

Equilibres d'oxydoréduction

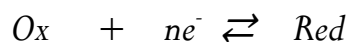
I- Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction d'échange d'électrons.

Oxydant: espèce capable de capter un ou plusieurs électrons.

Réducteur: espèce capable de donner un ou plusieurs électrons.

Un oxydant est réduit et donne un réducteur:

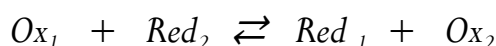


on a donc, un couple redox noté Ox/Red : Cu^{2+}/Cu

Une oxydation est une perte d'électrons.

Une réduction est un gain d'électrons.

Une réaction d'oxydoréduction s'écrit:



I-1-Nombre d'oxydation

Un élément, au sein d'une molécule ou d'un ion, peut se présenter sous différents états d'oxydation selon le nombre et la nature des éléments auxquels il est lié.
 Mn^{7+} , Mn^{2+} .

Le nombre ou degré d'oxydation d'un élément dans un édifice chimique définit son état électronique c-à-d le nombre d'électrons qu'il perd ou gagne lorsqu'il s'engage dans une molécule ou dans un ion.

C'est la charge fictive qu'il porterait si on attribue les électrons des liaisons aux atomes les plus électronégatifs.

Détermination des degrés d'oxydation:

- Un élément à l'état atomique ou l'état de corps simple a un N.O. = 0: $Cu(s)$, H_2 , Cl_2 .
- Un ion simple a un D.O. égal à la valeur algébrique de sa charge : $D.O.(Cl^-) = -I$; $D.O.(Na^+) = +I$

- $D.O.(H) = +I$ si **H** est lié à un atome plus électronégatif, dans le cas où **H** lié à atome moins électronégatif, $D.O.(H) = -I$, c'est le cas des hydrures tels LiH , CaH_2 .
- $D.O.(O) = -II$, sauf dans les peroxydes où $D.O.(O) = -I$.
 $H-O-O-H : D.O.(O) = -I$.
- Pour une molécule, la somme des $D.O.$ est égale à 0:
 $NH_3 : D.O.(N) + 3D.O.(H) = 0, D.O.(N) = -III$.
- Pour un ion complexe, la somme des $D.O.$ est égale à la valeur algébrique de sa charge.
 $OCl^- : D.O.(O) + D.O.(Cl) = -1$.

Dans certains cas la connaissance de la formule développée est nécessaire pour déterminer le vrai degré d'oxydation d'un élément.

Exemple :

$CH_3CH_2OH : C_2H_6O, 2D.O.(C) + 6D.O.(H) + D.O.(O) = 0 \rightarrow D.O.(C) = -II$
 : valeur fausse mais elle pourra être utilisée pour équilibrer une réaction.

En réalité on a:

$C^1H_3C^2H_2OH \quad D.O.(C^1) = -III \text{ et } D.O.(C^2) = -I$

Une oxydation est une augmentation du $D.O.$

Une réduction est une diminution du $D.O.$

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction au cours de laquelle le $D.O.$ d'un ou plusieurs éléments varie.

