

Chapitre 4

Équilibres d'oxydoréduction

<http://ligodin.free.fr>
ligodin@free.fr

◆ Document 1 : Réactions d'oxydoréduction

1) Couple oxydant-réducteur

■ Un réducteur est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de céder un ou plusieurs e^- .

Exemple : $\text{Fe (s)} = \text{Fe}^{2+} \text{ (aq)} + 2e^-$ (transformation du fer métallique en ions Fe^{2+})

■ Un oxydant est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de capter un ou plusieurs e^- .

Exemple : $\text{Ag}^+ \text{ (aq)} + e^- = \text{Ag (s)}$ (transformation des ions Ag^+ en argent métallique)

■ À tout oxydant **Ox** correspond un réducteur **Red** selon le schéma formel :



L'oxydant et le réducteur ainsi reliés sont dits **conjugués** : ils forment un **couple rédox**, noté **Ox/Red**

2) Mise en évidence des réactions d'oxydoréduction

2) Visualiser la vidéo suivante :

<https://www.youtube.com/watch?v=C4MUGlXzREY>

Décrire l'expérience :

3) Visualiser la vidéo suivante :

<https://www.youtube.com/watch?v=CqGAxos2RKw>

3) Mise en équation et terminologie

1) Dans le cas de la première expérience :

■ Le cuivre perd au cours de la réaction deux électrons. Cette réaction se nomme **oxydation**. Le cuivre est appelé **réducteur**, car c'est lui qui donne des électrons. Écrire la 1/2-équation électronique correspondante :

■ L'argent (sous forme d'ion) capte un électron libéré par le cuivre. L'argent est appelé **oxydant**. Cette réaction se nomme **réduction**. Écrire la 1/2-équation électronique correspondante :

■ Deux électrons sont libérés par le cuivre, or l'ion argent ne peut en capter qu'un seul. Pour équilibrer cette réaction, il faut qu'un atome de cuivre réagisse avec deux ions argent.

Écrire l'équation bilan en additionnant membre à membre de part et d'autre de la flèche de réaction :

■ Durant ces étapes nous avons volontairement négligé les ions NO_3^- . Réintégrer-les, dans les proportions définies par la pondération dans les deux membres :

Écrire ensuite l'équation sous forme moléculaire et non plus ionique :

2) Dans le cas de la seconde expérience :

■ Écrire les deux demi-équations électroniques correspondantes :

■ Écrire ensuite l'équation sous forme ionique, puis moléculaire :

◆ Document : 2 Nombres d'oxydation

◆ 1) Définition

Le nombre d'oxydation est une charge fictive attribuée à un élément.

L'état d'oxydation positif ou négatif correspond au nombre d'électrons perdus ou captés ou partiellement perdus ou captés par un élément par-rapport à son état fondamental (tel qu'il se trouve dans le tableau périodique).

■ Le **n.o** ou **degré d'oxydation** permet de déterminer l'état d'oxydation d'un élément, c'est un **nombre entier algébrique**, noté en chiffres romains.

◆ 2) Détermination du n.o et propriétés

■ d'un élément :

ex. : O, H, Br, Cl, Na, ...

Le nombre d'oxydation d'un élément est toujours nul.

■ d'un élément dans une molécule constituée d'atomes identiques

ex. : O_2 , H_2 , Br_2 , O_3 , P_4 , S_8 , ...

Chaque atome de ces molécules a un nombre d'oxydation nul.

■ d'un élément dans une molécule quelconque

Dans une molécule, la somme des nombres d'oxydation de tous les éléments est nulle.

ex. : $NaCl$: $n.o(Na) = +I$ et $n.o(Cl) = -I$;

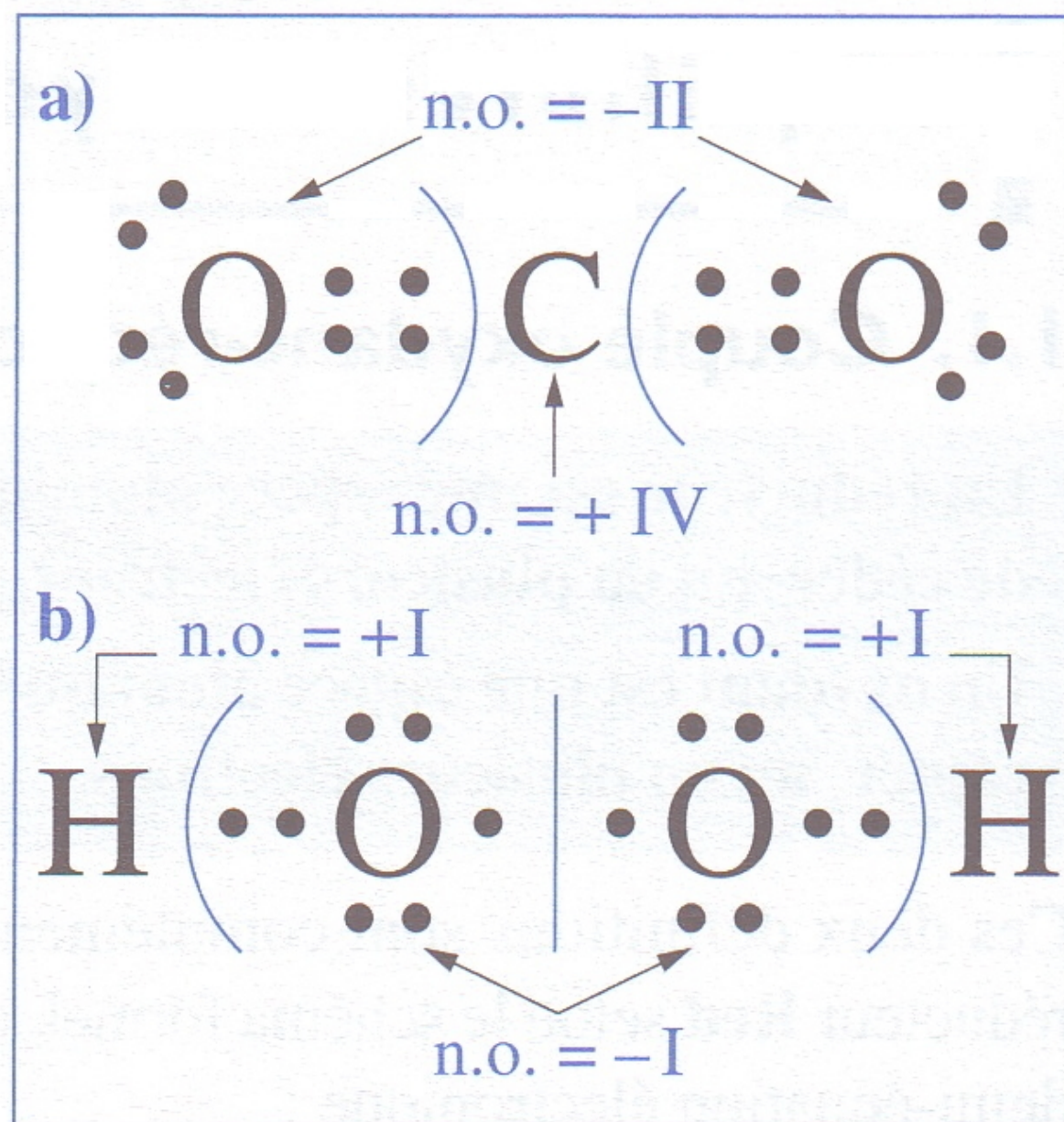
H_2O : $n.o(H) = +I$ et $n.o(O) = -II$;

Mg_3N_2 : $n.o(Mg) = +II$ et $n.o(N) = -III$.

Règle : quand 2 éléments sont unis par une liaison covalente, les e^- de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif. Le n.o de chaque élément est alors égal au nombre de charge fictif qui lui est ainsi attribué.

■ Dans la plupart des composés oxygénés, l'oxygène, est lié à des atomes moins électronégatifs que lui donc : $n.o(O) = -II$.

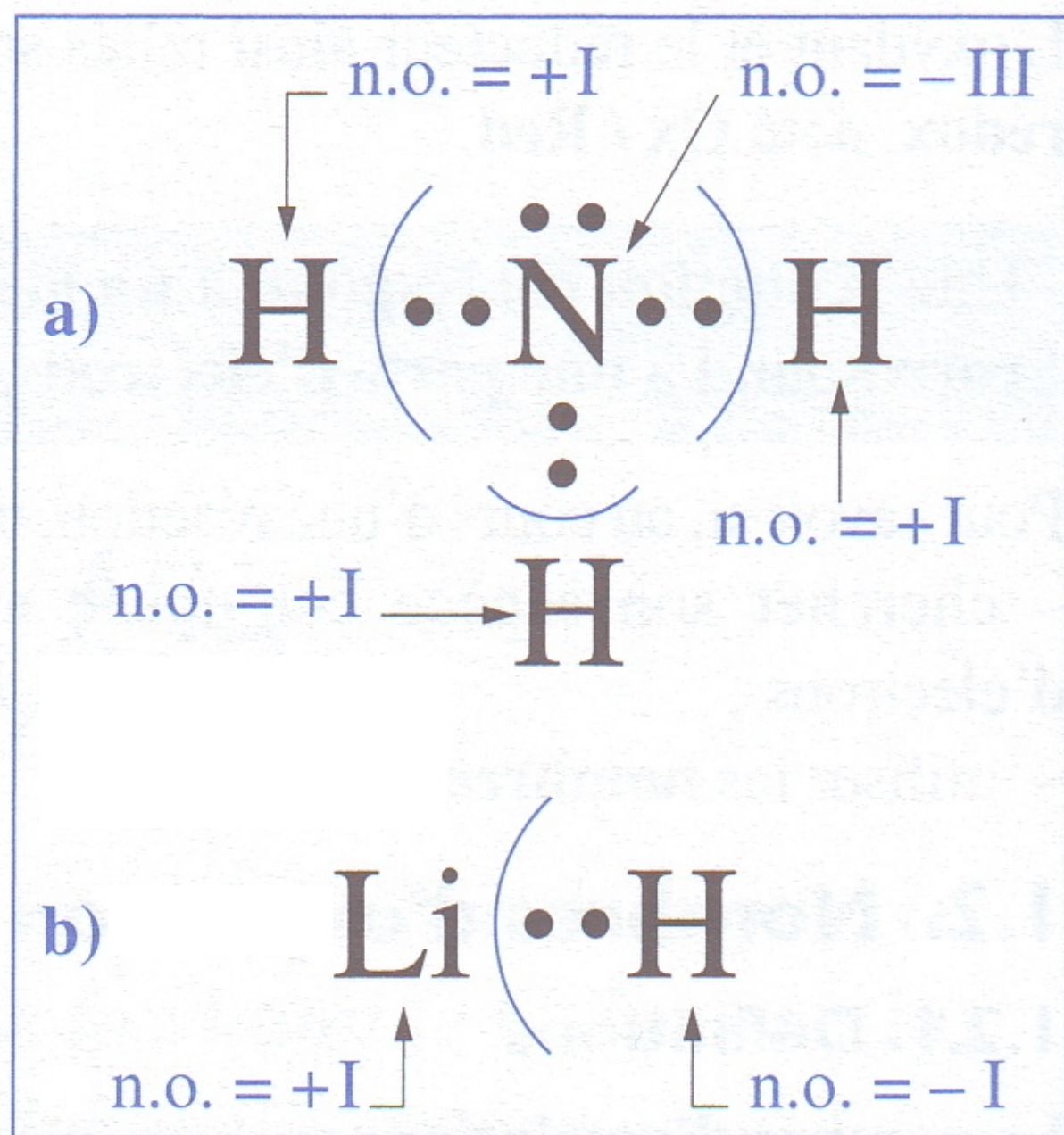
Sauf, dans H_2O_2 comme dans tous les peroxydes, $n.o(O) = -I$, et F_2O .



Nombre d'oxydation de l'oxygène dans le dioxyde de carbone (a), dans le peroxyde d'hydrogène (b).

■ Dans la plupart des composés hydrogénés, l'hydrogène, est lié à des atomes plus électronégatifs que lui donc : $n.o(H) = +I$.

Sauf, dans les hydrures métalliques (LiH , NaH), H est lié à des éléments moins électronégatifs que lui, alors $n.o(H) = -I$.



Nombre d'oxydation de l'hydrogène dans l'ammoniac (a), l'hydruire de lithium (b).

Règle : dans un édifice polyatomique, la conservation de la charge impose que la somme algébrique des nombres d'oxydation multipliés par le nombre des atomes de l'élément présent dans la formule de l'édifice soit égale à la charge globale de l'édifice.

Exemple : dans $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:

$$2n.o(\text{C}) + 4n.o(\text{O}) = -2 \Rightarrow n.o(\text{C}) = \text{III}$$

Un élément peut prendre de très nombreuses valeurs du n.o.

↑ n.o.(N)	
V	$\text{N}_2\text{O}_5, \text{HNO}_3, \text{NO}_3^-$
IV	$\text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}_4$
III	$\text{N}_2\text{O}_3, \text{HNO}_2, \text{NO}_2^-$
II	NO
I	N_2O
0	N_2
-I	NH_2OH
-II	NH_2NH_2
-III	$\text{NH}_3, \text{NH}_4^+$

*Nombre d'oxydation de l'azote
dans divers dérivés azotés.*

Les nombres d'oxydation positifs

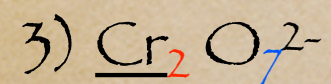
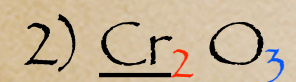
+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
	Baryum					
	Zinc					
Sodium	Calcium					
Potassium	Magnésium	Fer				
Argent	Manganèse	Aluminium	Manganèse	Azote		
Mercure	Cuivre	Chrome	Soufre	Phosphore		
Cuivre	Fer	Azote	Carbone	Chlore	Soufre	Chlore
Hydrogène	Plomb	Phosphore	Silicium	Iode		Iode
Chlore	Mercure	Chlore				
Iode	Cobalt					
	Nickel					

Les éléments en bleu présentent plusieurs nombres d'oxydation.

