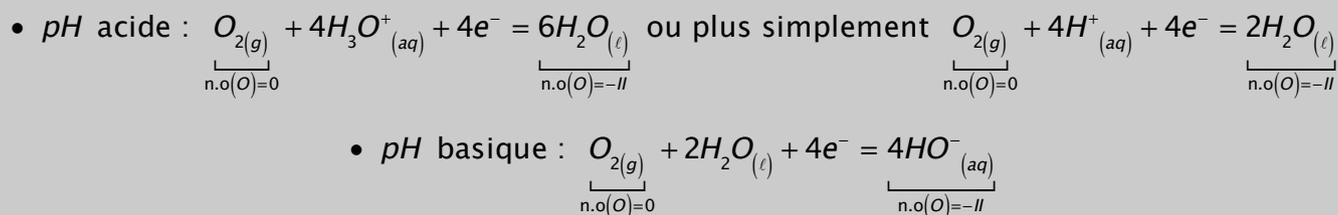
b) l'eau réductrice

H_2O est le **réducteur** de l'oxydant $O_{2(g)}$.

Suivant le *pH* considéré, on peut envisager les couples:



On écrira les demi-équations d'oxydoréduction sous les formes suivantes :



II - PILE ELECTROCHIMIQUE

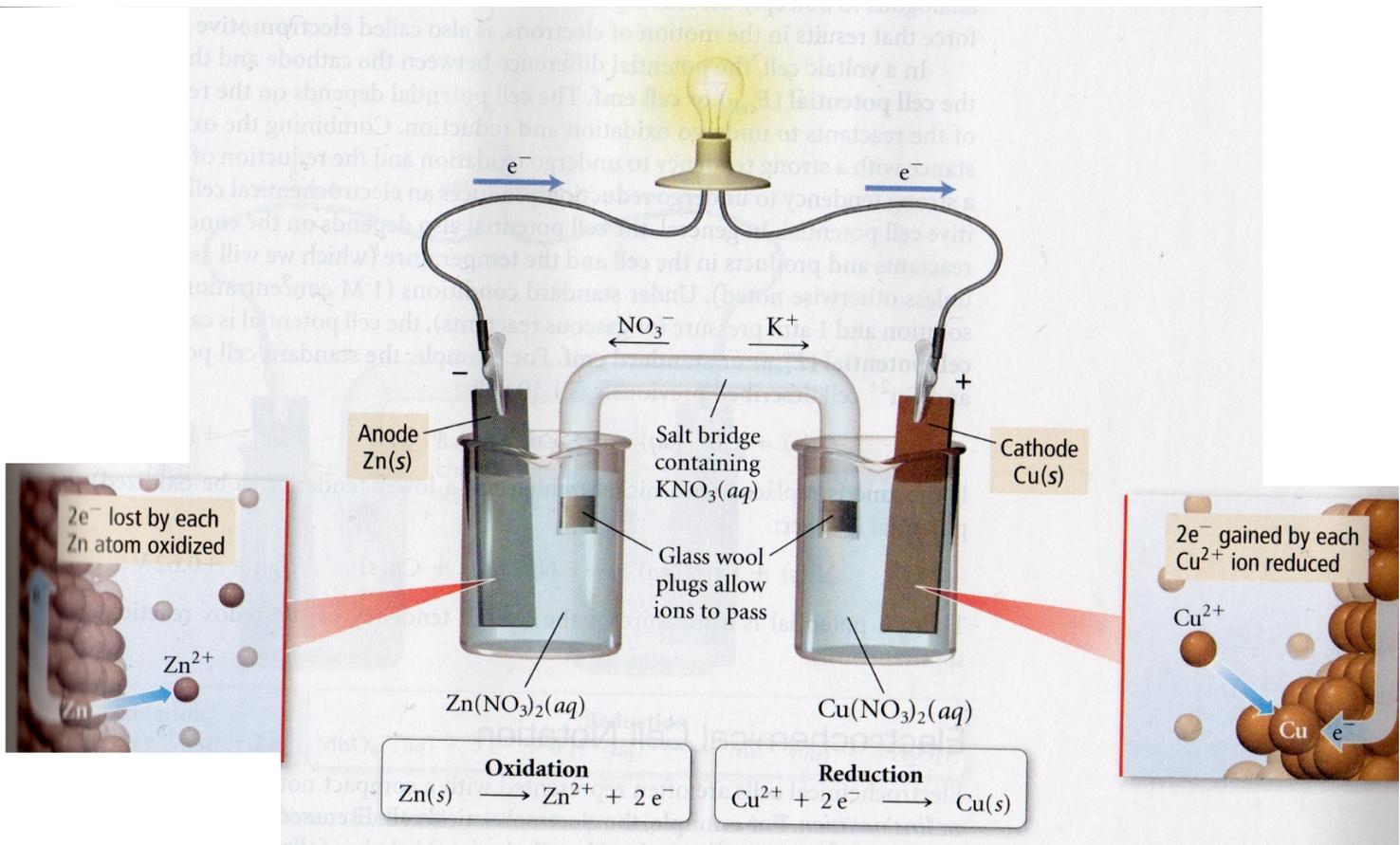
2-1 Description sur un exemple (pile de type Daniell)

Dans l'expérience de la plaque de zinc dans la solution de sulfate de cuivre, il se produit un transfert d'électrons. Il serait intéressant de « canaliser » ce transfert d'électrons pour ainsi obtenir un courant et récupérer de l'énergie électrique. Une **pile électrochimique** est un dispositif qui permet de générer un courant électrique en utilisant les réactions d'oxydoréduction.