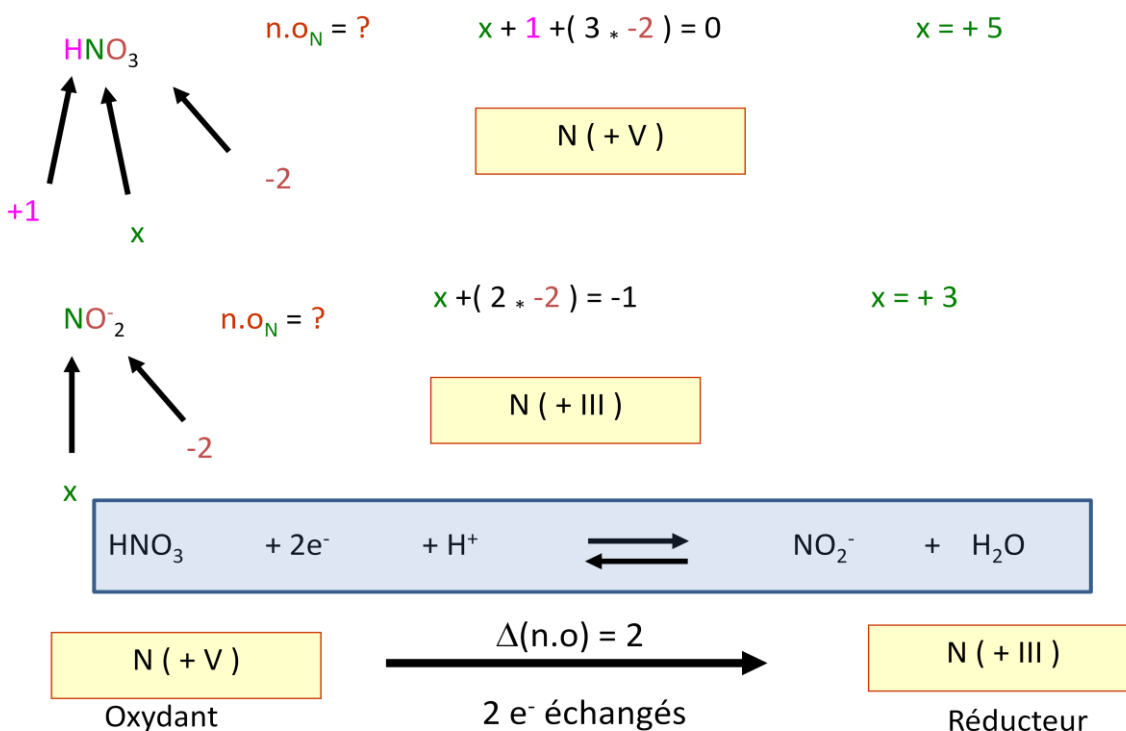
I-2-Equilibrage de réactions d'oxydoréduction

□ Ecriture de la demi-réaction pour chaque couple Ox/Red:

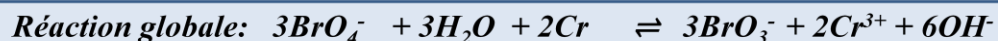
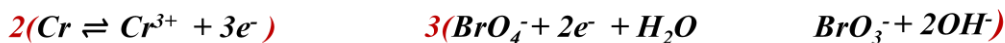
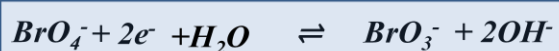
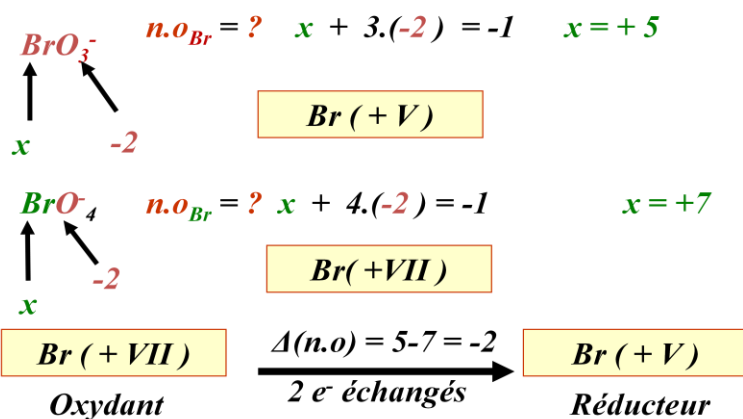
- Identifier l'oxydant et le réducteur: $D.O.(Ox) > D.O.(Red)$.
- Equilibrer l'élément dont $D.O.$ varie.
- Déterminer le nombre d'électrons échangés:
 $(ne^- = a.D.O.(Ox) - b.D.O.(Red))$.
 Avec $a = b$, donné par l'équilibrage de l'élément dans la demi-réaction.
- Equilibrer les charges par addition des ions H_3O^+ ou OH^- (selon le milieu: acide ou basique).

- Equilibrer Les H et les O en ajoutant H_2O .
- Écriture de la réaction globale:
 - Multiplier les deux demi-réactions par des nombres de telle manière à avoir un même nombre d'électrons échangés par les deux couples.
 - Faire la somme des demi-réactions en inversant l'une d'entre elles et faire les simplifications. (Dans la réaction globale, les e^- ne doivent plus apparaître)

Exemple



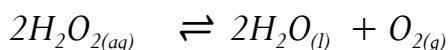
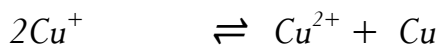
Application . Equilibrage (en milieu basique) $\text{BrO}_4^- / \text{BrO}_3^-$ et $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$



Les réactions globales d'oxydoréduction ont généralement des constantes d'équilibre très élevées et sont donc totales (quantitatives).

I-3-Réaction de dismutation

C'est une réaction au cours de laquelle une même espèce subit à la fois une oxydation et une réduction.