Les nombres d'oxydation négatifs

-1	-2	-3	-4
Fluor			
Chlore	Soufre	Azote	
Brome	Oxygène	Phosphore	Carbone
Iode			

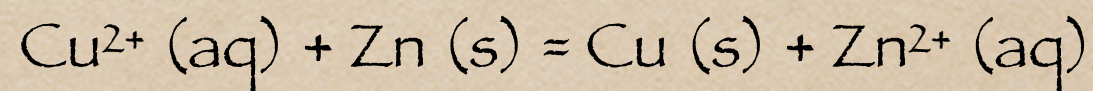
■ Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément souligné dans les molécules, ci-dessous :



◆ Document 3 : Réactions rédox par transfert direct d'électrons

◆ 1) Oxydation du zinc par les ions cuivre (II)

■ On a vu dans le document 1, la réaction d'oxydoréduction suivante :



réaction écrite à partir de la somme judicieusement pondérée des 2 1/2-équations électroniques des couples rédox mis en présence.

◆ 2) Généralisation

■ Soit un système constitué des couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 , écrire les 1/2 équations électroniques correspondantes ainsi que l'équation rédox

◆ 3) Établissement des 1/2 équations rédox

■ Exemple du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

1 - Écrire l'oxydant à gauche et le réducteur à droite du symbole $=$:

2 - Assurer la conservation des éléments autres que H et O :

3 - Assurer la conservation de l'élément O avec des molécules d'eau :

4 - Assurer la conservation de l'élément H avec des protons hydratés :

5 - Assurer la conservation de la charge avec les e^- :

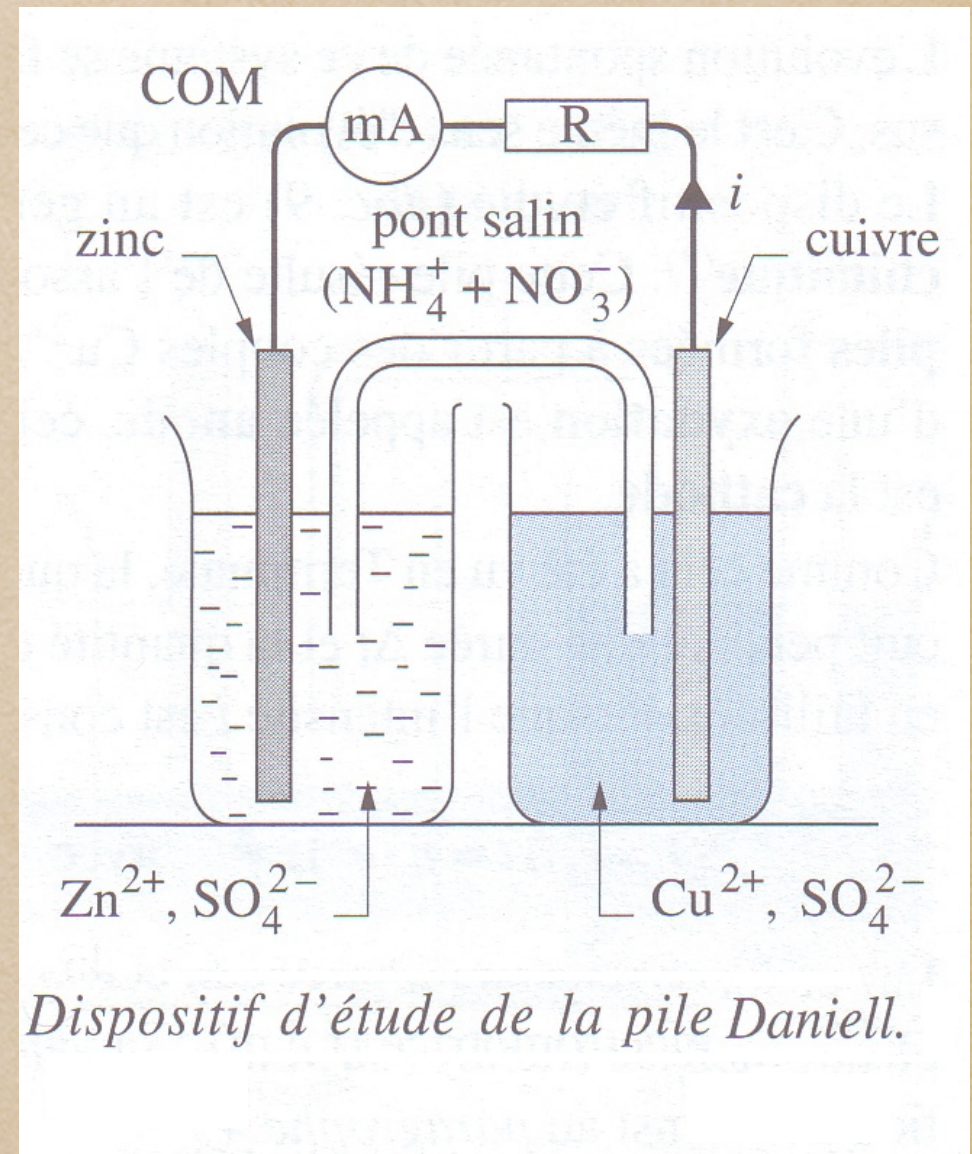
■ En conclusion, écrire, par exemple, l'oxydation des ions iodure I^- par les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$, en milieu acide :

◆ Document 4 : Piles électrochimiques

◆ 1) Étude exp. d'une pile : la pile Daniell

■ On observe qu'un courant circule de la plaque de Cuivre vers celle de zinc.

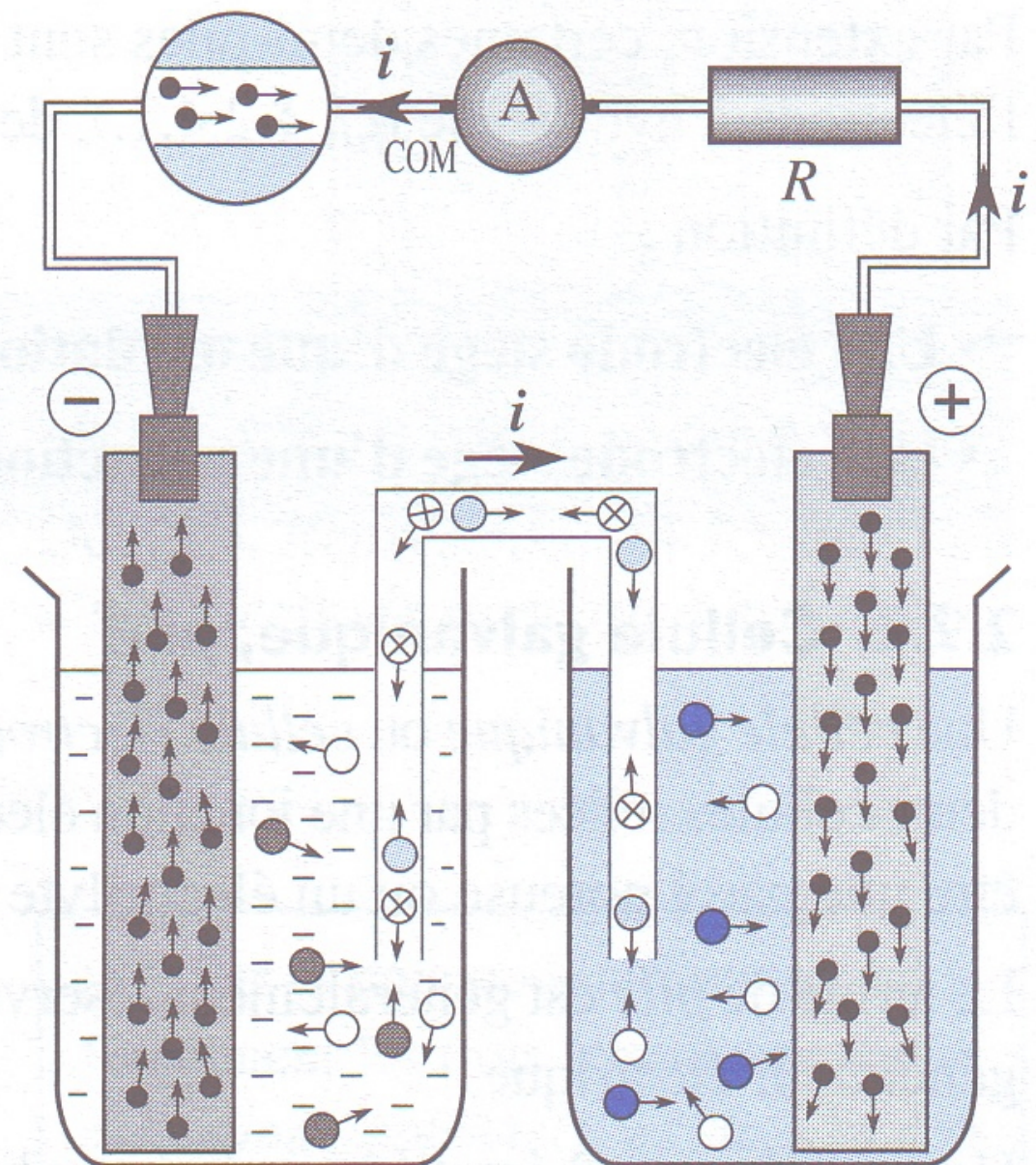
Au bout d'un temps suffisamment long, on constate un dépôt de cuivre sur la plaque de cuivre alors que l'épaisseur de la plaque de zinc à ↓.



Q- Interprétation :

D'où proviennent les e^- ?

Qu'advient-il des e^- qui arrivent sur la plaque de Cu ?



● électron ● Zn^{2+} ○ NH_4^+
● Cu^{2+} ○ SO_4^{2-} ⊗ NO_3^-

*Nature et circulation des
différents porteurs de charges.*

Faire le bilan de fonctionnement de la pile :

Le dispositif étudié est un générateur électrique appelé **pile électrochimique**. Elle résulte de l'association par un pont salin des **2 1/2-piles** formées à partir des couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn .

Indiquer où a lieu l'oxydation et la réduction ainsi que le nom des électrodes où ont lieu ces réactions :

Rappeler l'expression de la quantité d'électricité Q qui a parcouru le circuit pendant une durée Δt :

◆ 2) Définition et conventions

◆ - a - 1/2 pile et électrode

Une 1/2 pile est l'ensemble constitué par les 2 espèces Ox et Red d'un couple rédox et un électrolyte en contact avec un conducteur.

Exemple :