On considère la pile électrochimique ci-dessous dite pile Daniell. Cette pile est formée des éléments suivants :

→ **Une demi-pile** constituée d'une plaque de zinc solide plongée dans une solution de nitrate de zinc. On constate que l'épaisseur de la plaque de zinc diminue et que la concentration en ions Zn^{2+} dans la solution augmente. Le zinc est donc oxydé : $Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(s)} + 2e^-$.

→ **Une demi-pile** constituée d'une plaque de cuivre solide plongée dans une solution de nitrate de cuivre. On constate que l'épaisseur de la plaque de cuivre augmente et que la concentration en ions Cu^{2+} diminue. Le cuivre est donc réduit: $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- = Cu_{(s)}$.



→ Les électrons captés par les ions Cu^{2+} sont ceux perdus par la plaque de Zinc. Les plaques de cuivre et de zinc assurent le transfert d'électrons d'une demi-pile vers l'autre demi-pile qui sont reliées par un fil conducteur (circuit extérieur). On qualifie la plaque de cuivre et la plaque de zinc **d'électrodes**.

→ Si le fil conducteur extérieur était seul présent pour assurer l'écoulement des électrons, ce dernier s'arrêterait presque immédiatement. Dans la demi-pile de zinc, l'accumulation de charges positives dans la solution (les ions Zn^{2+}) a pour effet d'attirer les électrons et d'empêcher leur écoulement vers l'extérieur à travers l'électrode de zinc. Il est donc nécessaire de fermer la pile pour assurer l'écoulement des charges, c'est le rôle du **pont salin**. Ce dernier est constitué d'un tube de verre en U qui contient un électrolyte fort, ici du nitrate de potassium. Les ions positifs et négatifs (ici K^+ et NO_3^-) contenu dans le pont salin permettent d'assurer l'électro-neutralité des deux demi-piles.

Par définition, on appelle :

- **ANODE** l'électrode siège de l'**oxydation**.
- **CATHODE** l'électrode siège de la **réduction**.

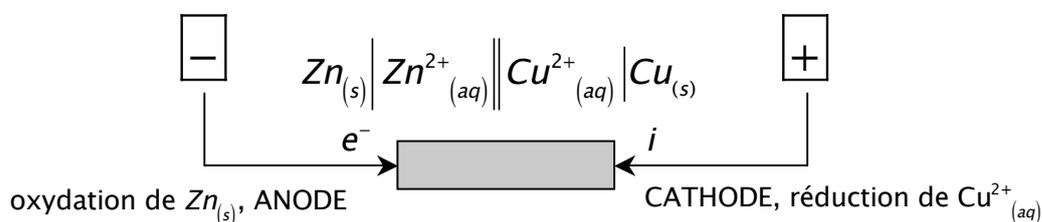
On peut retenir ces définitions en notant que dans oxydation il y a un **a** donc **anode** et que dans **réduction** il y a un **c** donc **cathode**.

Dans notre exemple, il y a transfert d'électron **spontanés** de l'anode vers la cathode. L'anode est donc la **borne négative** de la pile et la cathode la **borne positive** de la pile. Cela n'est pas toujours le cas, dans les électrolyses, où on inverse le sens spontané des réactions d'oxydoréduction par apport d'énergie extérieur.

La quantité de charge électrique Q fourni par la pile pendant un intervalle de temps Δt qui débitait un courant i vaut : $Q = i\Delta t = n_e F$. n_e est le nombre de moles d'électrons échangés et F est le nombre de Faraday qui représente la charge d'une mole d'électrons, $F = 96,5 \times 10^3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2-2 Notation compact d'une pile électrochimie

Nous allons utiliser une notation simple pour décrire une pile électrochimique. La pile étudiée dans l'exemple du paragraphe 1-1 sera représentée de la façon suivante :



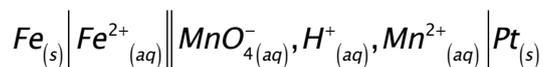
Dans cette représentation :

→ La demi-pile où se déroule l'**oxydation** est toujours écrite à **gauche**. La demi-pile où se déroule la **réduction** est toujours écrite à **droite**. La **double barre** représente le **pont salin** qui sépare les deux demi-piles.