Exercice 1

Donner les couples Ox/Red intervenant dans les réactions ci-dessus et écrire les demi-réactions correspondantes.

II- Potentiel d'électrode

II-1-Demi-pile

C'est l'ensemble d'un couple Ox/Red et un électrolyte en contact avec un conducteur.

Exemple: lame de Cu plongée dans une solution de Cu^{2+}
Couple Cu^{2+}/Cu .

II-2-Electrode

On appelle électrode le conducteur métallique Cu, Pt... Ou l'ensemble constituant la demi-pile.

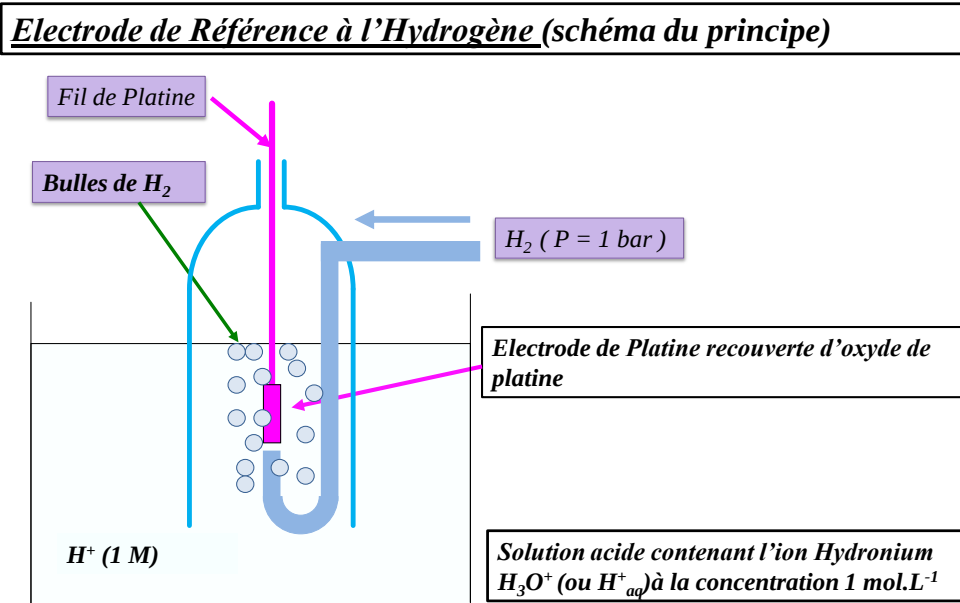
L'électrode où se passe la réduction est appelée cathode (+) L'électrode où se passe l'oxydation est appelée anode (-).

II-3-Potentiel d'électrode

Le potentiel π d'un couple ou potentiel d'électrode est égal à la force électromotrice d'une pile dont l'une des électrodes est l'électrode normale (ou standard ESH) à hydrogène ENH.

L'ENH est utilisée comme électrode de référence : $\pi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$

Si les constituants d'un couple se trouvent dans leur état standard, le potentiel mesuré est le potentiel standard du couple. Il est noté $\pi_{\text{ox/red}}^0$.



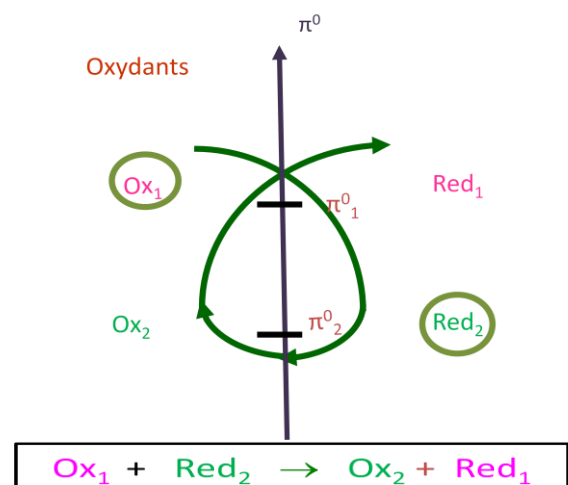
II-4-Prévision du sens de la réaction d'oxydoréduction dans les conditions standard

Les réactions d'oxydoréduction sont des équilibres chimiques. Elles sont caractérisées par une constante d'équilibre K_R . La valeur de K_R permet de connaître le sens privilégié de la réaction. Le sens pour lequel K_R est le plus élevé est le sens spontané de la réaction dans les conditions standard

Dans la pratique, on utilise le Potentiel Standard ou le Potentiel de Référence qui est une autre grandeur caractéristique du couple d'oxydoréduction.

