# Equilibres en solution aqueuse Chapitre 1 : Equilibres d'oxydo-réduction

Savoir	Savoir faire
Couples redox : oxydant, réducteur, ampholyte	<ul> <li>Equilibrer une demi-équation</li> <li>Equilibrer une équation-bilan à l'aide des demi-équations</li> </ul>
Nombre d'oxydation	Déterminer le nombre d'oxydation d'un atome dans une molécule
Relation de Nernst	Exprimer et calculer le potentiel d'un couple redox
Constante d'équilibre	Exprimer et calculer la constante d'équilibre à l'aide des potentiels standard
Pile	Etudier la pile : équation-bilan, sens des charges, anode/cathode et calculer la charge globale échangée

## I) Couples oxydant-réducteur

### 1) Transfert électronique

Par définition:

Oxydant : espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

**Réducteur** : espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

Rappels: Pour équilibre une demi-équation électronique, on équilibre dans l'ordre:

- Les atomes autres que H et O
- Les atomes O par ajout de molécules d'eau H<sub>2</sub>O.
- Les atomes H par l'ajout d'ions H<sup>+</sup>.
- Les charges par ajout d'électrons e-.

#### **Exemples**:

- Couple  $(Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)})$
- Couple  $(O_{2(g)}/H_2O_{(l)})$

#### 2) Réactions entre couples redox

Un oxydant d'un couple est susceptible de réagir avec un réducteur d'un autre couple.

#### Exemple:

 $Cu^{2+}$  est oxydant et peut réagir avec un réducteur comme  $H_2O$ . L'équation-bilan est une combinaison linéaire des deux demi-équations. Il ne faut pas que des électrons apparaissent dans l'équation-bilan. On a donc :

#### 3) Nombre d'oxydation

#### **Définition**

Le nombre d'oxydation correspond à la charge que porterait un atome d'une molécules si les électrons de chaque liaison sont attribués à l'atome le plus électronégatif. On le note par convention en chiffres romains.

#### **Exemples**

- **Ion chlorure** : Cl<sup>-</sup>. L'ion Cl<sup>-</sup> possède une charge moins. Son nombre d'oxydation (n.o.) vaut donc -I.
- **Dichlore** : Cl<sub>2</sub>.

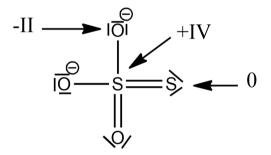
Il n'y a pas de différence d'électronégativités entre les Cl. Le nombre d'oxydation vaut donc 0.

• Chlorure d'hydrogène : HCl.

$$H \xrightarrow{\overline{Cl}} \longrightarrow {}^{\bullet}H + |\underline{\overline{Cl}}|$$

Cl est plus électronégatif que H. On a donc n.o.(H) = +I et n.o.(Cl) = -I

• Thiosulfate :  $S_2O_3^{2-}$ .



• Permanganate : MnO<sub>4</sub>- (l'ion Mn est central).

• Dichromate: Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2</sup>- (on a l'enchaînement Cr-O-Cr)

• Hypochlorite : ClO

• Peroxyde d'hydrogène : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## **Utilisation**

La connaissance du nombre d'oxydation permet :

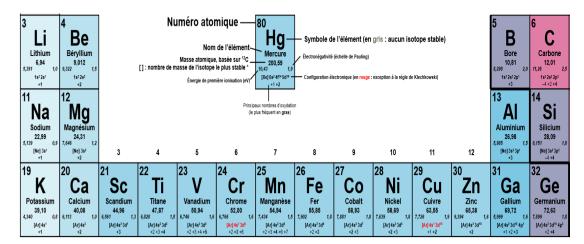
- De distinguer l'oxydant (fort n.o.) du réducteur (faible n.o.)
- De connaître le nombre d'électrons échangés → utile pour équilibrer les équations redox.

*Exemples*:

•  $Cu^{2+} + 2 e^{-} = Cu$ .

•  $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- = 2 H_2O$ .