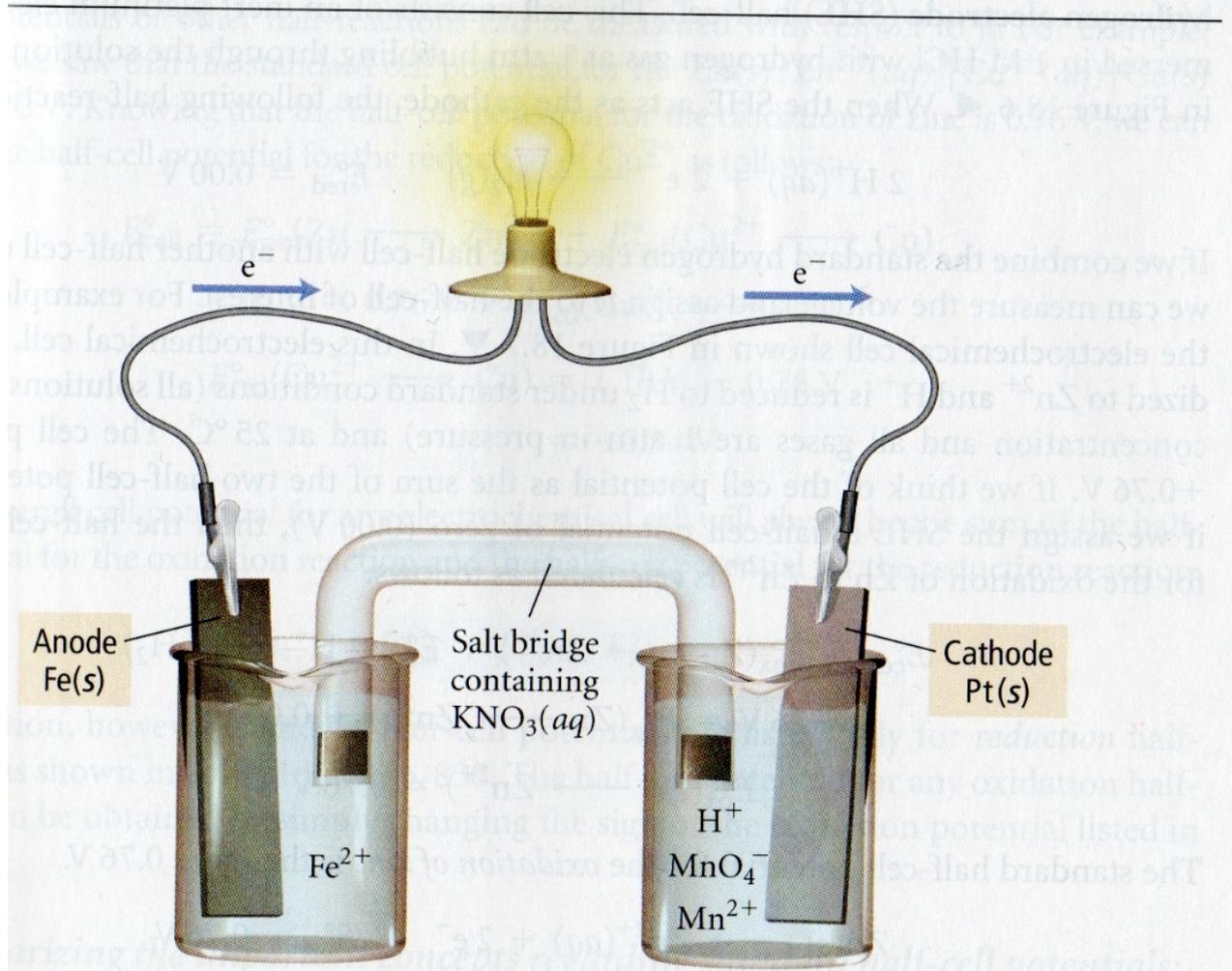
→ La simple barre sépare les substances qui sont dans des phases différentes.

→ Dans certaines réactions d'oxydoréduction, les réactifs et les produits d'une ou des deux demi-réactions peuvent appartenir à la même phase. Dans ce cas, les réactifs et les produits sont simplement séparés par une virgule. Dans ces demi-piles, on utilise des électrodes inertes, en platine ou en graphite, comme anode et/ou cathode.

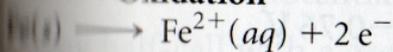
La pile décrite sur le schéma de la page suivante sera représentée par :



Inert Platinum Electrode



Oxidation



Reduction

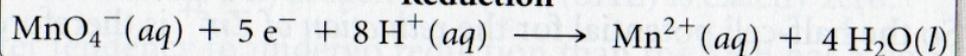


FIGURE 18.4 Inert Platinum Electrode When the participants in a half-reaction are all in the aqueous phase, a solid surface is needed for electron transfer to take place. In such cases an inert electrode of graphite or platinum is often used. In this electrochemical cell, an iron strip acts as the anode and a platinum strip acts as the cathode. Iron is oxidized at the anode and MnO_4^{-} is reduced at the cathode.

III - POTENTIEL D'OXYDOREDUCTION

3-1 Force électromotrice d'une pile électrochimique

On peut brancher sur une pile électrochimique un voltmètre entre la cathode et l'anode pour mesurer la tension à vide (courant débité nul $i = 0$). Cette tension à vide, notée E (l'unité est le volt, noté V), est appelée force électromotrice de la pile (abréviation f.e.m), on écrira

$E = E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$. E est la tension mesurée, E_{droite} est le **potentiel de l'électrode de**

droite, c'est-à-dire le **potentiel de la cathode**, E_{gauche} est le **potentiel de l'électrode de gauche**, c'est-à-dire le potentiel de l'**anode**.