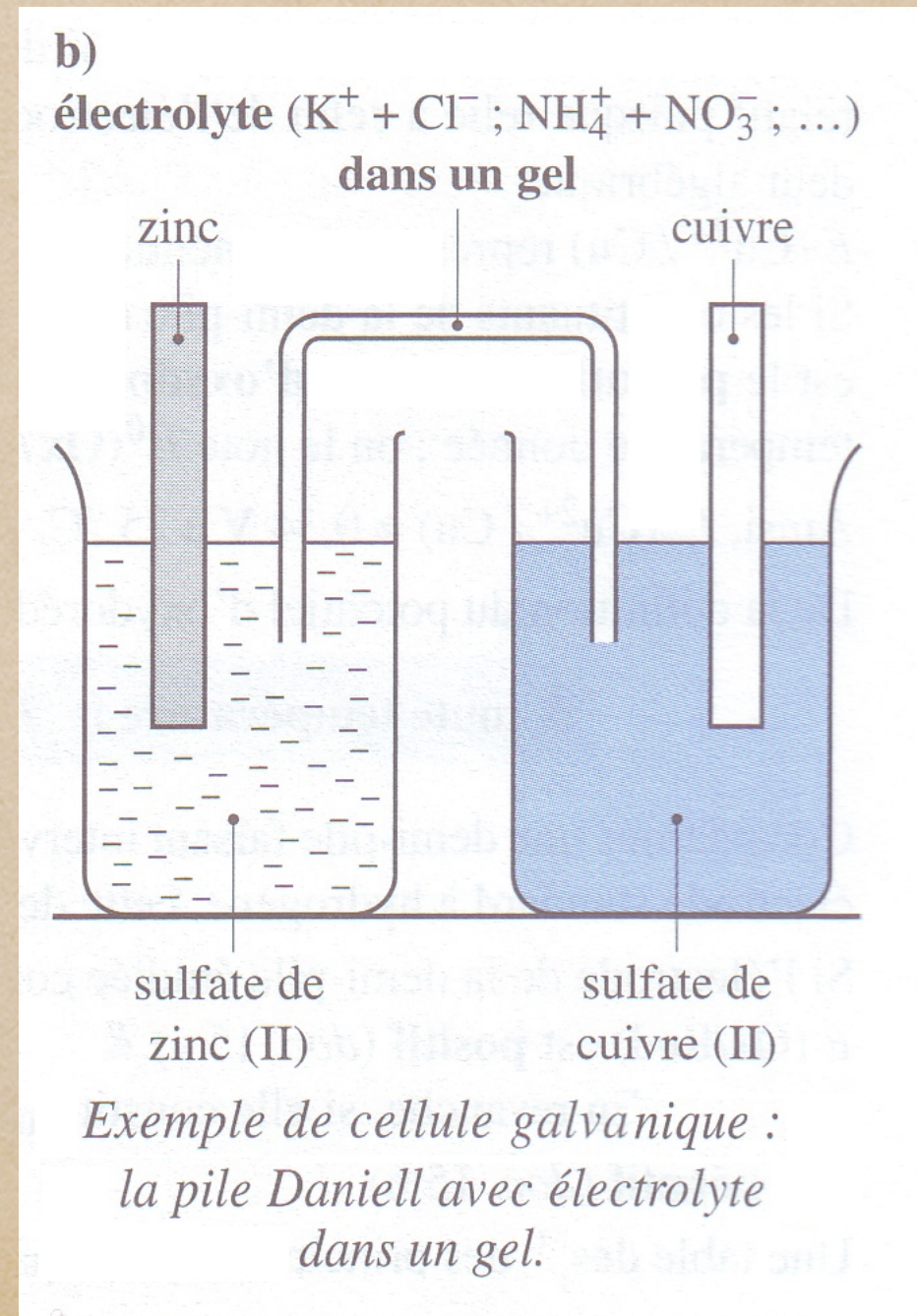
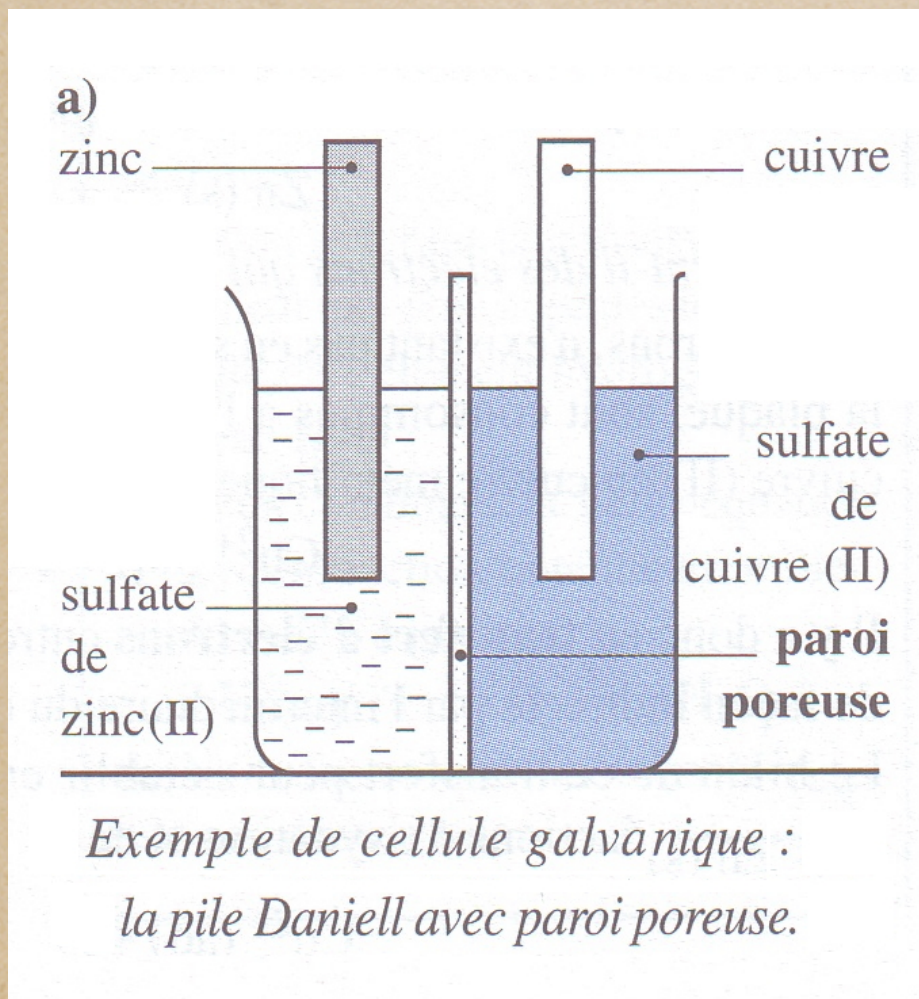
lame d'argent plongé dans une solution de nitrate d'argent (couple Ag^+/Ag)

On appelle **électrode**, le conducteur assurant la jonction avec le circuit extérieur.

Par exemple, certaines 1/2 piles sont aussi appelées électrodes (électrode à hydrogène, électrode au calomel).

◆ - b - Cellule galvanique ou pile

Une cellule galvanique ou cellule électrochimique est l'ensemble constitué par 2 1/2 cellules reliées par une jonction électrolytique. Cette jonction peut être une paroi poreuse ou un électrolyte fixé dans un gel.



◆ Document 5 : fém d'une cellule galvanique

Par définition :

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

1) Avec quel type d'appareil est mesurée la fém E ? Quel peut être le signe de E ?
Pourquoi est-il indiqué en indice que $i = 0$?

2) Y a-t-il un sens de branchement de l'appareil aux bornes de la pile ?

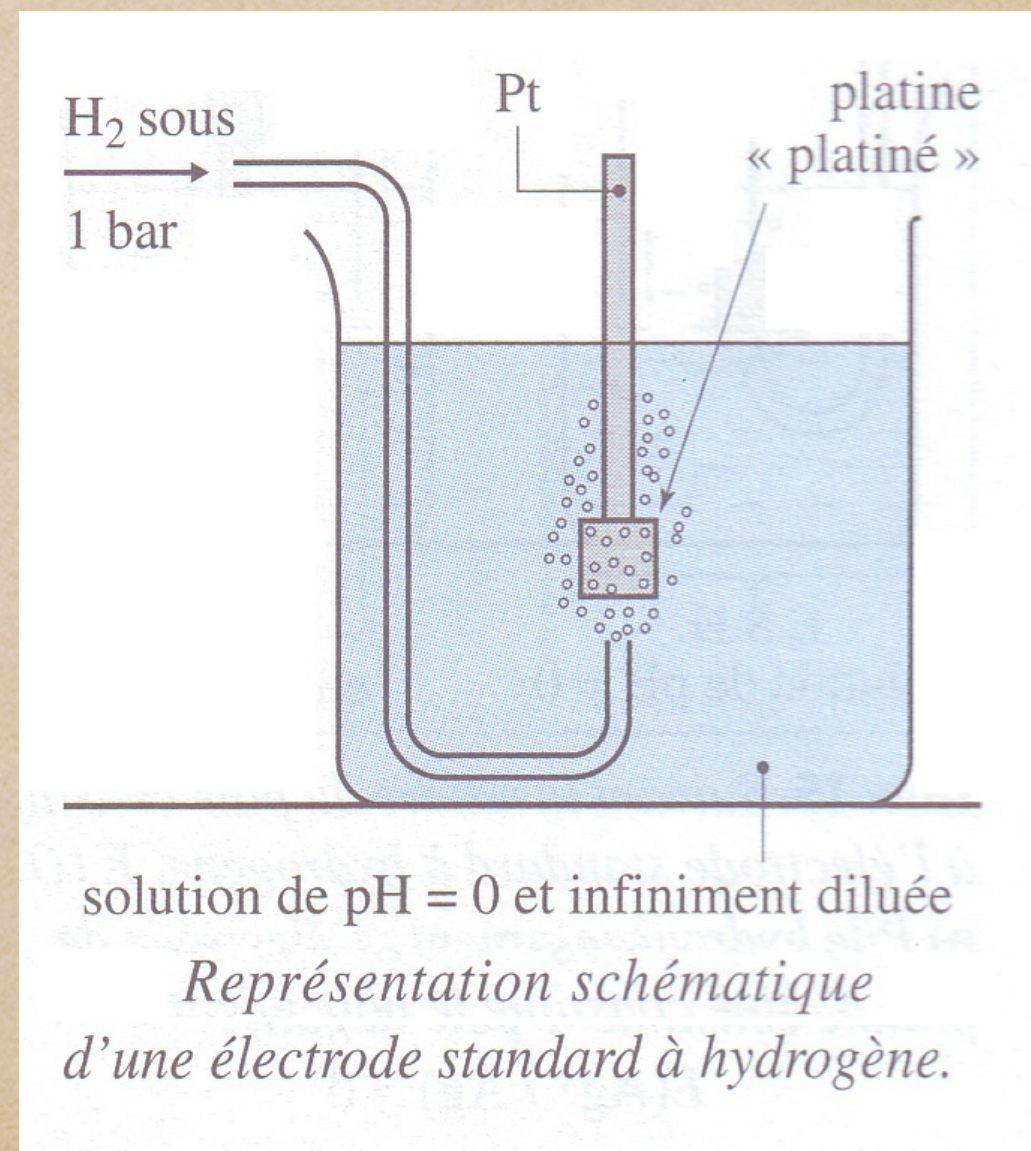
◆ Document 6 : Potentiel d'électrode ou potentiel rédox

◆ 1) E.S.H

Avez-vous déjà utilisé, en Tp, une telle électrode ? Si non, pourquoi ?

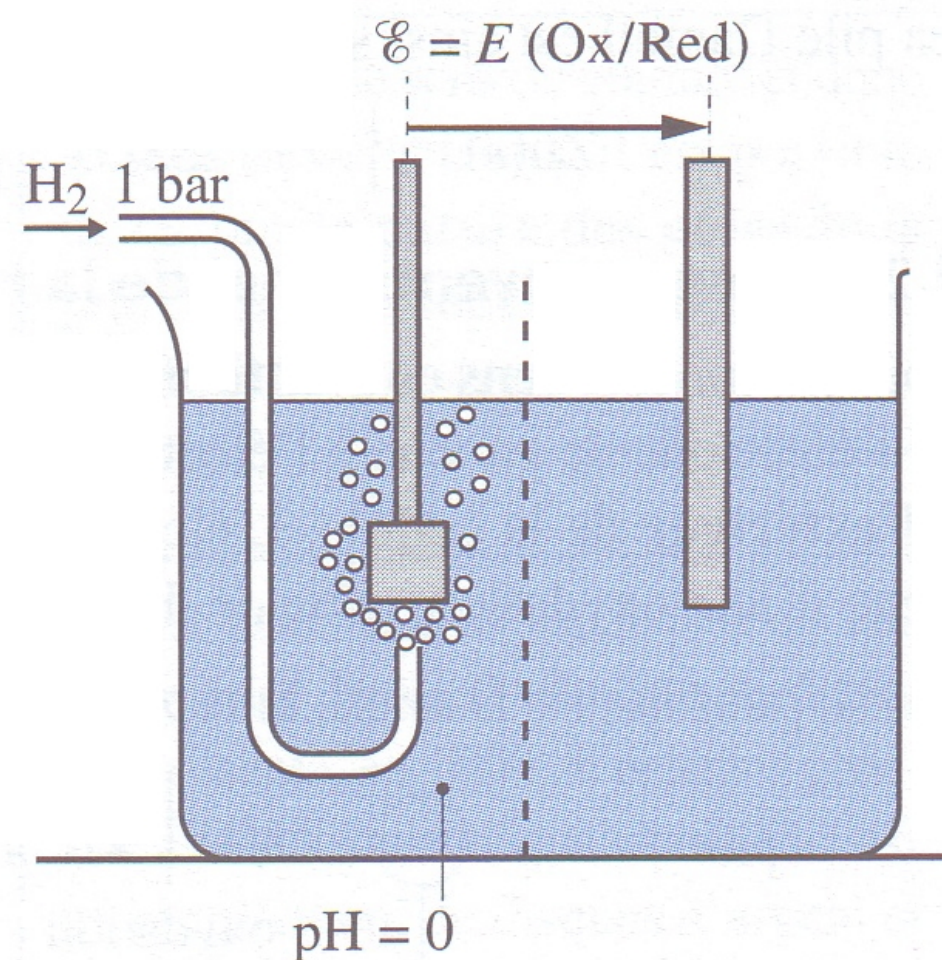
Seules les ddp sont mesurables. Le potentiel d'une électrode ne peut être mesuré que par rapport à celui d'une électrode de réf.

L'électrode de réf. est l'électrode standard à hydrogène qui met en jeu le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})$.