#### Lien avec la classification périodique



Pour la 4<sup>ème</sup> ligne de la classification périodique, on observe les n.o. suivants :

$$K^{+} \qquad Ca^{2+} \qquad Sc^{3+} \qquad \ll Ti^{4+} \, \rangle \qquad \qquad \ll V^{5+} \, \rangle \qquad \qquad \ll Cr^{6+} \, \rangle \qquad \qquad \ll Mn^{7+} \, \rangle \qquad \qquad Fe^{3+} \, \rangle \, \rangle = 1.5 \, \langle (1.5)^{1/4} \, \rangle \, \rangle \, \rangle = 1.5 \, \langle (1.5)^{1/4} \, \rangle \, \rangle \, \rangle = 1.5 \, \langle (1.5)^{1/4} \, \rangle \, \rangle \, \rangle = 1.5 \, \langle (1.5)^{1/4} \, \rangle \, \rangle \, \rangle \, \rangle = 1.5 \, \langle (1.5)^{1/4} \, \rangle \, \rangle \, \rangle \, \langle (1.5)^{1/4} \, \rangle \, \rangle \, \rangle \, \langle (1.5)^{1/4} \, \rangle \, \langle (1.5)^{1/4} \, \rangle \, \rangle \, \langle (1.5)^{1/4} \, \rangle \, \langle$$

<u>Remarque</u>:  $K^+$  est observé mais «  $Mn^{7+}$  » n'est observé que sous forme  $MnO_4^-$  (pas sans les atomes O).

On remarquera donc que les numéros des 7 premières colonnes de la classification périodique correspondent au n.o. maximal de chaque élément.

### 4) Ampholytes redox

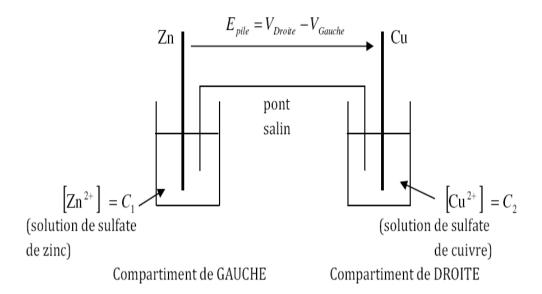
Il s'agit d'espèces se comportant comme des oxydants et des réducteurs.

<u>Exemple</u>: L'eau est un ampholyte: il s'oxyde sous forme de dioxygène et se réduit sous forme de dihydrogène. Ecrire les 1/2 équations correspondantes ainsi que l'équation-bilan.

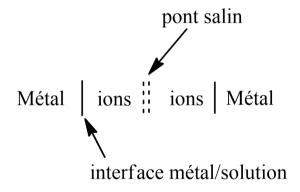
*Remarque* : On dit que l'eau se dismute en O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. La réaction inverse est appelée médiamutation.

## II ) Piles électrochimiques

### 1) La pile Daniell



#### **Notation conventionnelle:**



Dans l'exemple, cela donne :

<u>Remarque</u>: Le pont salin permet à chaque compartiment de conserver son électroneutralité. Il permet l'échange d'ions entre les compartiments (et pas d'électrons!).

### 2) Propriétés de la pile

L'équation de fonctionnement de la pile est la suivante :

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

Elle permet de déterminer :

#### • Le sens de transfert des électrons

On en déduit les 1/2 équations (et surtout leurs sens) :

Les électrons transitent donc du zinc vers le cuivre.

#### • Le sens conventionnel du courant

Le sens du courant i est opposé à celui des électrons.

#### • Les bornes de la pile et le rôle de chaque électrode

Les électrons (charges négatives) se déplacent naturellement vers la borne + de la pile.

On en déduit donc :

Borne +:

Borne -:

L'anode correspond à l'électrode siège de l'oxydation. La cathode correspond à l'électrode siège de la réduction.

On en déduit donc :

$$Zn = Zn^{2+} + 2 e^{-}$$
  $\rightarrow$   $Cu^{2+} + 2 e^{-} = Cu$   $\rightarrow$ 

#### • La force électromotrice de la pile

La force électromotrice (fem) est la différence de potentiel à courant nul mesurée aux bornes de la pile. On la prend par convention positive.

On a donc:

fem =

### 3) Loi de Faraday

Elle permet d'évaluer la charge globale échangée pendant une durée déterminée.

- La charge échangée Q peut s'exprimer en fonction du courant i et de la durée  $\Delta t$
- La charge échangée Q peut s'exprimer en fonction du nombre d'électrons échangés n<sub>e</sub> (en mol)

où e est la charge élémentaire,  $N_A$  le nombre d'Avogadro et F le Faraday (charge d'une mole d'électrons, F = 96500 C/mol).

On en déduit la loi de Faraday

$$n_e = \frac{i \cdot \Delta t}{F}$$

### III ) Potentiel d'électrode

### 1) Mesure

Dans ce cas, par définition :  $E_{\textit{pile}} = E_{\textit{el}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} \qquad \text{Cu}$   $\text{gaz H}_2$  solution salin pont salin ce cas, par définition : Cu  $\text{Cu}^{2+} = C_2$  (solution de sulfate de cuivre) Compartiment de GAUCHE Compartiment de DROITE = l'électrode

On mesure une **différence** de potentiel  $\Delta E$  entre l'électrode étudiée  $E_{el}$  et une électrode référence  $E_{ref}$  de potentiel connu (ici l'électrode standard à hydrogène).