3-2 Electrode standard à hydrogène

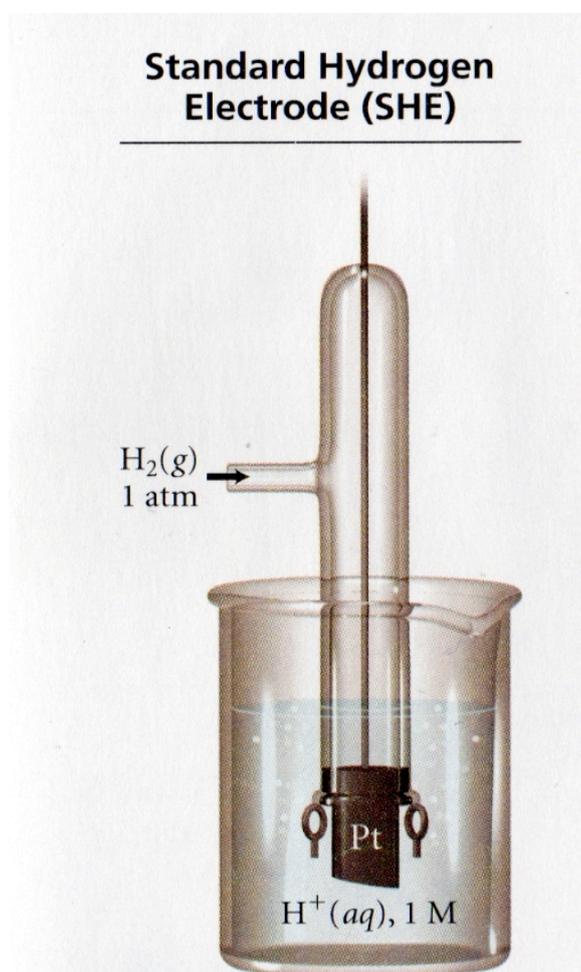
Expérimentalement, seul E est accessible. Les potentiels d'électrode E_{droite} et E_{gauche} sont des énergies potentielles par unité de charge, on ne peut les mesurer, seules les différences d'énergie sont accessibles expérimentalement (cf cours de mécanique et de thermodynamique).

Le potentiel d'électrode ne peut être mesuré que par rapport à celui d'une électrode de référence.

L'électrode choisie comme référence est l'**électrode standard à hydrogène** (noté ESH) qui met en jeu le couple $H_3O^+_{(aq)} / H_{2(g)}$.

La figure ci-dessous représente l'ESH. Elle est constituée d'une lame de platine plongeant dans une solution de $pH = 0$ (c'est-à-dire $[H_3O^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$) mais se comportant comme une solution infiniment diluée et dans laquelle barbote du dihydrogène gazeux, à la pression E_{droite} .

Une telle électrode n'existe pas, on peut en donner des réalisations approchées. L'impossibilité de réaliser matériellement une électrode standard à hydrogène explique que l'on utilise d'autres **électrodes de références, dites secondaires**.



▲ **FIGURE 18.6** The Standard Hydrogen Electrode The standard hydrogen electrode (SHE) is arbitrarily assigned a half-cell potential of zero. All other half-cell potentials are then measured relative to the SHE.

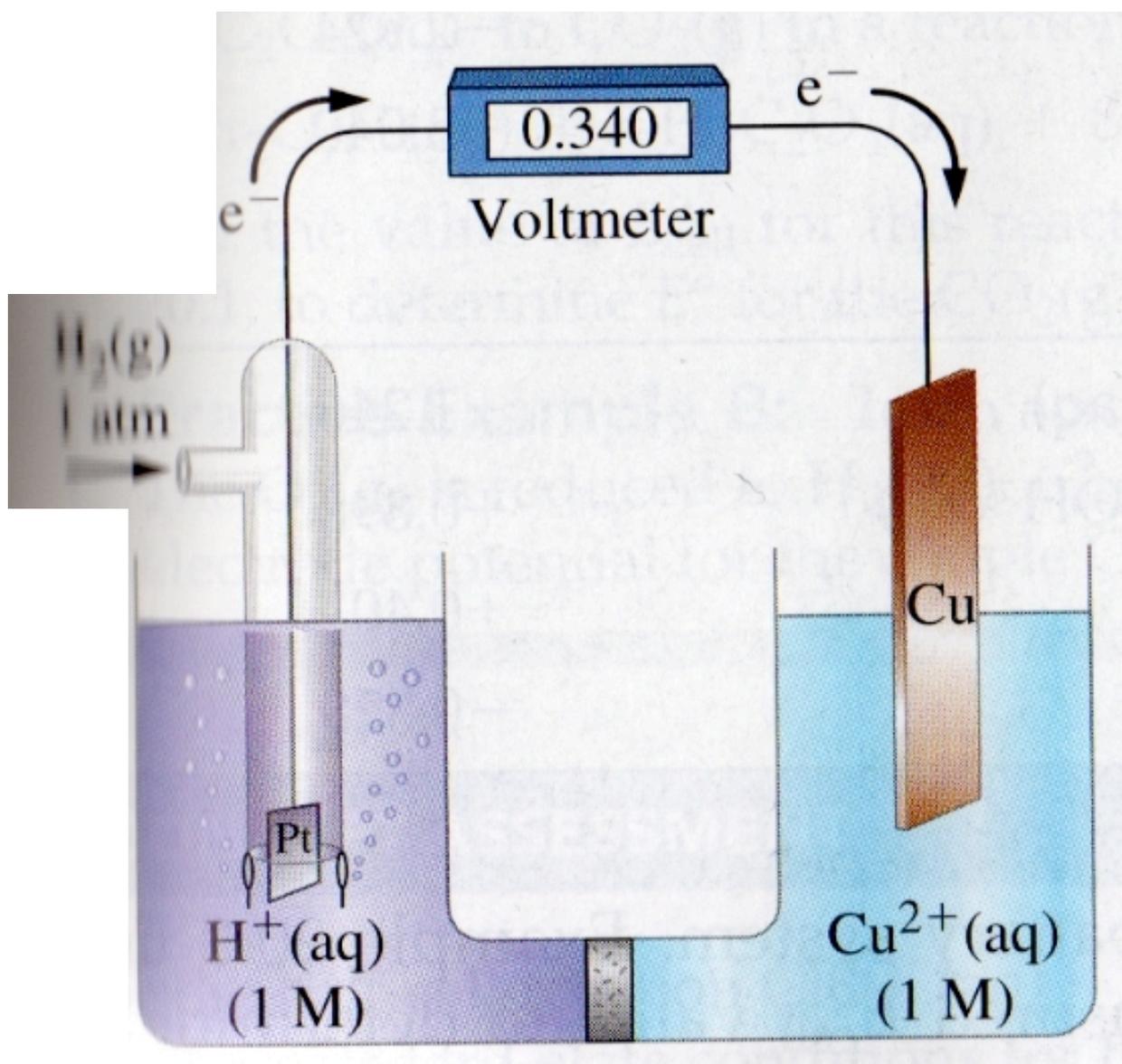
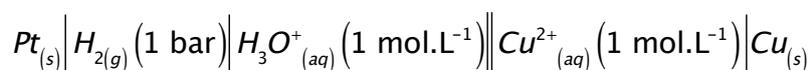
3-3 Définition du potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction

Le **potentiel d'oxydoréduction d'un couple d'oxydoréduction**, aussi appelé potentiel rédox, est égale à la f.e.m d'une pile électrochimique dans laquelle **l'électrode de gauche** est l'électrode standard à hydrogène, la demi-pile considérée est donc à droite.

Le potentiel rédox d'un couple $E(Ox/Red)$ est dit **standard** et noté $E^0(Ox/Red)$ si la concentration des espèces en solution est de 1 mol.L^{-1} . De façon plus générale, cela signifie que leur activité est égale à l'unité. En général, ce sont les potentiels rédox standard qui sont tabulés pour une température donnée. On reparlera des états standard plus en détail dans le cours de thermochimie.

Dans l'ESH, $[H_3O^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'où son nom.

Par exemple, on considère la pile suivante :



On mesure expérimentalement $E^0_{\text{pile}} = 0,340 \text{ V}$. On a utilisé la notation standard car tous les constituants de la pile sont dans leur état standard. E^0_{pile} ne dépend que de la température. On a $E^0_{\text{pile}} = E^0_{\text{droite}} - E^0_{\text{gauche}} = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - E^0(\text{ESH})$. Par **convention**, on a décidé de prendre :

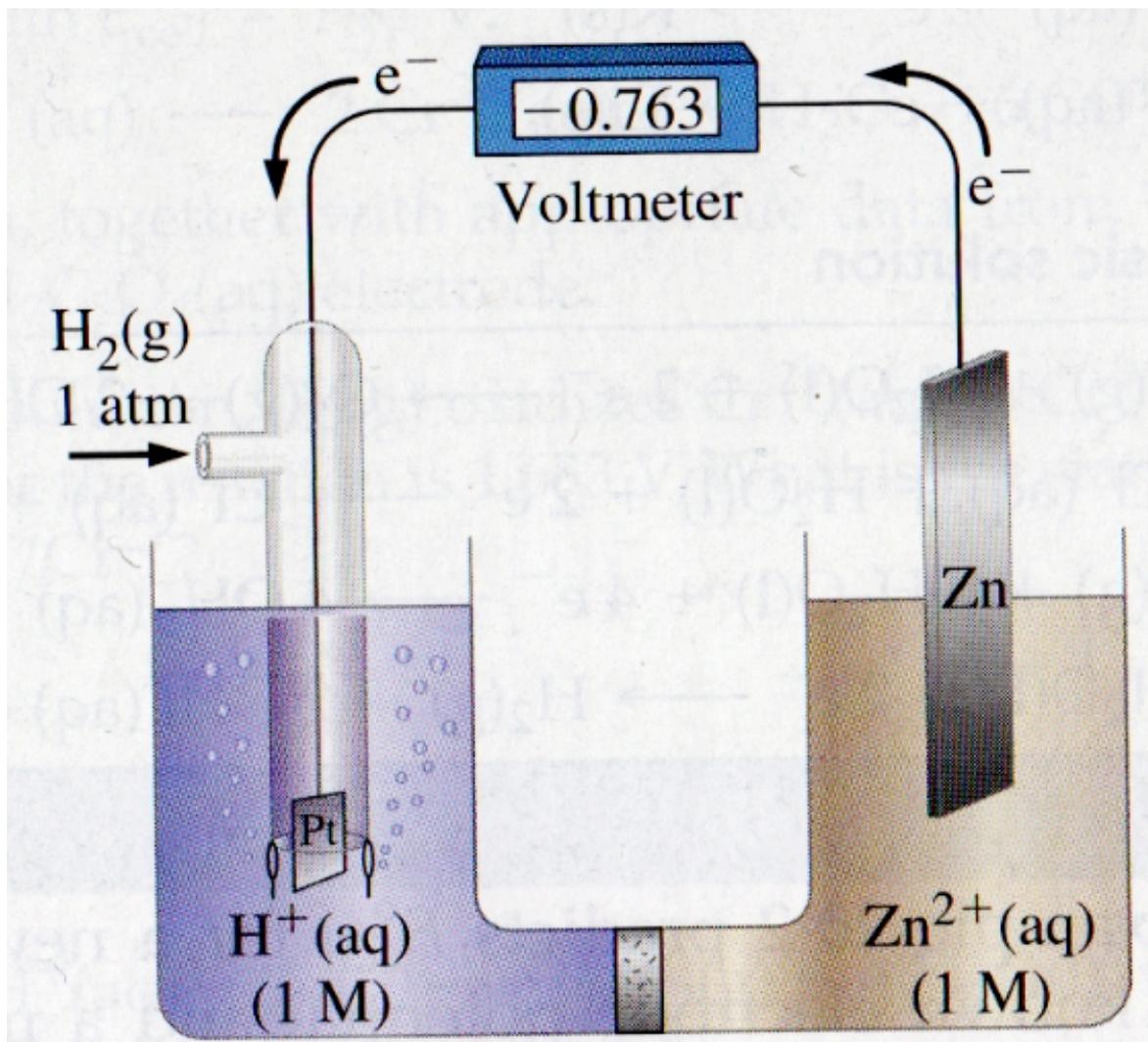
$$\text{A toute température : } E^0(\text{ESH}) = 0,00 \text{ V}$$