Une substance est d'autant plus oxydante que le potentiel de son couple est élevé.

Une substance est d'autant plus réductrice que le potentiel de son couple est faible.



II-5-Loi de NERNST

Le potentiel pris par une électrode trempant dans une solution dépend du couple étudié mais aussi des activités (concentrations ou pressions pour les gaz) des espèces intervenant dans le couple.

$$\pi = \pi^0 + (R T / n F) \ln Q$$

R = Cte des gaz parfaits = $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

F = Le Faraday = charge d'une mole d' e^- = $N e \approx 96500 \text{ C}$

T = Température exprimée en Kelvins

n = nombre d'électrons mis en jeu par le couple étudié

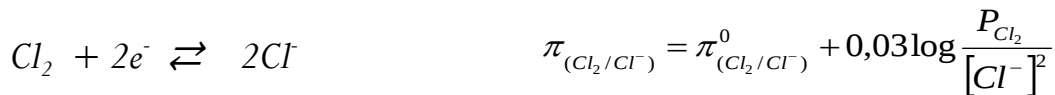
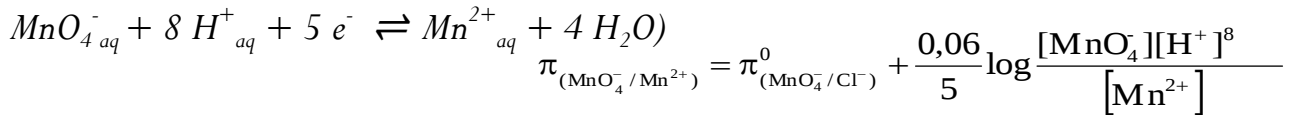
Q = le quotient réactionnel du couple étudié

Soit la demi-réaction : $a \text{ Ox} + p \text{ H}^+ + n e^- \rightleftharpoons b \text{ Red} + q \text{ H}_2\text{O}$

$$\pi = \pi^0 + (R T / n F) \ln [(a_{\text{Ox}})^a [\text{H}^+]^p / (a_{\text{Red}})^b]$$

a : activité ($\approx$ concentration ou pression partielle) et $(RT/F)\ln X = 0.06\log X$, à 25°C .

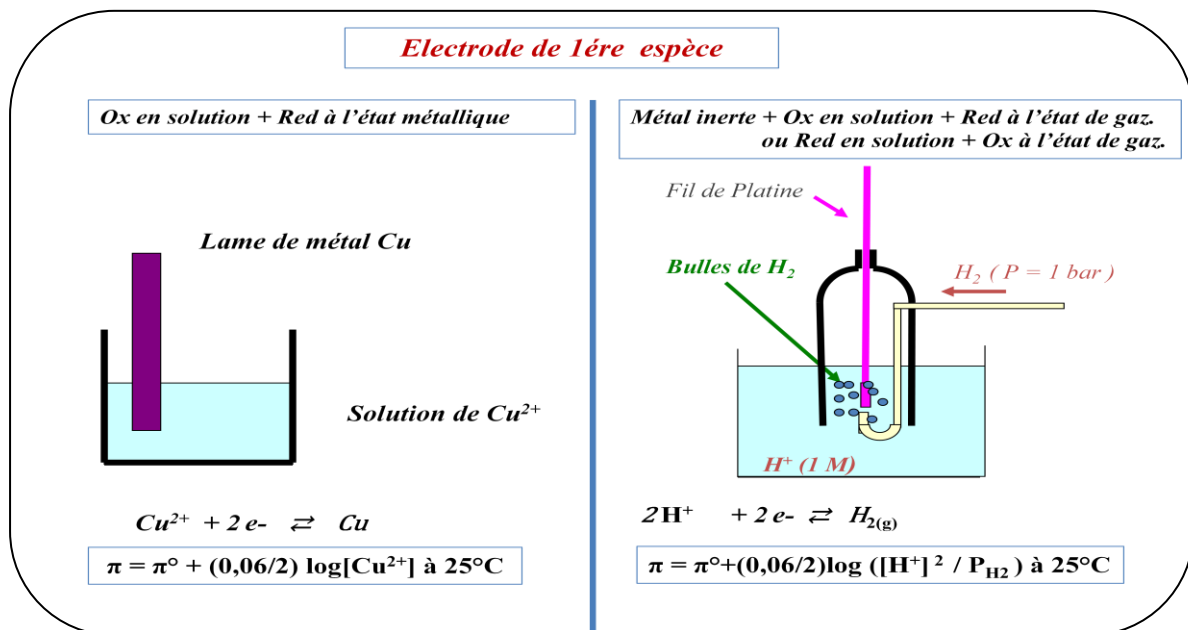
Exemples :



III- Types d'électrodes

On distingue trois types d'électrodes.