◆ 2) Définition du potentiel rédox

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple rédox, aussi appelé potentiel d'électrode ou potentiel rédox, est égal à la fém d'une cellule électrochimique dans laquelle l'électrode de gauche est l'E.S.H ; la 1/2 pile considérée est donc à droite dans le diagramme représentatif de la cellule.



demi-cellule
de référence
écrite « à gauche » :
électrode standard
à hydrogène

demi-cellule
réalisée avec
le couple
à étudier
écrite « à droite »

*Définition du potentiel d'électrode
ou potentiel d'oxydoréduction.*

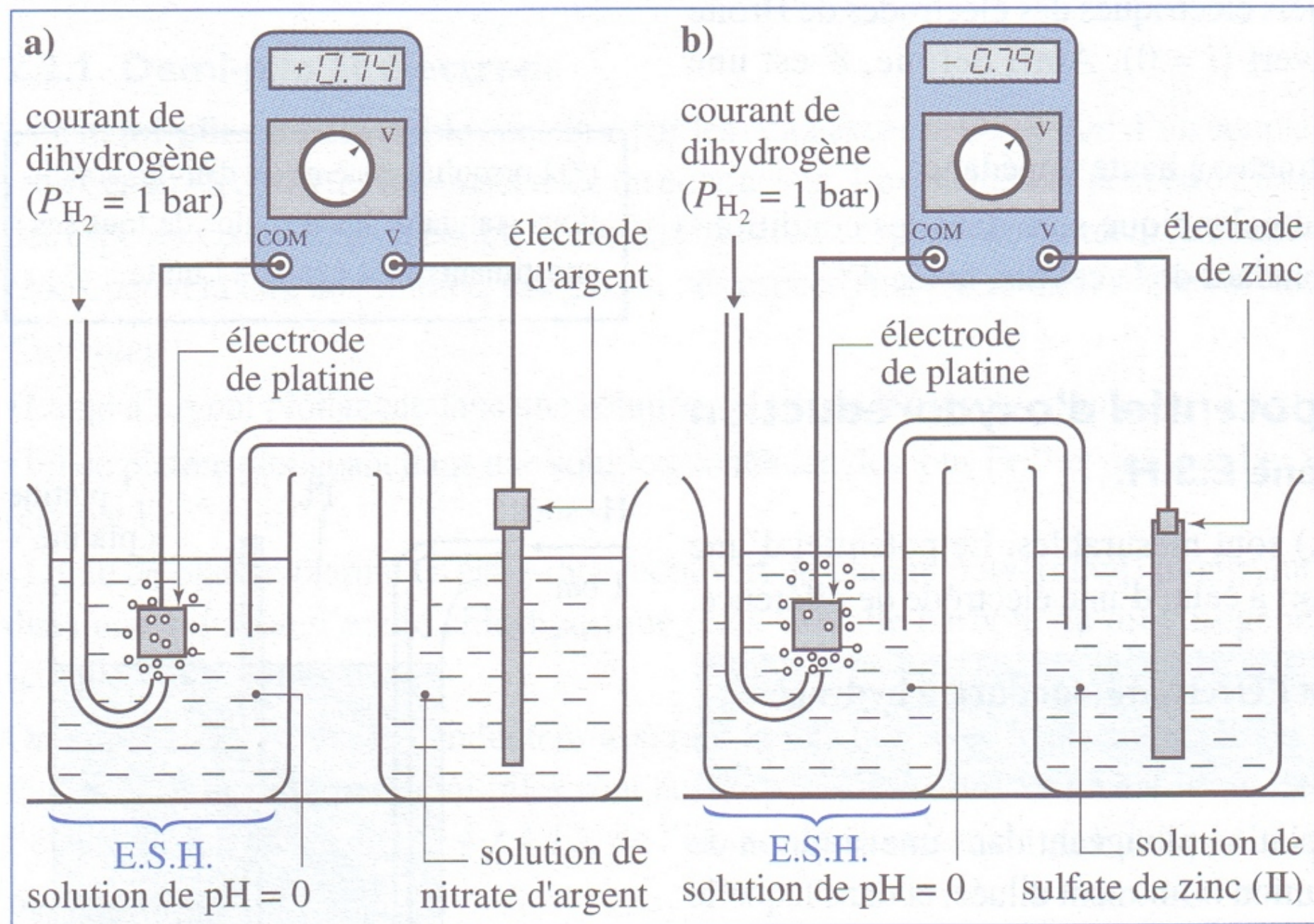
Exemple :

pour le couple Cu^{2+}/Cu , $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ représente le potentiel rédox de ce couple. Si les constituants de la 1/2 pile de droite sont dans leur état standard, la fém est le **potentiel standard rédox** du couple Ox/Red considéré, à une température donnée, on le note **$E^0(\text{Ox}/\text{Red})$** .

Exemple : $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) \approx 0,34 \text{ V}$ à 25°C .

De la détermination du potentiel rédox, il résulte que :

$$\forall T, \quad E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$$



Suivant la nature du pôle constitué par l'électrode de la demi-pile associée à l'électrode standard à hydrogène, $E(\text{Ox/Red})$ peut être positif **(a)** ou négatif **(b)**.

a) Pile hydrogène-argent ; l'électrode de platine constitue le pôle négatif :

$$E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) > 0$$

b) Pile zinc-hydrogène ; l'électrode de platine constitue le pôle positif :

$$E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) < 0$$

◆ 3) Échelle d'oxydoréduction

Les différents couples d'oxydant/réducteur ont été classés au sein de table. Cette classification se base sur une propriété mesurée de façon empirique. Il s'agit du potentiel standard de réduction.

Nous classerons les couples du potentiel de réduction le plus petit au potentiel de réduction le plus grand.

Oxydant	Réducteur	E^0 (V)
Li^+	Li	-3,04
K^+	K	-2,92
Ba^{2+}	Ba	-2,9
Ni^{2+}	Ni	-0,257
Sn^{2+}	Sn	-0,14
Pb^{2+}	Pb	-0,13
H_3O^+	H_2 (g)	0
O_2 (g)	H_2O	1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}	1,33
Cl_2 (aq)	Cl^-	1,39
PbO_2	Pb^{2+}	1,45
MnO_4^-	Mn^{2+}	1,51
Au^{3+}	Au	1,52
MnO_4^-	MnO_2	1,69
S_2	SO_4^{2-}	2,1
F_2	F^-	2,87

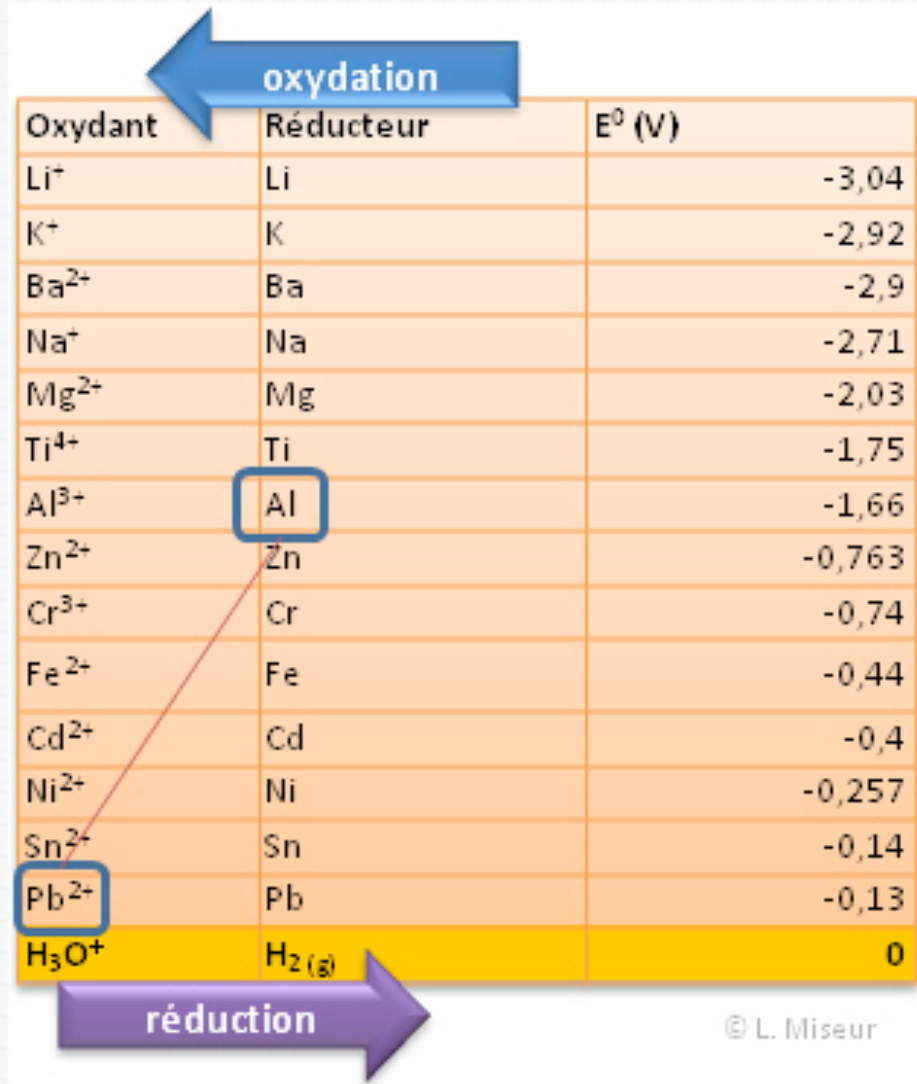
© L. Miseur

■ Comment déterminer dans quel sens aura lieu la réaction lorsque les éléments de deux couples sont mis en présence ?

Afin de pouvoir déterminer qui jouera le rôle de réducteur ou d'oxydant, il faut regarder dans la table des potentiels standards la position relative des deux couples.

Que dire du couple qui possédera le potentiel de réduction le plus élevé ?
Même question pour celui qui possédera le plus faible

Quelle sera la réaction spontanée entre les couples Pb^{2+}/Pb et Al^{3+}/Al ?



The table lists standard reduction potentials (E^0 in V) for various redox couples. A blue arrow labeled 'oxydation' points to the left above the table. A purple arrow labeled 'réduction' points to the right below the table. A red line connects the Al reductant in the Al^{3+}/Al couple to the Pb^{2+} oxidant in the Pb^{2+}/Pb couple. The Al and Pb^{2+} entries are highlighted with blue boxes.

Oxydant	Réducteur	E^0 (V)
Li^+	Li	-3,04
K^+	K	-2,92
Ba^{2+}	Ba	-2,9
Na^+	Na	-2,71
Mg^{2+}	Mg	-2,03
Ti^{4+}	Ti	-1,75
Al^{3+}	Al	-1,66
Zn^{2+}	Zn	-0,763
Cr^{3+}	Cr	-0,74
Fe^{2+}	Fe	-0,44
Cd^{2+}	Cd	-0,4
Ni^{2+}	Ni	-0,257
Sn^{2+}	Sn	-0,14
Pb^{2+}	Pb	-0,13
H_3O^+	$\text{H}_2(\text{g})$	0

© L. Miseur

◆ 4) Réactivité avec l'eau

Nous avons vu que le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})$ a un potentiel de réduction de 0 volt. Or, nous savons que l'eau pure contient une faible concentration d'ions H_3O^+ . Lors de la mise en présence de certains réducteurs, ceux-ci vont alors réagir avec l'eau pour la réduire en dihydrogène ! C'est le cas notamment des métaux alcalins.

Écrire la réaction spontanée du lithium avec l'eau :

Réaction des métaux alcalins avec l'eau. (Li, Na, K, Rb, Cs)

Oxydant	Réducteur	E^0 (V)
Li^+	Li	-3,04
K^+	K	-2,92
Ba^{2+}	Ba	-2,9
Na^+	Na	-2,71
Mg^{2+}	Mg	-2,03
Ti^{4+}	Ti	-1,75
Sn^{2+}	Sn	-0,14
Pb^{2+}	Pb	-0,13
H_3O^+	$\text{H}_2(\text{g})$	0

Diagram illustrating the reduction of water (H_2O) to hydrogen gas (H_2) as a reference reaction, indicated by a green arrow labeled "réduction".

© L. Miseur

Regarder attentivement la vidéo suivante :

https://www.youtube.com/watch?v=Ft4E1eCUltI&feature=player_embedded

Que dire des réactions observées ? Que peut-on dire de la réaction des alcalins avec l'eau, plus l'alcalin à son numéro atomique élevé ?

II. Sachant que $Au^{3+}/Au > Ag^+/Ag$, si je plonge une bague en or dans une solution d' $AgNO_3$ (Ag^+), y aura-t-il réaction ?



réaction demandée



réaction spontanée



La bague en or se transformera en bague en argent ? ☐ Oui | ☒ Non

◆ Document 7 : Formule de Nernst

◆ 1) Potentiel standard d'électrode

Potentiel standard d'électrode :

On dit qu'une électrode est dans son état standard lorsque tous ses constituants sont dans leur état standard.

Pour l'électrode cuivre/sulfate de cuivre de la pile Daniell :

- le cuivre doit être pur : $a_{\text{Cu}} = 1$;
- la solution doit être idéale et molaire en Cu^{2+} , c'est à dire $[\text{Cu}^{2+}] = c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$.

On note alors $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ le potentiel standard de l'électrode.