On obtient alors $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,340 \text{ V}$. Il s'agit du potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$. Les tables donnent les potentiels standards des couples rédox mesurés en général à 25°C.

Si l'on considère la pile suivante :



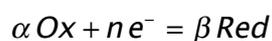
On a $E^0_{\text{pile}} = E^0_{\text{droite}} - E^0_{\text{gauche}} = E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) - E^0(\text{ESH}) = -0,763 \text{ V}$. Ainsi $E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$. Dans ce cas l'électrode de droite est le siège d'une oxydation, il s'agit donc de l'anode. L'électrode de gauche (ESH) est le siège de la réduction. Ici la convention sur la notation des piles n'est plus respectée.



IV – FORMULE DE NERNST

La relation de Walther Nernst (1864–1941) permet de déterminer le potentiel rédox d'un couple d'oxydoréduction en fonction de l'activité des espèces, de la température et du potentiel rédox standard. Nernst a établi cette formule à 25 ans. Il est aussi l'auteur du troisième principe de la thermodynamique (cf cours de thermodynamique).

On considère la demi-équation rédox suivante du couple (Ox / Red) :



On mesure $E(\text{Ox} / \text{Red})$ (dans des conditions non standard) par rapport à une ESH comme dans le paragraphe précédent. La valeur de $E(\text{Ox} / \text{Red})$ est donnée par la formule de Nernst :

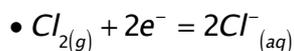
$$E(\text{Ox} / \text{Red}) = E^0(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha}{a(\text{Red})^\beta} \right)$$

avec :

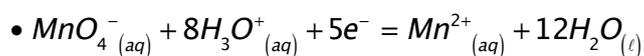
- $E^0(\text{Ox} / \text{Red})$ le potentiel standard rédox du couple considéré à la température T .
- R la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- T la température exprimée en kelvin.
- F la constante de Faraday, $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$.
- $a(\text{Ox})$ l'activité de l'espèce oxydante et $a(\text{Red})$ l'activité du réducteur.

A 25°C , $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,05916 \text{ V}$. On peut donc écrire $\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha}{a(\text{Red})^\beta} \right) \approx \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha}{a(\text{Red})^\beta} \right)$.

Exemple :



$$E(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = E^0(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{Cl}_2} / P_0}{[\text{Cl}^-]^2 / C_0^2} \right)$$



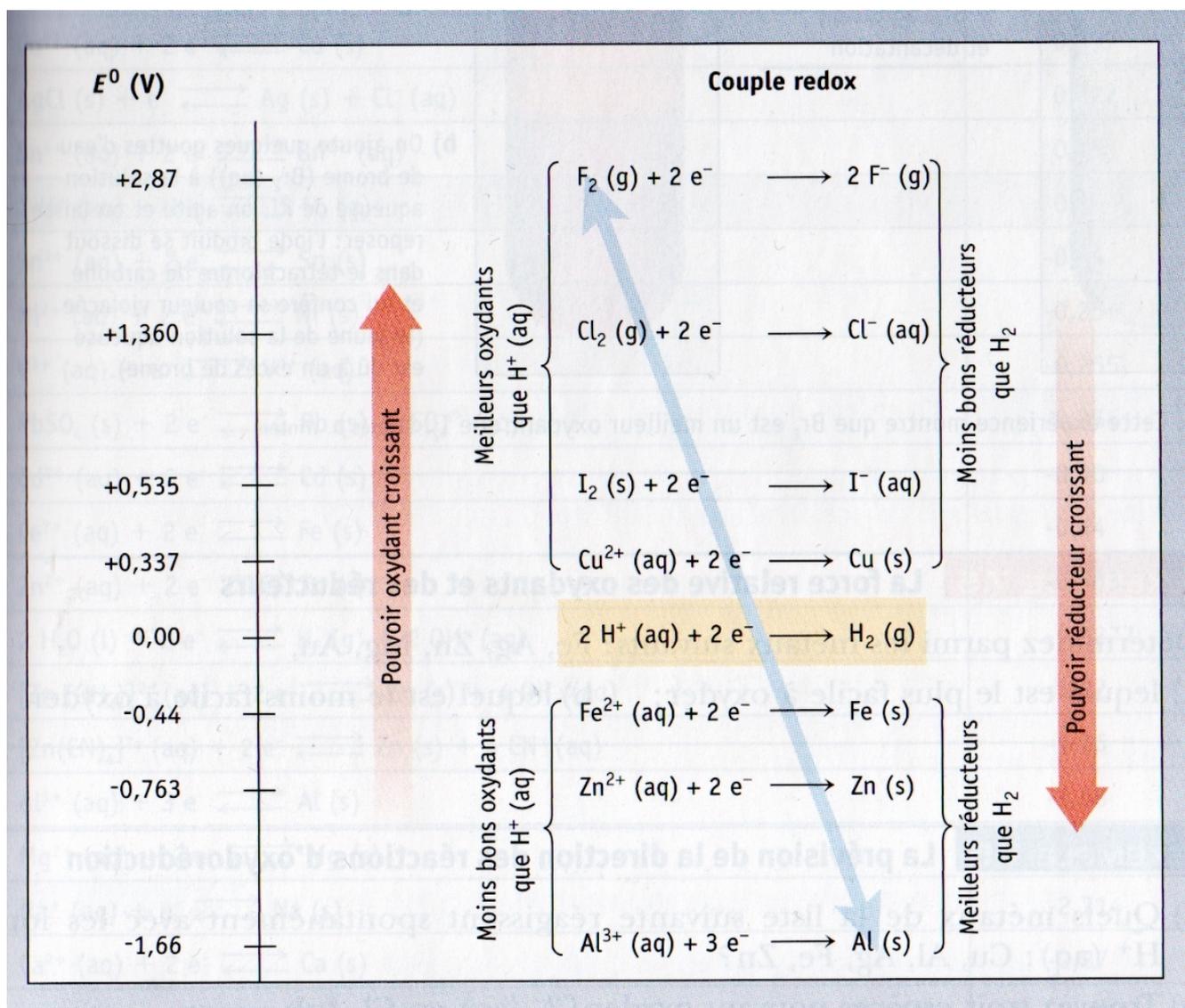
$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{RT}{5F} \ln \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] / C_0 \times [\text{H}_3\text{O}^+]^8 / C_0^8}{[\text{Mn}^{2+}] / C_0} \right)$$