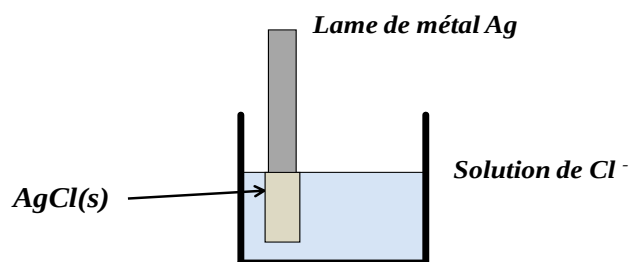
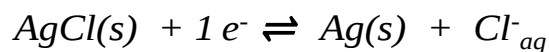
- *Electrode de première espèce: un métal en équilibre avec son ion en solution. Ou un métal inerte (Pt) plongé dans une solution d'Ox(ou Red) où barbote Red (ou Ox) à l'état gazeux.*
- *Electrode de seconde espèce: un métal en équilibre avec un de ses composés peu solubles. Exemple : l'électrode au calomel saturée ou ECS.*
- *Electrode de troisième espèce: un fil métallique inattaquable (inerte) plongeant dans une solution de l'Ox et du Red à l'état d'ions.*



Electrode de 2^{ème} espèce

Une électrode métallique en contact avec un sel peu soluble de ce métal et d'un ion commun en solution.

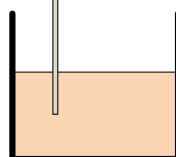
AgCl / Ag



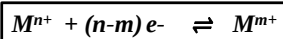
25

Electrode de 3^{ème} espèce: l'Oxydant et le réducteur sont en solution + métal inerte (pt)

Fil de Platine



Solution de M^{n+} et M^{m+}



$$\pi = \pi^0 + (0,06/(n-m)) \log([M^{n+}] / [M^{m+}])$$



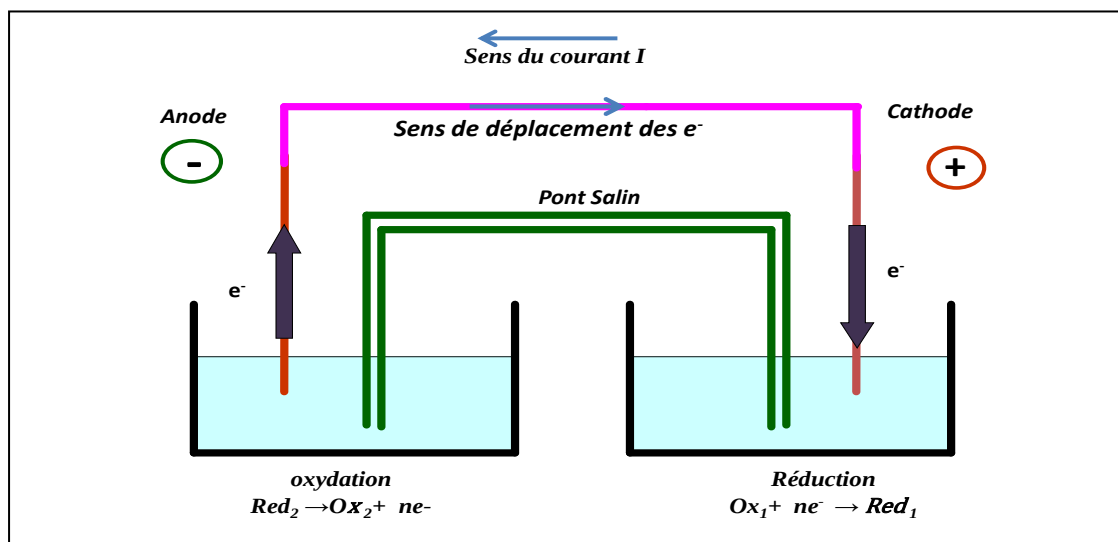
26

IV-Pile ou cellule galvanique

C'est l'ensemble de deux demi-piles reliées par une jonction électrolytique.