Les valeurs de E° pour chaque couple d'oxydoréduction sont rassemblées dans les tables de données thermodynamiques. À 25°C, on relève par exemple :

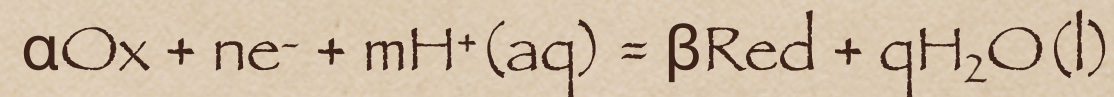
$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V},$$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V},$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}....$$

◆ 2) Expression de la relation de Nernst

■ La formule générale de Nernst, à 298 K, pour le couple rédox Ox/Red correspondant à la demi-équation électronique :



s'écrit :

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha \cdot h^m}{a_{\text{Red}}^\beta \times 1} \quad \text{or} \quad \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln = 0,059 \cdot \log \quad \text{si } T = 298 \text{ K}$$

D'où l'expression générale du potentiel rédox E en fonction de E^0 , m, n, a_{Ox} , a_{Red} et pH :

$$E = E^0 - \frac{m}{n} \cdot 0,059 \cdot \text{pH} + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta}$$

1) Écrire le potentiel rédox du couple $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) / \text{Cu} (\text{s})$:

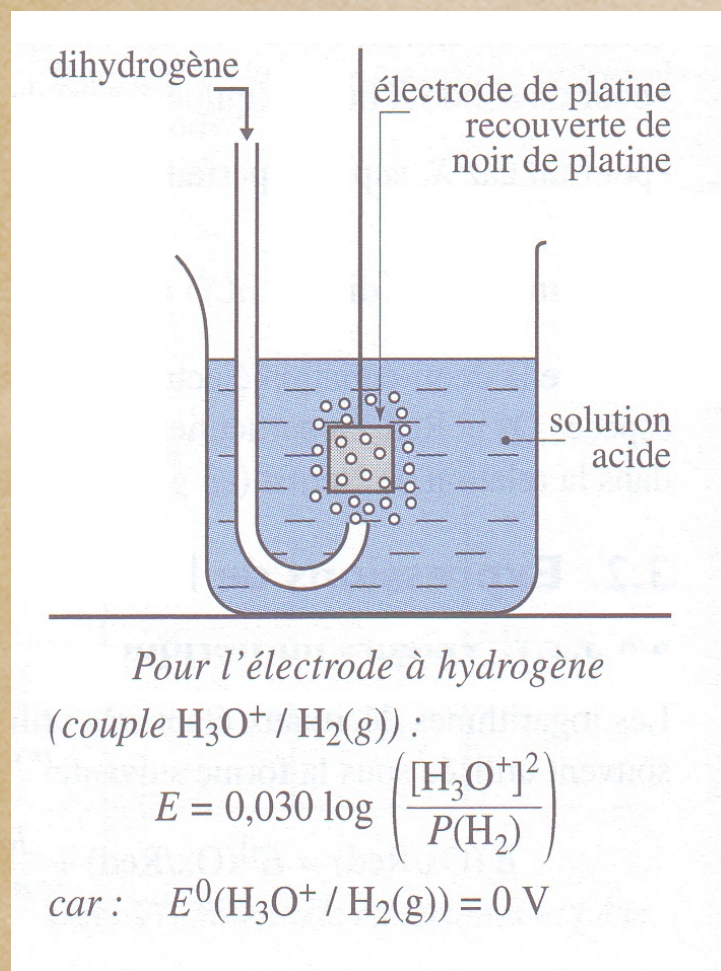
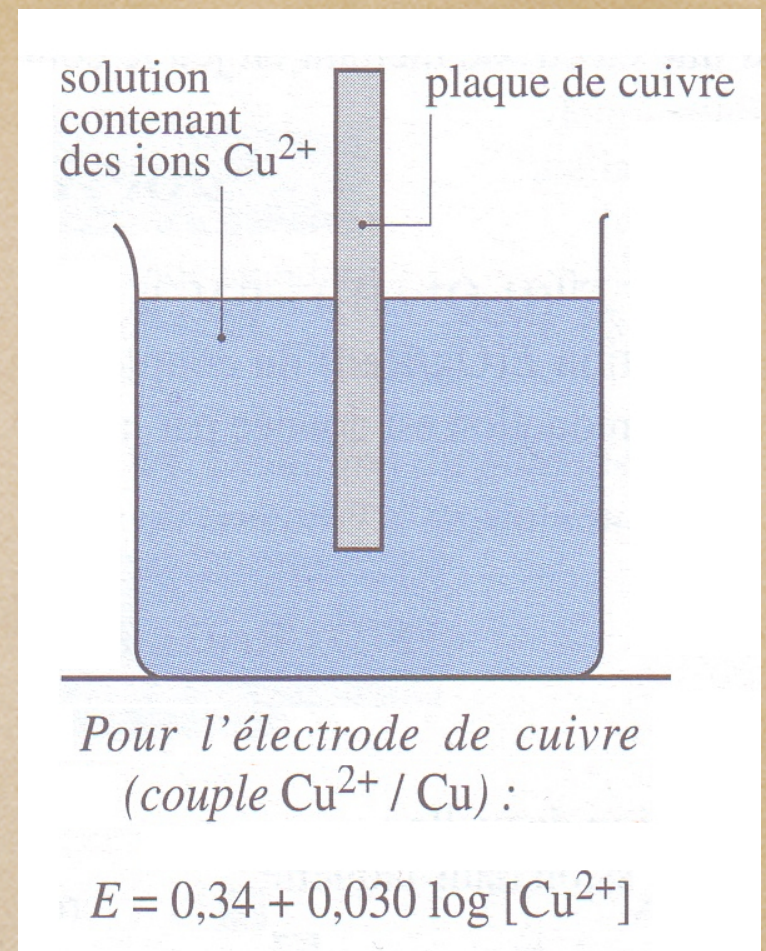
2) Écrire le potentiel rédox du couple $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$:

◆ 3) Exemples d'électrodes

◆ - a - Électrode de 1^{ère} espèce

Cette dénomination désigne :

- Soit un métal M plongeant dans une solution contenant ses cations M^{n+} formant la 1/2 pile M^{n+}/M .



- Soit une lame de Pt plongeant dans une solution contenant l'une des formes réduite ou oxydée d'un couple, l'autre forme étant un gaz barbotant dans la solution : cas de l'E.S.H.

◆ - b - Électrode de 2^{ème} 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 1/2 pile $M_xA_y(s)/M$.

L'électrode (ou 1/2 pile) au calomel est la plus connue : elle met en jeu le couple $Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)$; écrire la 1/2 équation électronique correspondante :

Le calomel étant solide et le mercure liquide pur, écrire la formule de Nernst :

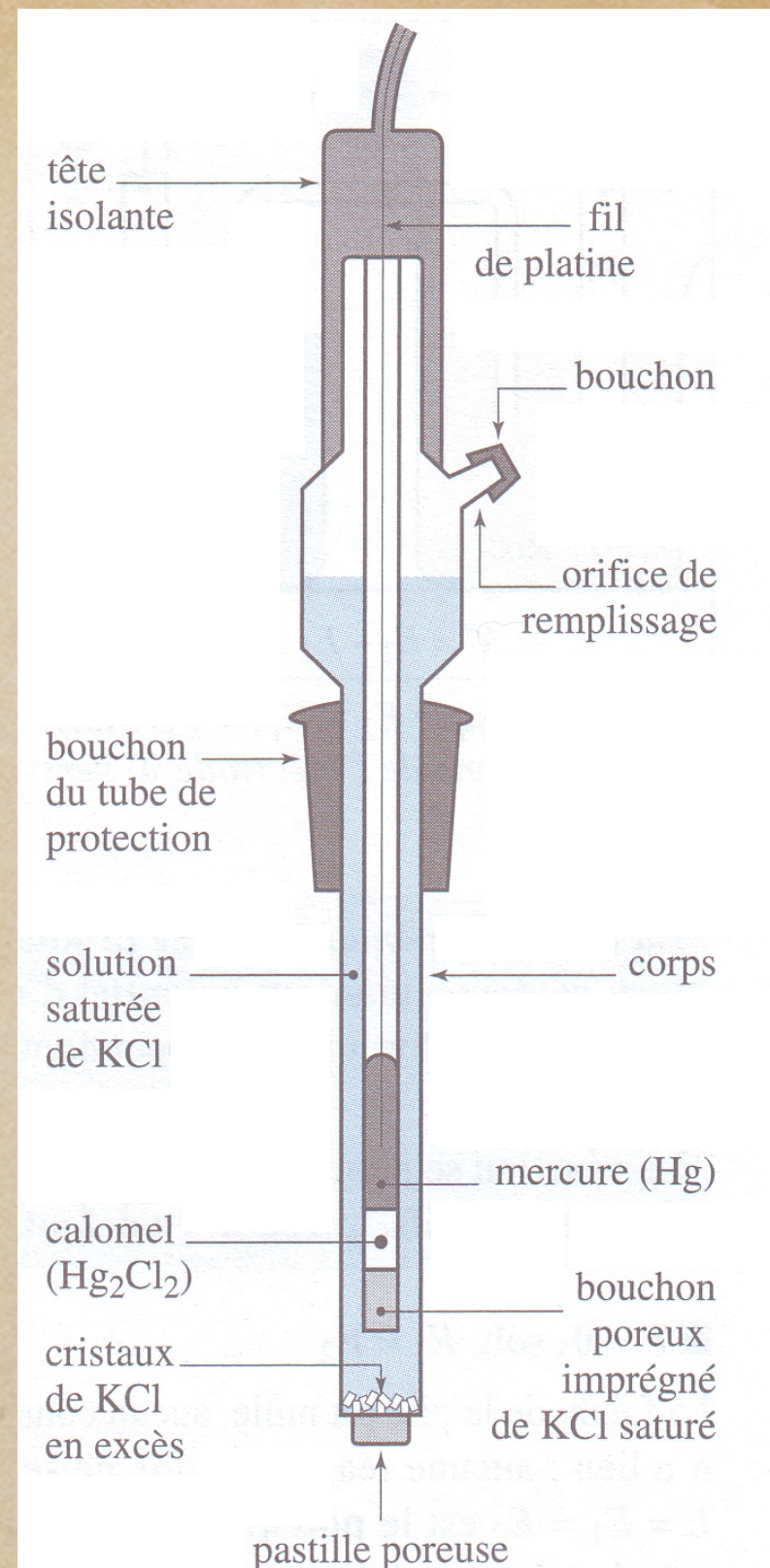


Schéma d'une électrode au calomel.

Si la concentration en ions Cl^- est constante, alors $E_{\text{cal}} = \text{cte}$, ce qui explique l'utilisation de cette électrode comme électrode de référence secondaire.

À 25°C : $E_{\text{cal}} \approx 0,244 \text{ V}$ si $[\text{Cl}^-]$ est fixée par une solution saturée de KCl .

◆ - c - Électrode de 3^{ème} espèce

Une telle électrode est constituée d'un métal inerte (Pt) plongeant dans une solution contenant les espèces Ox et Red du couple.

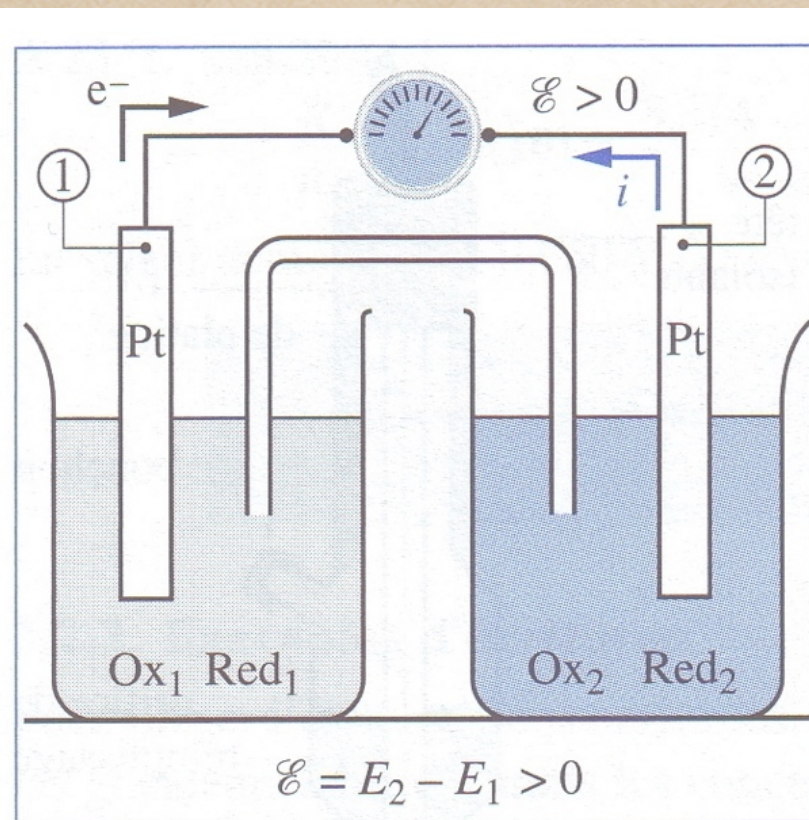
C'est le cas d'un fil de Pt plongeant dans une solution contenant des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ou dans une solution contenant des ions MnO_4^- et manganèse (II) Mn^{2+} .

◆ Document 8 : Prévision des réactions rédox

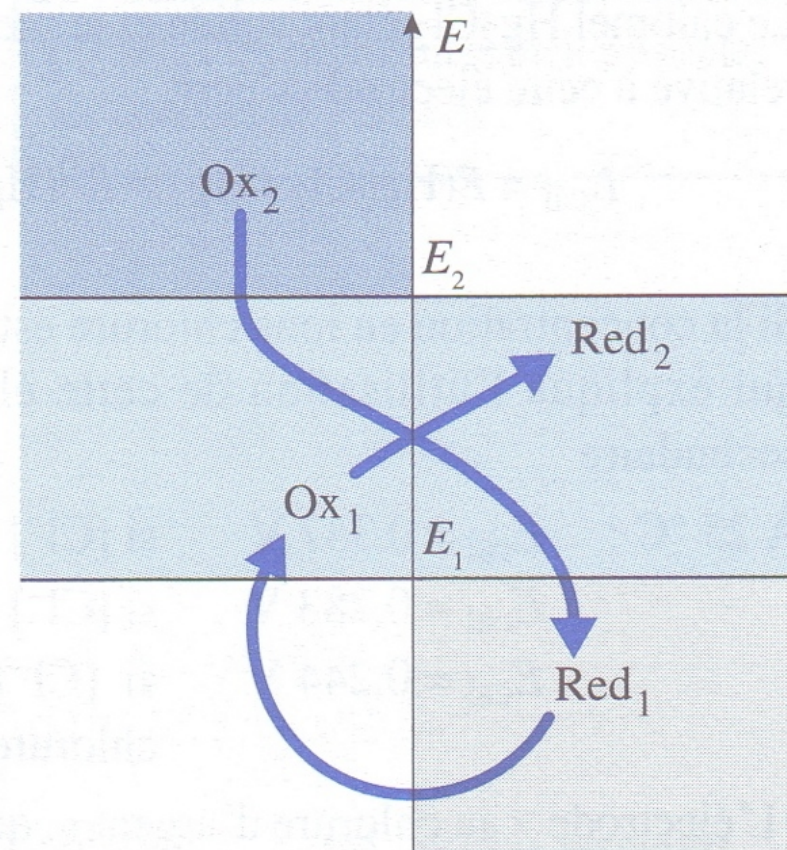
◆ 1) Évolution d'un système

À l'aide de 2 couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 , on réalise une pile dont on mesure la fém $E = E_2 - E_1$. Suivant les valeurs de E_1 et E_2 , 3 cas se présentent :

■ $E > 0 \Leftrightarrow E_2 > E_1$



Lorsque $E_2 > E_1$, il y a transfert d'électrons de l'électrode ① vers l'électrode ②.