V - PREVISION DES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

Dans notre étude de la pile $Zn_{(s)} | Zn^{2+}_{(aq)} || Cu^{2+}_{(aq)} | Cu_{(s)}$, la réaction (spontanée) $Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} = Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$ est totale.

La table des potentiels standards ci-dessous nous donne $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = 0,337\text{ V}$ et $E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0,763\text{ V}$. La forme oxydée $Cu^{2+}_{(aq)}$ du couple Cu^{2+}/Cu , qui possède le potentiel standard le plus élevé, oxyde spontanément la forme réduite $Zn_{(s)}$ du couple Zn^{2+}/Zn . La généralisation de cette observation déduite de l'étude des piles s'énonce souvent sous l'une ou l'autre des formes suivantes :

- Plus le potentiel standard d'électrode du couple est **élevé**, plus l'**oxydant** du couple est **fort** et plus le **réducteur** est **faible**.
- Plus le potentiel standard d'électrode du couple est **faible**, plus le **réducteur** du couple est **fort** et plus l'**oxydant** est **faible**.

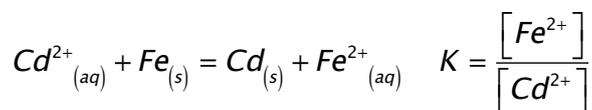


La disposition des couples rédox du tableau ci-dessus dans l'ordre décroissant de leur potentiel standard d'électrode permet une visualisation rapide de leur pouvoir oxydant ou réducteur. Le pouvoir oxydant des formes oxydées décroît de haut en bas dans le tableau, tandis que le pouvoir des formes réduites augmente.

La réaction spontanée se produit entre l'**oxydant le plus fort** (potentiel rédox le plus élevé) et le **réducteur le plus fort** (potentiel rédox le plus faible).

VI – LES POTENTIELS REDOX ET LES CONSTANTES D'EQUILIBRE

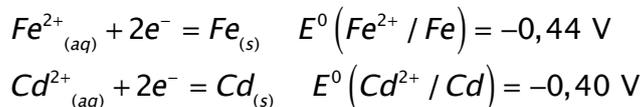
La connaissance des potentiels standards d'électrode permet de calculer la constante d'équilibre des réactions d'oxydoréduction. On considère par exemple la réaction :



où K est la constante d'équilibre que l'on cherche à déterminer. On suppose tout d'abord qu'elle a lieu dans la pile :



constituée des deux couples rédox :



$$E(Fe^{2+} / Fe) = E^0(Fe^{2+} / Fe) + \frac{0,059}{2} \log[Fe^{2+}]$$

$$E(Cd^{2+} / Cd) = E^0(Cd^{2+} / Cd) + \frac{0,059}{2} \log[Cd^{2+}]$$

où l'on suppose que l'on travaille à 25°C. Lorsque la pile produit un courant électrique, la concentration des réactifs ($Cd^{2+}_{(aq)}$) à la cathode diminue, de même que son potentiel, tandis que la concentration des produits augmente à l'anode ($Fe^{2+}_{(aq)}$), ainsi que son potentiel. La f.e.m de la pile diminue jusqu'à devenir nulle. Il n'y a plus alors de transfert d'électrons, les concentrations des espèces dans les demi-piles ne changent plus ; l'équilibre est atteint :

A l'équilibre: $E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = 0$

On peut donc écrire à l'équilibre (les concentrations sont calculées à l'équilibre) :

$$-0,44 \text{ V} + \frac{0,059}{2} \log [Fe^{2+}] = -0,40 \text{ V} + \frac{0,059}{2} \log [Cd^{2+}]$$

$$\frac{0,059}{2} \log [Fe^{2+}] - \frac{0,059}{2} \log [Cd^{2+}] = 0,04 \text{ V}$$

$$\log \frac{[Fe^{2+}]}{[Cd^{2+}]} = \frac{0,04 \times 2}{0,059} = 1,3559 \quad K = \frac{[Fe^{2+}]}{[Cd^{2+}]} = 23$$

On constate que cette réaction s'écrit :

$$\log K = \frac{\text{nombre d'électrons échangés} \times \left(E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} \right)}{0,059}$$

Il s'agit d'une relation très générale mais qu'il ne faut pas retenir par cœur. Pour chaque exercice, il faudra refaire la démarche.