Lorsqu'on relie les deux électrodes, on constate qu'il y a passage d'un courant électrique et l'existence d'une différence de potentiel dont les intensités diminuent au cours du temps.

Cette différence de potentielle est la force électromotrice de la pile (f.e.m.) notée E .



29

Le pont salin ou pont électrolytique est généralement constitué d'un gel contenant un sel ionique appelé électrolyte (souvent KNO_3 ou KCl).

Le pont salin permet la circulation des ions et de ce fait le passage du courant dans les solutions.

- Il permet aussi de fermer le circuit électrique.
- Il permet de maintenir l'électroneutralité des différentes solutions électrolytiques.

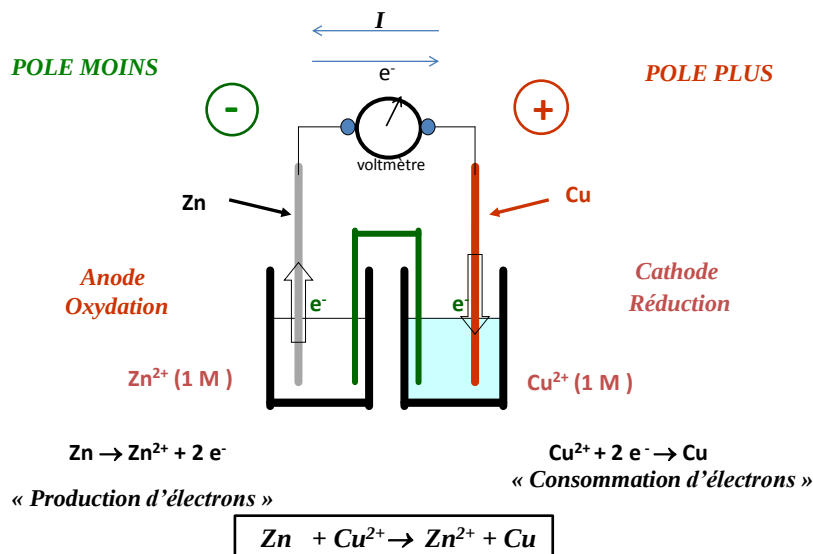
Force électromotrice de la pile E

$$E = \pi_c - \pi_a$$

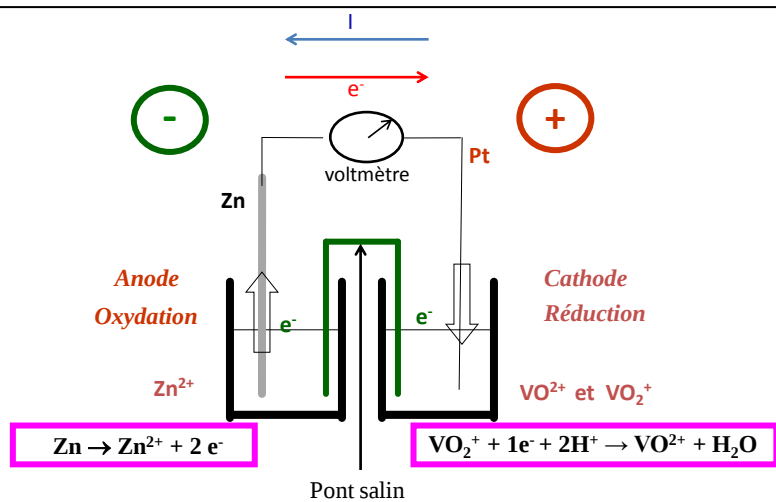
π_c est le potentiel de l'électrode où se passe la réduction: cathode (+)

π_a est le potentiel de l'électrode où se passe l'oxydation: anode (-).

On réalise la pile entre les couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn on a : $\pi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34\text{V}$; $\pi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = - 0,76\text{V}$



31



La réaction globale est donc: $2 \text{VO}_2^{+} + \text{Zn} + 4 \text{H}^{+} \rightarrow 2 \text{VO}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $\Rightarrow \pi(\text{VO}_2^{+} / \text{VO}^{2+}) > \pi(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$

32

IV-Sens de réaction d'oxydoréduction et détermination de constante d'équilibre

Soit la réaction: $\nu_1 \text{Ox}_1 + \nu_2 \text{Red}_2 \rightarrow \nu_3 \text{Red}_1 + \nu_4 \text{Ox}_2$

Enthalpie libre : $G = H - TS = U + PV - TS,$

$$\rightarrow dG = \delta W_{\text{méc}} + \delta W_{\text{élect}} + \delta Q + PdV + VdP - TdS - SdT,$$