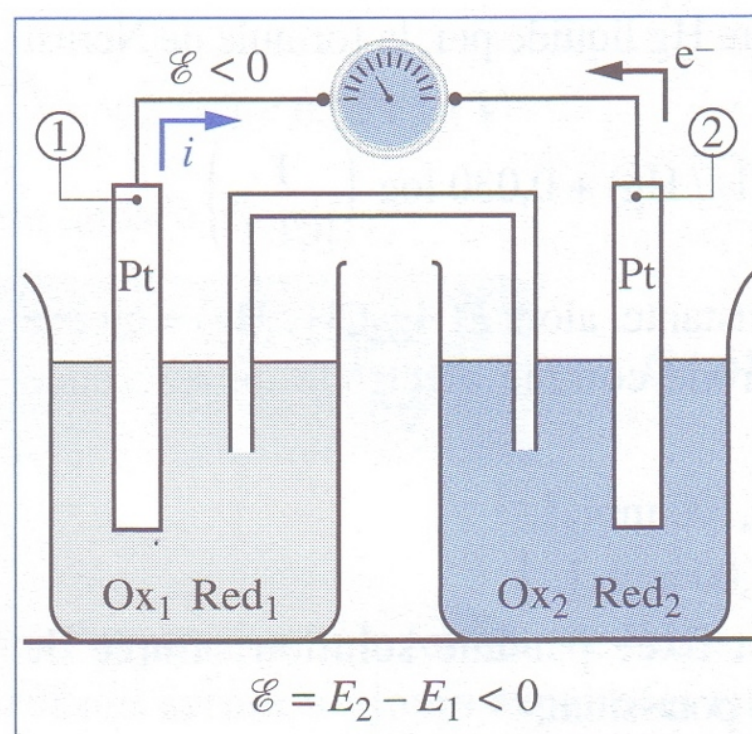


$E_2 > E_1$: Ox_2 oxyde spontanément Red_1 .

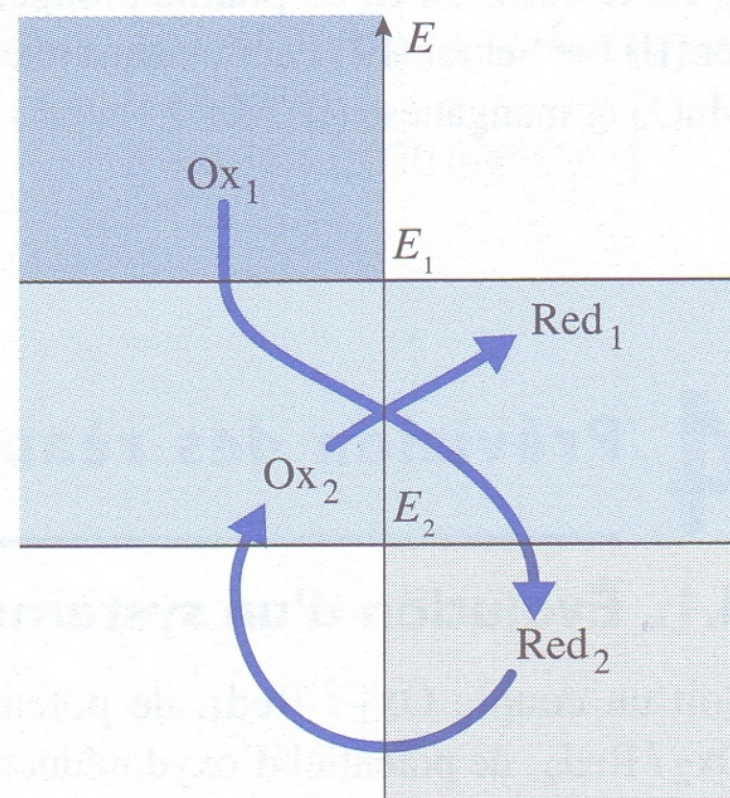
Expliquer ce qu'il se passe au niveau du transfert d'e⁻, préciser alors quelle est l'espèce oxydée, celle qui est réduite.

Donner les 1/2 équations électroniques ainsi que l'équation-bilan :

■ Dans le cas où : $E < 0 \Leftrightarrow E_2 < E_1$, répondre aux mêmes questions que précédemment :



Lorsque $E_2 < E_1$, il y a transfert d'électrons de l'électrode ② vers l'électrode ①.



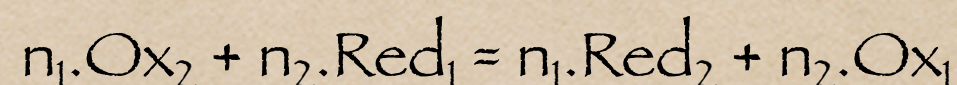
$E_1 > E_2$: Ox_1 oxyde spontanément Red_2 .

La réaction spontanée qui se produit est la réaction de l'oxydant le plus fort correspondant au potentiel rédox le plus élevé, avec le réducteur le plus fort correspondant au potentiel rédox le plus faible.

La réaction se poursuit tant que les 2 potentiels sont différents ou que l'un des réactifs, introduit en défaut, n'a pas été entièrement consommé.

■ Dans le cas où : $E = 0 \Leftrightarrow E_2 = E_1$, aucune réaction ne se produit : le système est en équilibre $E = E_1 = E_2$ est le potentiel rédox commun à tous les couples présents en solution.

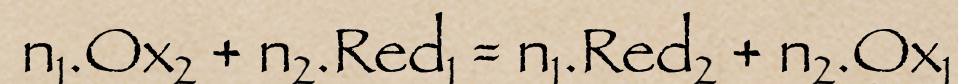
Conclusion : soit un couple Ox_1/Red_1 , de potentiel rédox E_1 , et un couple Ox_2/Red_2 , de potentiel rédox E_2 , susceptibles de réagir selon l'équation :



- Si $E_2 > E_1$, la réaction a lieu dans le sens direct ;
- Si $E_2 < E_1$, la réaction a lieu dans le sens inverse ;
- Si $E_2 = E_1$, le système est en équilibre et n'évolue pas.

◆ 2) Étude quantitative de l'évolution d'un système : constante d'équilibre

■ Considérons



Donner l'expression, dans le cas général, de la constante d'équilibre K^0 :

$$K^0 = \frac{(a(\text{Red}_2)_{\text{éq}})^{n_1} \cdot (a(\text{Ox}_1)_{\text{éq}})^{n_2}}{(a(\text{Ox}_2)_{\text{éq}})^{n_1} \cdot (a(\text{Red}_1)_{\text{éq}})^{n_2}}$$

■ À l'équilibre, tous les couples ont le même potentiel rédox : $E_{\text{éq}} \approx E_{1\text{éq}} \approx E_{2\text{éq}}$

En utilisant la formule de Nernst, on montre que la constante K^0 peut s'écrire sous la forme :

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

Remarque : dans la pratique $n_1 \cdot n_2$ correspond au ppcm(n_1, n_2)

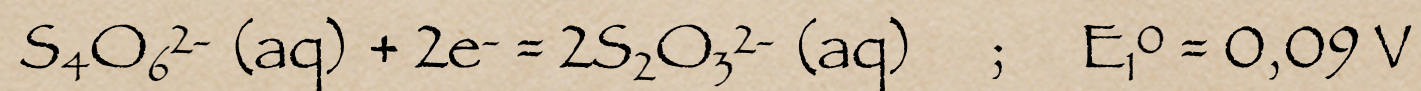
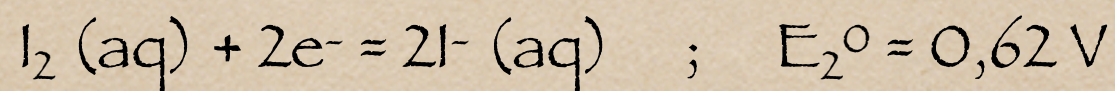
■ pour $n_1 \cdot n_2 \approx 1$:

Si $(E_2^\circ - E_1^\circ) > 0,25 \text{ V}$, indiquer la valeur de K° et conclure :

Si $(E_2^\circ - E_1^\circ) < -0,25 \text{ V}$, indiquer la valeur de K° et conclure :

Si $-0,25 \text{ V} < (E_2^\circ - E_1^\circ) < 0,25 \text{ V}$, que dire de la réaction ?

■ Exemple :



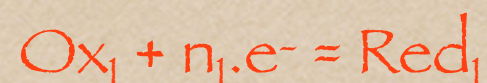
Calculer la valeur de K° :

Remarque : la comparaison des valeurs de E_1° et E_2° permet de savoir si la réaction est quantitative ou pas. Cependant, seule l'expérience permet de savoir si la réaction se produit ou non, de nombreuses réactions rédox étant très lentes.

◆ 3) Détermination de $E^0(\text{Ox/Red})$

◆ 3.1 Notion d'enthalpie libre standard de réduction électronique

■ Soit un couple rédox Ox_1/Red_1 , mettant en jeu $n_1 e^-$ au cours de la 1/2 équation électronique de réduction suivante :

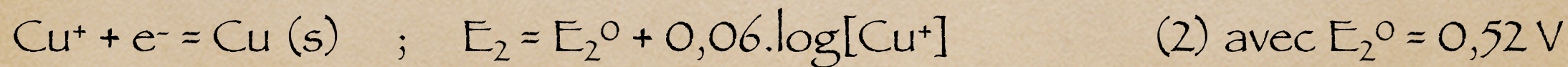


L'enthalpie libre standard de réduction électronique $\Delta_r G_1^0$, est reliée à son potentiel rédox par :

$$\Delta_r G_1^0 \approx - n_1.F.E_1^0$$

◆ 3.2 Exemple

■ Considérons un système contenant les espèces Cu , Cu^+ et Cu^{2+} :



■ Écrire une relation entre réaction rédox, puis en utilisant la loi de Hess, écrire une relation des enthalpies libres standards de réduction électronique $\Delta_r G_1^0$, $\Delta_r G_2^0$, et $\Delta_r G_3^0$.

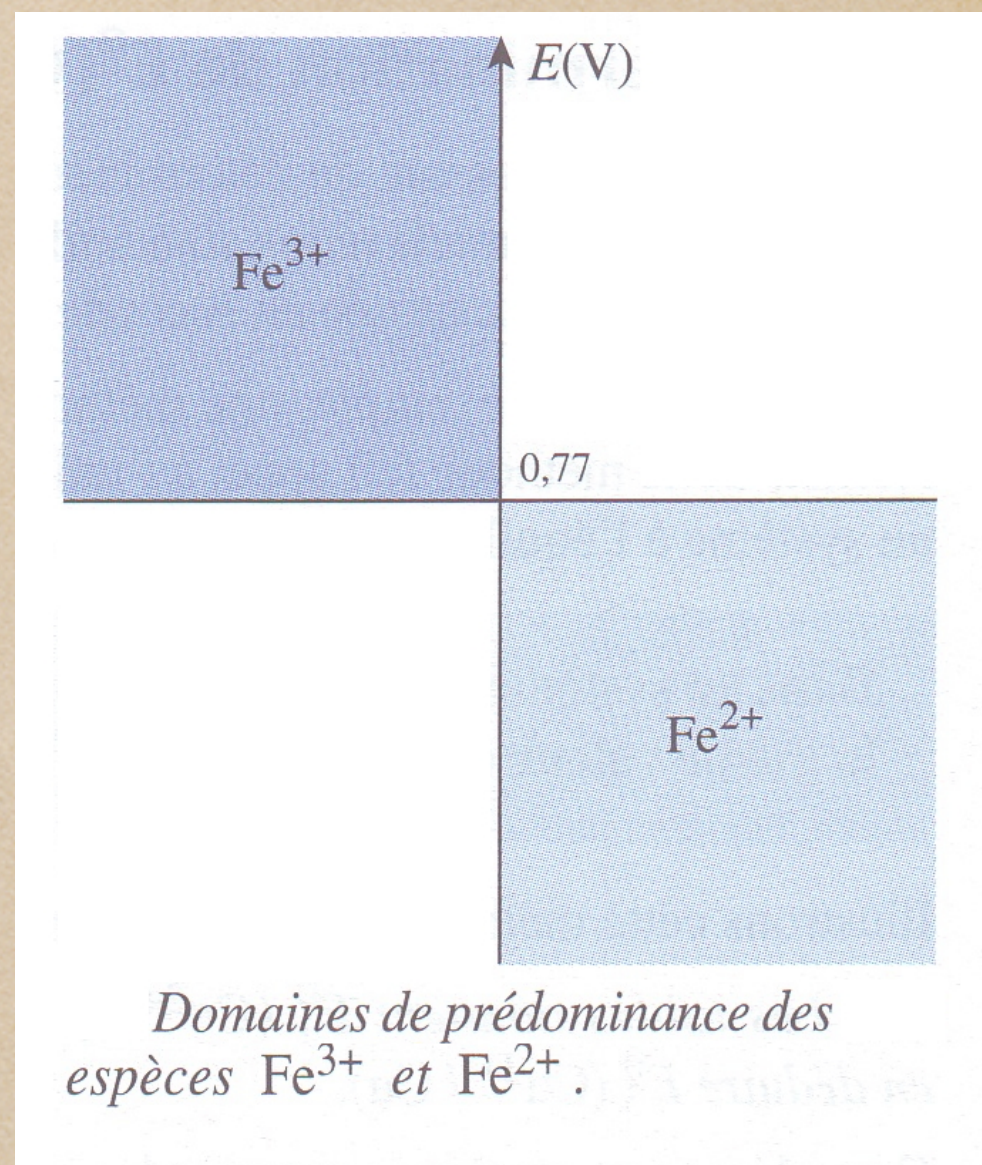
Déterminer la valeur de E_3^0 :

◆ 4) Domaine de prédominance

◆ 4.1 Définition

■ Dans le cas du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, écrire la 1/2 équation électronique correspondante, puis la formule de Nernst.