La f.e.m très basse de pile $E^0 = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} = 0,04 \text{ V}$, dans les conditions standards, indique que la réaction ne favorise que très faiblement la formation des produits : cela est confirmé par une valeur peu élevée de la constante d'équilibre. On constate que plus la différence des potentiels rédox standards des deux couples mis en jeu est grande (en valeur absolue), plus la réaction sera totale (dans un sens ou l'autre).

On se fixe souvent comme critère $K > 10^4$ pour que la réaction soit considérée comme totale (quantitative) dans le sens de formation des produits et $K < 10^{-4}$ pour que la réaction soit considérée comme totale dans le sens de formation des réactifs. Pour un nombre d'électrons échangés de un, cela correspond à $E^0 = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} > 0,25 \text{ V}$ dans le sens de formation des produits et à $E^0 = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} < -0,25 \text{ V}$ dans le sens de formation des réactifs. Il ne s'agit que d'un critère pour fixer les idées.

VII - DOMAINE DE PREDOMINANCE

Dans cette partie, on ne s'intéresse qu'à des couples dont l'oxydant et le réducteur sont des espèces en solutions aqueuses, c'est-à-dire des espèces dissoutes.

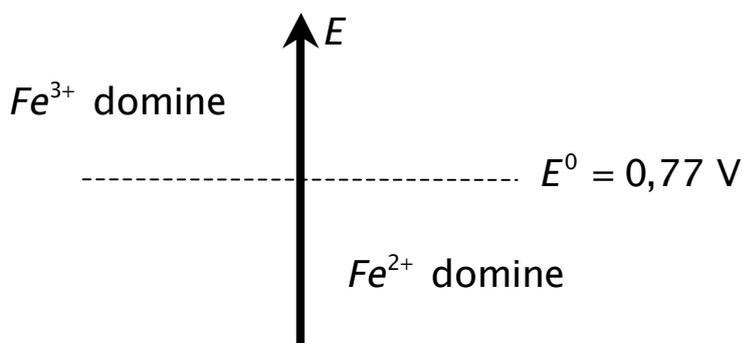
Soit le couple (Fe^{3+} / Fe^{2+}) avec $E^0 = 0,77 \text{ V}$. On a :

$$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- = Fe^{2+}_{(aq)} \quad E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C})$$

Si $E > E^0 = 0,77$ alors $[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$

Si $E < E^0 = 0,77$ alors $[Fe^{3+}] < [Fe^{2+}]$

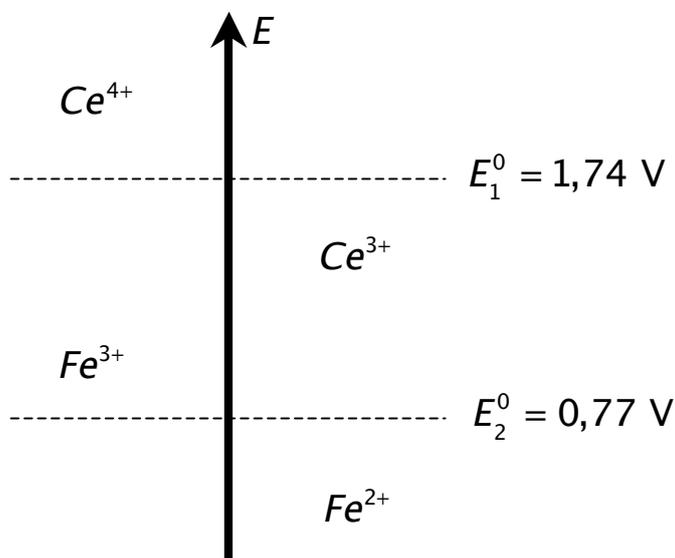
On peut résumer ces résultats sur un **diagramme de prédominance**.



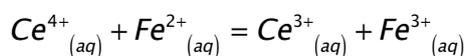
Les diagrammes de prédominance sont une méthode graphique qui permet de prédire le sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction.

On considère les deux couples suivants : (Fe^{3+}/Fe^{2+}) , $E_2^0 = 0,77 \text{ V}$ et (Ce^{4+}/Ce^{3+}) , $E_1^0 = 1,74 \text{ V}$.

On trace le diagramme de prédominance :



On constate que Ce^{4+} et Fe^{2+} ont des **domaines disjoints**, ils vont donc réagir pour former Ce^{3+} et Fe^{3+} qui ont un domaine joint et peuvent donc coexister. On peut aussi dire que l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort :



Comme $\Delta E^0 = 1,74 - 0,77 = 0,97 \text{ V}$, la réaction peut être considérée comme totale dans le sens de formation des produits.

Exercice : Calculer la constante d'équilibre de la réaction précédente à 25°C .