$W_{\text{élect}}$: travail électrique. $W_{\text{méc}}$: travail mécanique

Transformation réversible à T et P constantes: $dG = \delta W_{\text{éle}},$

soit $\Delta G = W_{\text{élect}}$ ($W_{\text{éle}} = - \text{charge} \cdot \text{différence de potentiel}$)

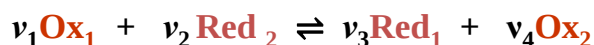
$$\Delta G = -nFE \quad \text{et} \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

$F = N.e$: |charge d'une mole d'électrons| : le Faraday

34

A l'équilibre, $\Delta G = 0 \rightarrow E = 0 \rightarrow \pi_1 = \pi_2$: la pile est épuisée ou ne fonctionne plus.

On a établissement de l'équilibre:



On a donc : $0 = E^\circ - (RT/nF) \ln K$; K : cte d'équilibre

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right) = 10^{\frac{nE^\circ}{0,06}}$$

35

Dans le cas d'une demi-réaction: $v_i \text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons v_j \text{red}$

On a: $\Delta G = W_{\text{éle}}$ $\Delta_r G = -nF\pi_{\text{ox/red}}$

Dans les conditions standard: $\Delta_r G^\circ = -nF\pi_{\text{ox/red}}^\circ$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{red}}^{v_i}}{a_{\text{ox}}^{v_j}}$$

$$-nF\pi = -nF\pi^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{red}}^{v_i}}{a_{\text{ox}}^{v_j}}$$

$$\pi = \pi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}^{v_j}}{a_{\text{red}}^{v_i}}$$

Equation de Nernst

36

V-Notation coventionnelle d'une pile

Par convention, la cathode est placée à droite et l'anode à gauche et les électrons circulent de gauche à droite.

La pile est représentée par :

$\text{Red}_1 / \text{Ox}_1 // \text{Ox}_2 / \text{Red}_2$ - $\text{anode } M / M^{n+} // M'^{m+} / M' \text{ cathode}$ +
ou $M / M^{n+} // M'^{m+} / M'$

Exemples : $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$

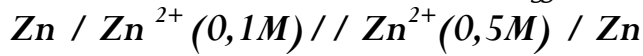
$\text{Pt} / \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+} // \text{Hg}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+} / \text{Pt}$

$\text{Fe}_{(s)} / \text{FeSO}_{4\text{aq}} // \text{CH}_3\text{COOH}_{\text{aq}} / \text{H}_{2(g)} / \text{Pt}$

ou $\text{Fe}_{(s)} / \text{Fe}^{2+}_{\text{aq}} // \text{H}^+_{\text{aq}} / \text{H}_{2(g)} / \text{Pt}$

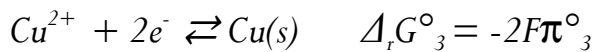
VI- Pile de concentration

C'est une pile constituée de deux électrodes constituées du même couple OX/Red avec des quantités de matière ou concentrations différentes dans les deux compartiments.



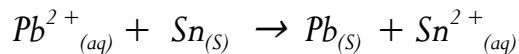
VII- Détermination indirecte de potentiel standard

La variation de l'enthalpie libre standard d'une demi-réaction écrite dans le sens de la réduction ($\text{Ox}^+ + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$) est : $\Delta_r G^\circ = -nF\pi_{\text{ox/red}}^\circ$.



Application (extrait Contrôle 2009/2010)

On considère la réaction d'oxydoréduction suivante :



1-a- Préciser les couples en présence

b- Donner la notation conventionnelle de la pile siège de cette réaction.

2-On réalise la pile considérée à partir de deux compartiments contenant initialement 10^{-2} mol/L de cation.

a- Donner le schéma de la pile en précisant les polarités, le sens de circulation des électrons et du courant.

b- Calculer la f.e.m. de la pile.

3- Calculer la constante d'équilibre K de la réaction lorsque la pile ne débite plus.

4- Calculer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre.

Données:

$$T = 298\text{K}; \quad \pi^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,140\text{V}; \quad \pi^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126\text{V}; \quad (RT/F)\ln X = 0.06\log X.$$

VIII- Détermination de constantes d'équilibre

VIII-1-Constante de formation d'un complexe

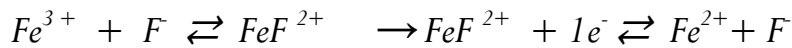
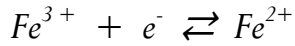
Exemple

Compartiment A : lame de platine plongée dans une solution contenant des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} de concentrations respectives $0,05\text{M}$ et $0,1\text{M}$.