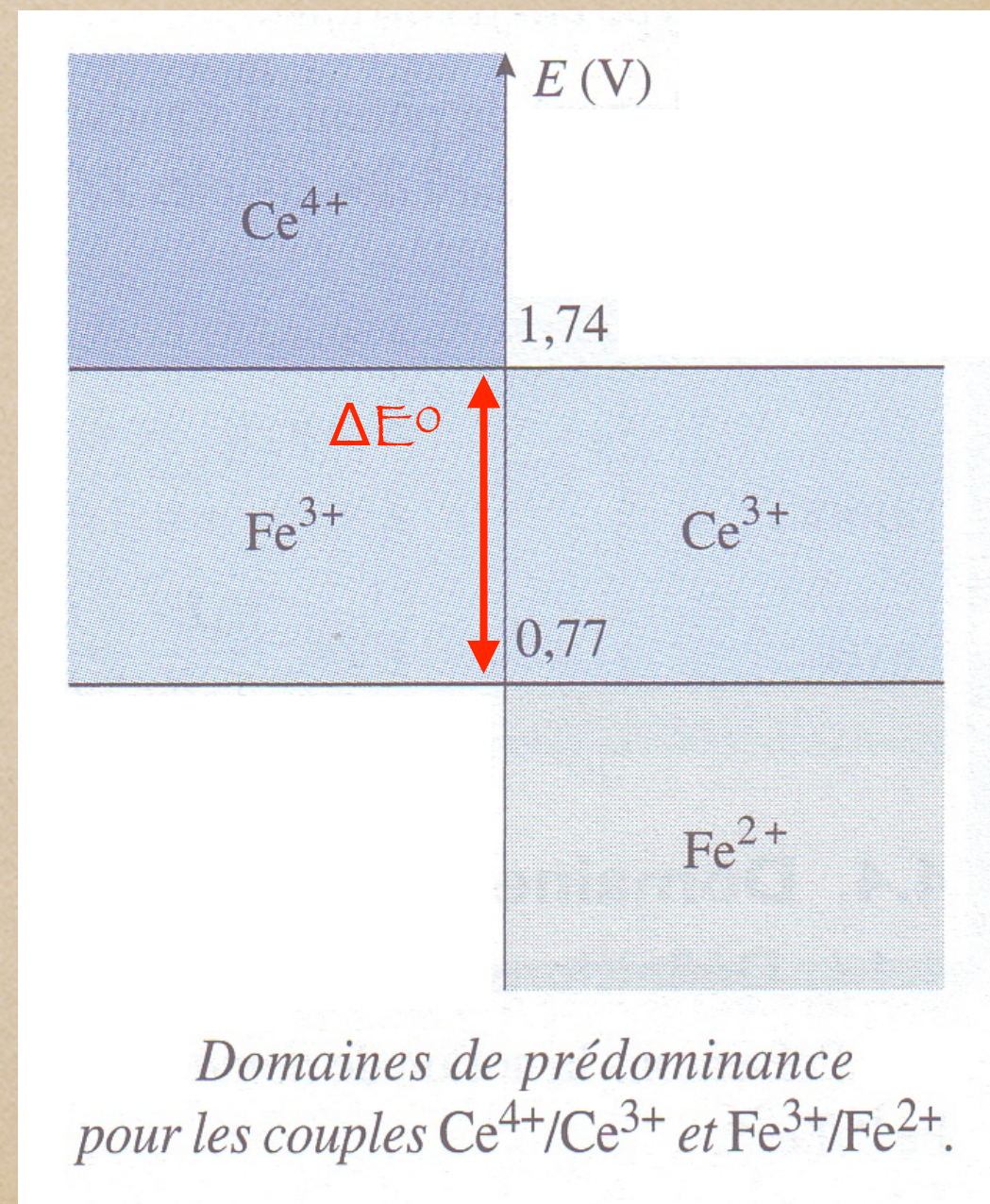
Vérifier que les domaines de prédominance de Fe^{3+} et de Fe^{2+} sont bien ceux indiqués ci-contre :



◆ 4.2 Application aux prévisions des réactions

■ Soit les couples $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ($E_1^0 \approx 1,74 \text{ V}$) et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E_2^0 \approx 0,77 \text{ V}$).

1) Que dire des domaines de prédominance de Ce^{4+} et de Fe^{2+} ?



2) Que vaut ΔE^0 . Conclure.

3) Que dire des domaines de prédominance de Ce^{3+} et de Fe^{3+} ?

Ces résultats sont généraux.

Deux espèces Ox_2 et Red_1 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 $K^0 > 1$.

La réaction qui se produit peut être considérée comme totale si l'écart des potentiels standards est suffisant, soit $\Delta E^0 \geq 0,25 \text{ V}$.

◆ Document 9 : Facteurs influençant les réactions rédox

◆ 1) Influence de la concentration

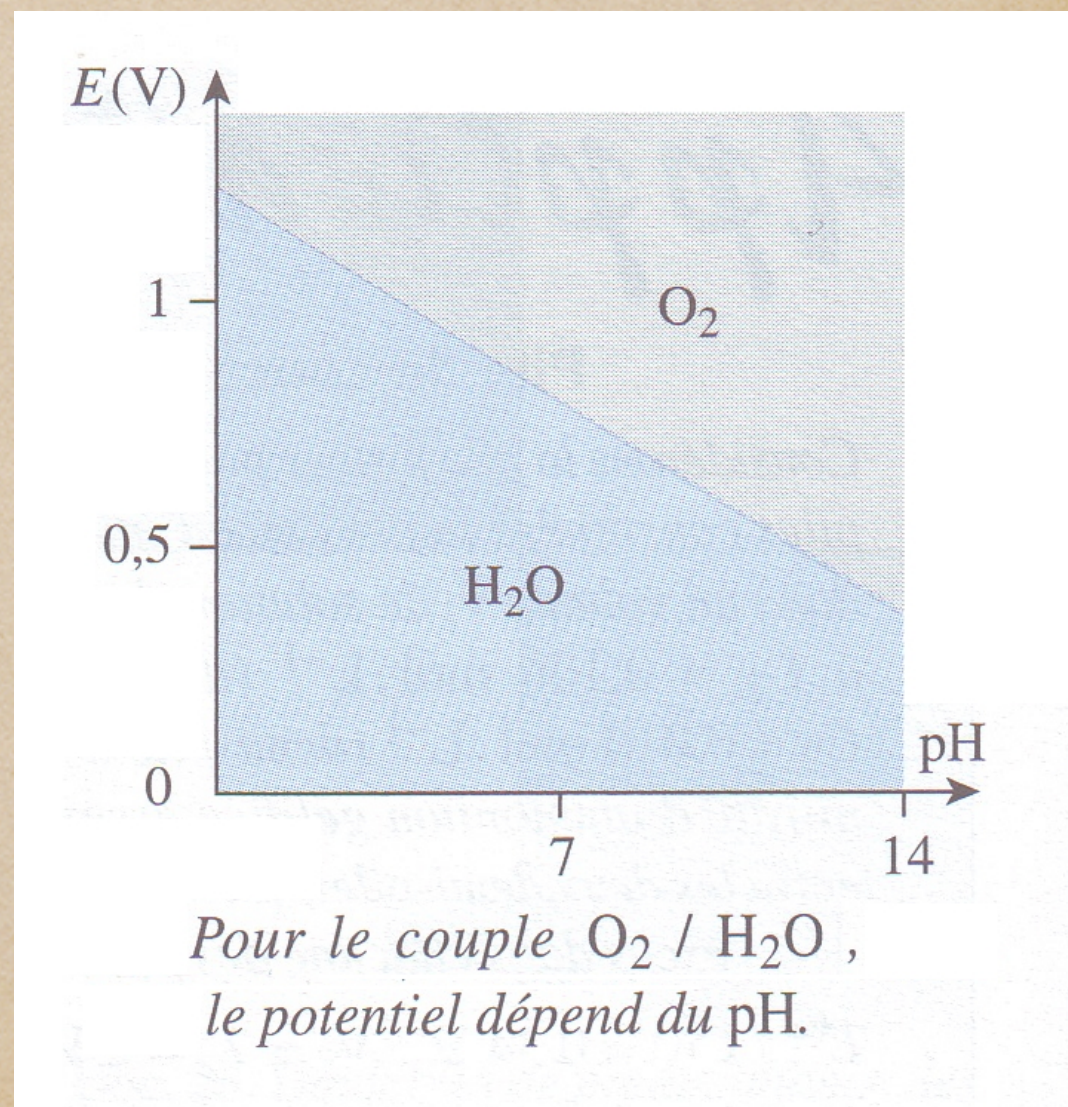
Pour cela on analyse le fonctionnement d'une pile de concentration.

◆ 2) Influence du pH

◆ 2.1 Exemple du couple O_2/H_2O

Écrire la 1/2 équation électronique correspondante ainsi que la formule de Nernst :

Si $p(O_2) \approx 1$ bar, simplifier l'expression et indiquer comment évolue le pouvoir oxydant de O_2 en fonction du pH :



◆ 2.2 Exemple du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

Écrire la 1/2 équation électronique correspondante ainsi que la formule de Nernst en fonction du pH :

On pose $E'^0 \approx E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - 0,096 \cdot \text{pH}$ qui représente le potentiel standard apparent fonction du pH. Il traduit la façon dont varie E en fonction du pH lorsque les activités des espèces réduite et oxydée, autres que H^+ (aq) et HO^- (aq) sont égales à l'unité.

Que dire du pouvoir oxydant des ions MnO_4^- lorsque le pH $\nearrow$?

◆ 3) Influence de la complexation et de la précipitation

Soit un couple Ox/Red en solution pour lequel la formule de Nernst s'écrit :

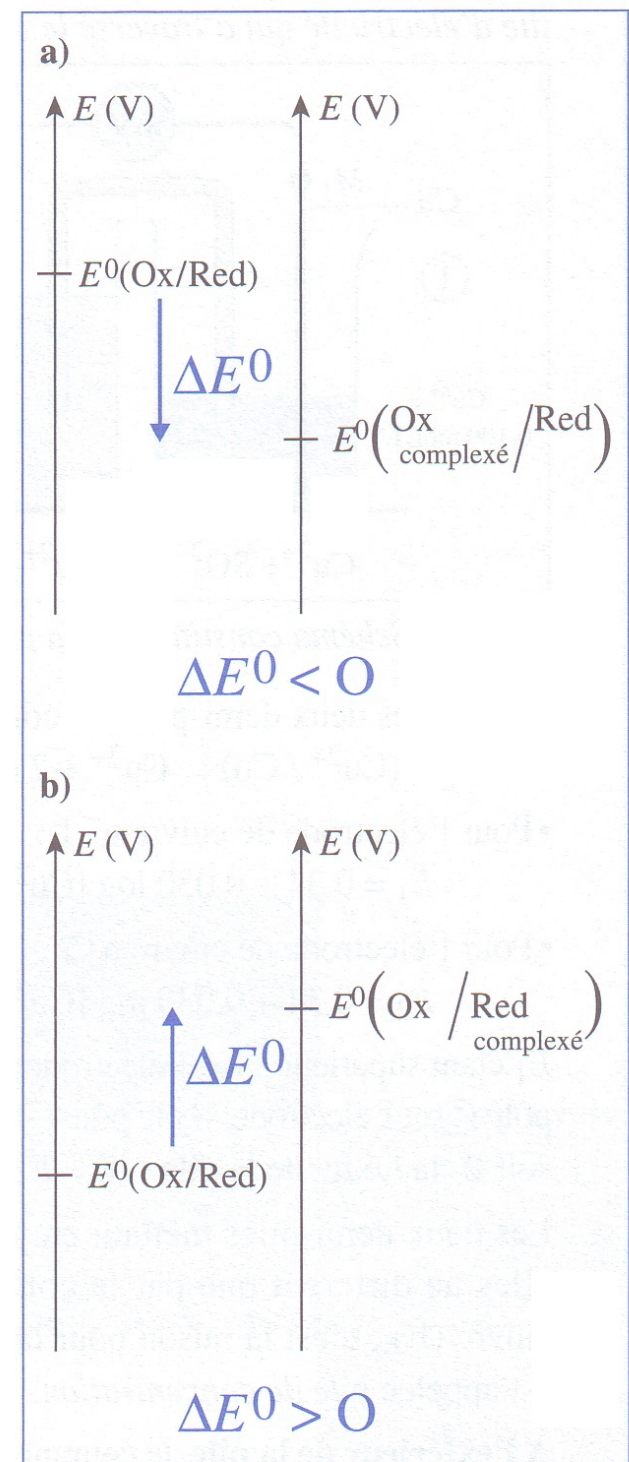
$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{0,060}{n} \cdot \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

■ Si $[\text{Ox}] \searrow \Rightarrow E(\text{Ox/Red}) \searrow$, le pouvoir oxydant de Ox $\searrow$ et le pouvoir réducteur de Red $\nearrow$.

C'est le cas si l'oxydant participe à des réactions de complexation ou de pp.

■ Si $[\text{Red}] \searrow \Rightarrow E(\text{Ox/Red}) \nearrow$, le pouvoir oxydant de Ox $\nearrow$ et le pouvoir réducteur de Red $\searrow$.

C'est le cas si le réducteur participe à des réactions de complexation ou de pp.



Évolution des pouvoirs oxydant et réducteur d'un couple par complexation ou précipitation (a) de l'oxydant ; (b) du réducteur.

◆ Document 10 : Titrage rédox

◆ 1) Étude de la réaction de titrage des ions Fer (II) par les ions cérium (IV)

Le titrage met en jeu les couples $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Les solutions de Ce^{4+} sont jaunes vifs, celles de Ce^{3+} et Fe^{2+} sont quasi incolores alors que les solutions de Fe^{3+} sont légèrement orangées.

Écrire les 1/2 équations électroniques ainsi que la réaction de titrage :

Calculer la constante de l'équilibre précédent :

Que dire de la réaction ?

Si on laisse tomber quelques gouttes de solution jaune vif d'ions Ce^{4+} dans une solution d'ions Fe^{2+} , la décoloration est immédiate. Que dire de la réaction ?

D'un point de vue pratique, il est nécessaire, de repérer la fin du dosage c'est-à-dire **l'équivalence du titrage**.

Les méthodes principales sont :

- le suivi potentiométrique ;
- l'utilisation d'indicateurs colorés d'oxydoréduction.

◆ 2) Suivi potentiométrique de la réaction de titrage

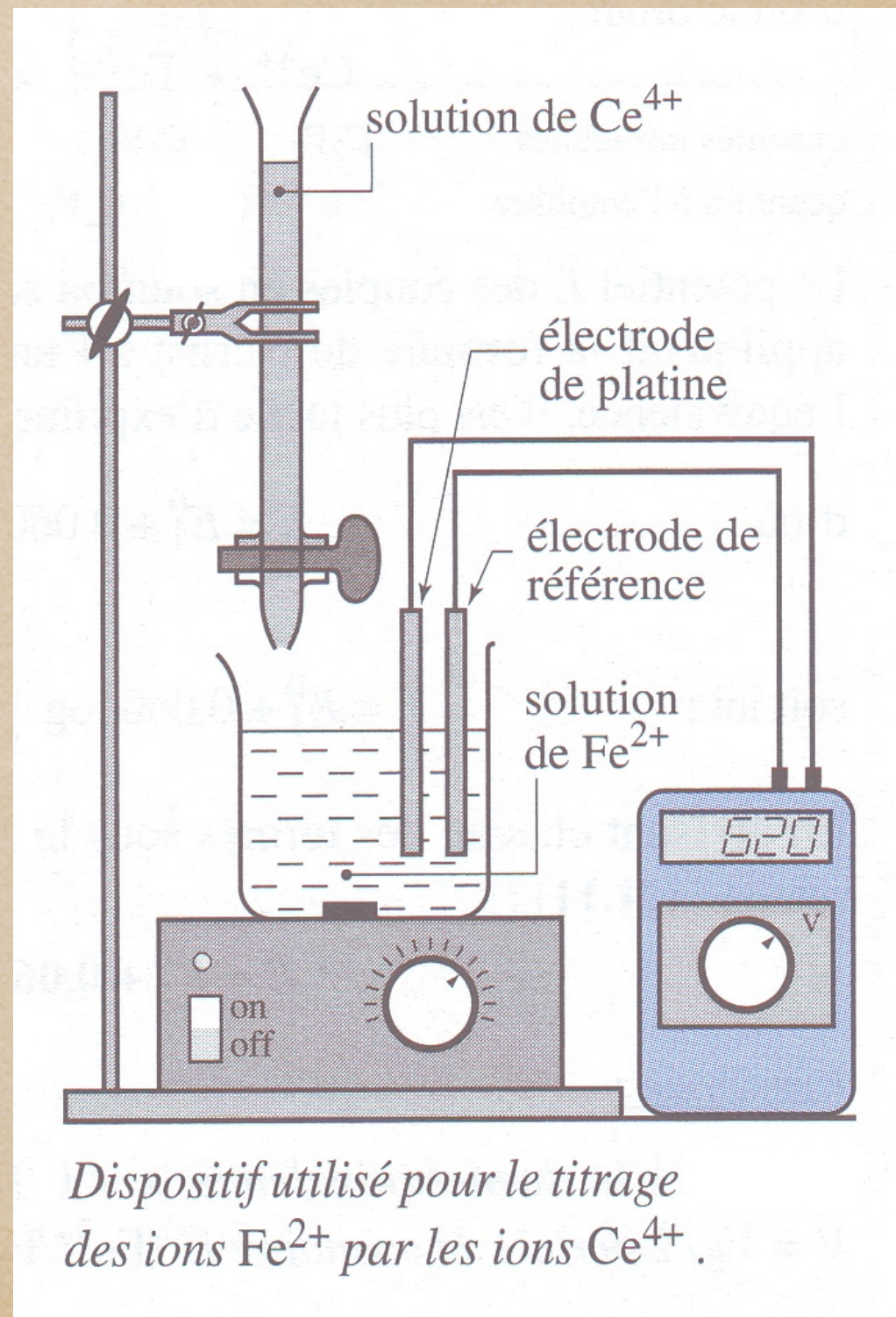
La méthode consiste à suivre la fém E d'une pile constituée :

- d'une 1/2 pile de réf. (électrode au calomel)
- d'une 1/2 pile constituée par une électrode de Pt plongeant dans une solution contenant les couples $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E \approx E_{\text{Pt}} - E_{\text{réf}}$$

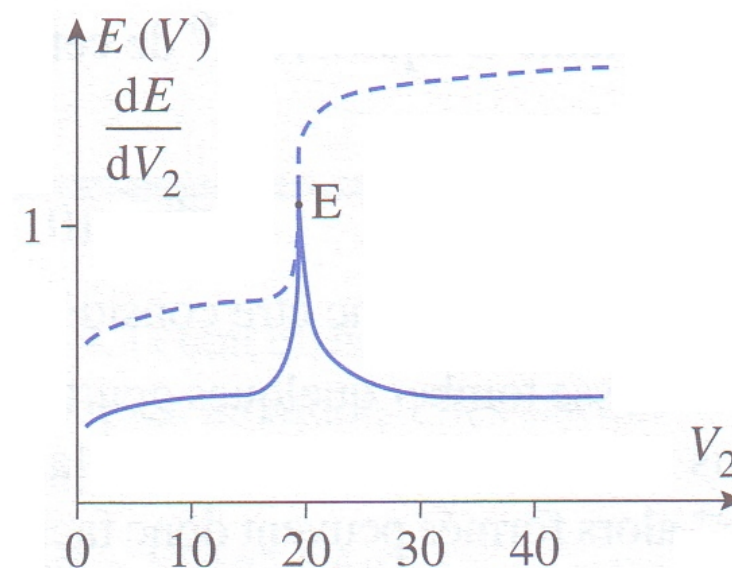
On titre une solution de sulfate de fer(II), $V_1 \approx 20,0 \text{ mL}$ et $C_1 \approx 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution de sulfate de cérium (IV) de concentration $C_2 \approx 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$.

Afin d'éviter toute pp d'hydroxydes métalliques, les solutions ont été acidifiées par de l'acide sulfurique H_2SO_4 .



Dispositif utilisé pour le titrage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} .

Les mesures de E permettent de tracer $E_{Pt} \approx E + E_{réf} \approx f(V_2)$.
 Déterminer l'expression de la concentration de Fe^{2+} :



Tracé expérimental de :

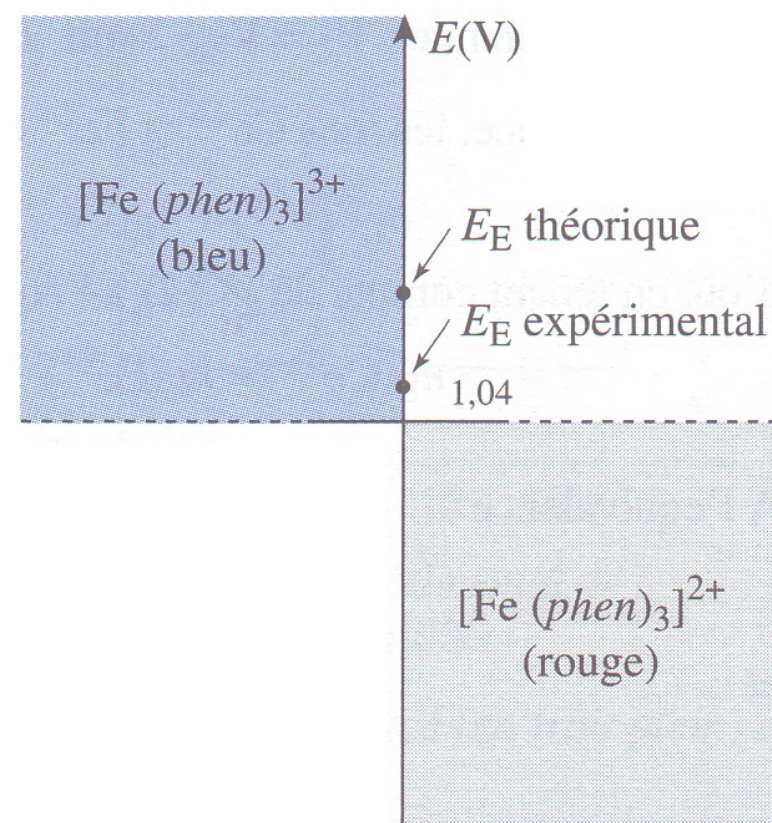
$E_{Pt} = f(V_2)$ en pointillés.

Le graphe $\frac{dE}{dV_2}$ tracé (en trait plein) à l'aide d'un ordinateur permet de déterminer V_{E2} .

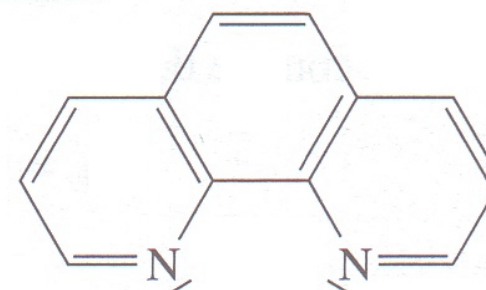
◆ 3) Utilisation d'indicateur coloré rédox

À l'équivalence, nous constatons un brusque saut de potentiel ; tout couple rédox dont les espèces Ox et Red ont des teintes différentes et dont le potentiel standard se situe au voisinage de E_E peut être utilisé comme **indicateur de fin de titrage**.

C'est le cas des complexes de l'orthophénanthroline avec les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .



phen représente l'orthophénanthroline de formule :



L'orthophénanthroline peut être utilisée comme indicateur de fin de réaction pour le titrage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} .

Si on introduit quelques gouttes d'orthophénanthroline initialement dans le bécher, qu'observe-t-on ?

Qu'observe-t-on à l'équivalence ?

C. Potentiels standard d'oxydoréduction à 25 °C

oxydant	réducteur	E° (V)
F_2 (g)	F^-	2,87
O_3 (g)	O_2 (g)	2,08
$S_2O_8^{2-}$	SO_4^{2-}	2,01
H_2O_2	H_2O	1,77
Ce^{4+}	Ce^{3+}	1,71
MnO_4^-	MnO_2	1,69
BrO_3^-	Br_2 (ℓ)	1,52
MnO_4^-	Mn^{2+}	1,51
Cl_2 (g)	Cl^-	1,36
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	1,33
MnO_2	Mn^{2+}	1,23
O_2 (g)	H_2O	1,23
IO_3^-	I_2 (aq)	1,19
Br_2 (ℓ)	Br^-	1,09
NO_3^-	NO (g)	0,96
Hg^{2+}	Hg_2^{2+}	0,91
Hg^{2+}	Hg (ℓ)	0,85
Ag^+	Ag	0,80
Hg_2^{2+}	Hg (ℓ)	0,79
Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,77
O_2 (g)	H_2O_2	0,68
I_2 (aq)	I^-	0,62
Cu^{2+}	Cu	0,34
SO_4^{2-}	SO_2 (g)	0,17
Sn^{4+}	Sn^{2+}	0,15
S	H_2S	0,14
$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	0,09
CH_3COOH	C_2H_5OH	0,05
H^+	H_2 (g)	0,00
Pb^{2+}	Pb	- 0,13
Sn^{2+}	Sn	- 0,14
Ni^{2+}	Ni	- 0,26
Cd^{2+}	Cd	- 0,40
Fe^{2+}	Fe	- 0,44
CO_2 (g)	$H_2C_2O_4$	- 0,49
Zn^{2+}	Zn	- 0,76
Al^{3+}	Al	- 1,68
H_2 (g)	H^-	- 2,26
Mg^{2+}	Mg	- 2,36
Na^+	Na	- 2,71
Li^+	Li	- 3,04