Compartiment B : lame de thallium métallique Tl plongée dans une solution de Tl^+ de concentration 0,2M.

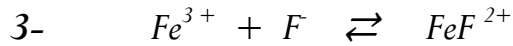
On relie les deux électrodes A et B et on ajoute au compartiment A des ions F^- de concentration 0,5M qui réagissent avec les ions Fe^{3+} pour donner le complexe FeF^{2+} . La f.e.m. de la pile est de 0,86V.

A $T = 298K$; $\pi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ = 0,77V$; $\pi_{Tl^+/Tl}^\circ = -0,34V$;



$$\pi_A = \pi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ + 0,06 \log([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]) \quad \text{et} \quad K_f = [FeF^{2+}] / [Fe^{3+}][F^-]$$

$$\pi_A = \pi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ - 0,06 \log K_f + 0,06 \log [FeF^{2+}] / [Fe^{2+}][F^-].$$



$$t=0 \quad 0,1 \quad 0,5 \quad 0$$

$$t_{\text{éq}} \quad 0,1-x \quad 0,5-x \quad x$$

La réaction est quasi-totale : $0,1-x = 0 \rightarrow x = 0,1 \text{ mol/L}$

$[FeF^{2+}] = 0,1M$ et $[F^-] = 0,4 \text{ mol/L}$

$$E = \pi_{\text{cath}} - \pi_{\text{anode}} = \pi_A - \pi_B = 0,86V$$

$$\pi_B = \pi_{Tl^+/Tl}^\circ + 0,06 \log [Tl^+] = -0,382V$$

$$\text{et } \pi_A = \pi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ - 0,06 \log K_f + 0,06 \log [FeF^{2+}] / [Fe^{2+}][F^-].$$

Et $[Fe^{3+}] = [FeF^{2+}] / [F^-] K_f = 6.79.10^{-7}M \rightarrow K_f = 3,68.10^5$ est très faible, donc la réaction est quasi-totale.

VIII-2-Détermination de produit de solubilité K_s

Exemple)

On considère, à 25°C, une pile de concentration formée de :

Compartiment 1 : un fil d'argent plongeant dans une solution de $AgNO_3$ ($10^{-5}M$).

Compartiment 2 : un fil d'argent plongeant dans une solution de $AgNO_3$ ($10^{-2}M$).

Dans le compartiment 1 de la pile de départ, on ajoute une solution de chlorure de sodium de façon à ce que $[Cl^-] = 10^{-3}M$.

Le compartiment 2 joue le rôle de la cathode et compartiment 1 joue le rôle de l'anode, et la f.e.m. est égale à 0,30V.

A 298K, $\pi_{Ag^+/Ag}^\circ = 0.8V$.

Compartiment 2: $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ $\pi_2 = \pi_{Ag^+/Ag}^\circ + 0,06\log[Ag^+]_2 = 0,68V$.

Compartiment 1 : $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ et $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl \rightarrow AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$

Soient π'_1 le nouveau potentiel relatif au comp. 1 et $[Ag^+]'_1$ la nouvelle concentration dans le comp. 1,

$$\pi'_1 = \pi_{Ag^+/Ag}^\circ + 0,06\log[Ag^+]'_1 = \pi_{AgCl/Ag}^\circ + 0,06\log(1/[Cl^-]_1)$$

On en déduit :

$\pi_{AgCl/Ag}^\circ = \pi_{Ag^+/Ag}^\circ + 0,06\log(K_s(AgCl))$: c'est le potentiel standard apparent.

$$K_{s(AgCl)} = [Ag^+]'_1 [Cl^-]_1,$$

$$\text{Donc: } \pi'_1 = \pi_{Ag^+/Ag}^\circ + 0,06\log K_{s(AgCl)} / [Cl^-]$$

La polarité de la pile est inchangée donc,

$$E' = \pi_2 - \pi'_1 = \pi_2 - [\pi_{Ag^+/Ag}^\circ + 0,06\log K_{s(AgCl)} - 0,06\log[Cl^-]].$$

$$D'où : \log K_{s(AgCl)} = [\pi_2 - E' - \pi_{Ag^+/Ag}^\circ + 0,06\log[Cl^-]] / 0,06$$

$$\rightarrow K_{s(AgCl)} = 10^{-10}.$$