On mesure donc :  $\Delta E = E_{el} - E_{ref}$ 

#### 2) Potentiel et potentiel standard

#### Potentiel standard d'électrode:

Une électrode est dans son état standard lorsque tous ses constituants sont dans leur état standard.

L'état standard est l'état stable d'un constituant pur sous la pression standard  $P = P^{\circ} = 1$  bar. Sous cet état physique, l'activité de chaque constituant vaut 1.

Par exemple:

• gaz:  $a_{gaz} = \frac{P}{P^{\circ}} = 1$ .

• soluté:  $a_{solute} = \frac{c}{c} = 1$ 

• solide/liquide pur (ou solvant) : a=1.

Valeurs des potentiels standard  $E^{\circ}$ :

Couple rédox	Demi-réaction	E <sup>0</sup> [V] / SHE
F <sub>2</sub> / F	F <sub>2</sub> (g) + 2e <sup>-</sup> → 2 F <sup>-</sup> (aq)	+ 2.87
Au <sup>+</sup> /Au	$Au^+$ (aq) + e <sup>-</sup> $\rightarrow$ $Au$ (s)	+ 1.69
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / Mn <sup>2+</sup>	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O$	+ 1.51
Cl <sub>2</sub> / Cl	$Cl_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-(aq)$	+ 1.36
Ag <sup>+</sup> / Ag	$Ag^+$ (aq) + e <sup>-</sup> $\rightarrow$ $Ag$ (s)	+ 0.80
Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>	$Fe^{3+}$ (aq) $+ e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+ 0.77
l <sub>2</sub> / l	$I_2$ (s) + 2e <sup>-</sup> $\rightarrow$ 2 $I^-$ (aq)	+ 0.54
O <sub>2</sub> / OH <sup>-</sup>	$O_2$ (g) + 2 $H_2O$ + 4 $e^- \rightarrow$ 4 $OH^-$ (aq)	+ 0.40
Cu <sup>2+</sup> / Cu	$Cu^{2+}$ (aq) + 2 e <sup>-</sup> $\rightarrow$ Cu (s)	+ 0.34
AgCl / Ag	AgCl (s) + $e^- \rightarrow$ Ag (s) + Cl <sup>-</sup> (aq)	+ 0.22
H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub>	$2 H^{+} (aq) + 2e^{-} \rightarrow H_{2} (g)$	0 (par définition)
Fe <sup>2+</sup> / Fe	$Fe^{2+}$ (aq) + 2 $e^- \rightarrow Fe$ (s)	- 0.44
Zn <sup>2+</sup> / Zn	$Zn^{2+}$ (aq) + 2 e <sup>-</sup> $\rightarrow$ Zn (s)	- 0.76
H <sub>2</sub> O / H <sub>2</sub>	$2 H_2O (I) + 2 e^- \rightarrow H_2 (g) + 2 OH^- (aq)$	- 0.83
Al <sup>3+</sup> / Al	$AI^{3+}$ (aq) + 3 e <sup>-</sup> $\rightarrow$ AI (s)	<b>–</b> 1.66
Na <sup>+</sup> / Na	$Na^+$ (aq) + e <sup>-</sup> $\rightarrow$ $Na$ (s)	<b>-</b> 2.71

#### <u>Potentiel d'électrode</u> : Il est donné par la relation de Nernst.

Soit la demi-équation :  $x Ox + n e^- + y H^+ = z Red$ . La relation de Nersnt s'écrit alors :

$$E = E^{0} + \frac{RT}{nF}ln(\frac{a(Ox)^{x}a(H^{+})^{y}}{a(Red)^{z}})$$

avec:

- R la constante des gaz parfaits : R = 8,314 J/K/mol,
- T la température exprimée en Kelvins,
- n le nombre d'electrons echanges,
- F le faraday : F = 96500 C/mol,
- a les activités des différentes espèces.

En solution aqueuse et a 25°C, on peut utiliser une forme simplifiée de cette relation. En effet, on aura à cette température :

$$\frac{RT}{F}ln(10) = 0,06V$$

La relation de Nernst s'exprimera alors :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n}log(\frac{a(Ox)^x a(H^+)^y}{a(Red)^z})$$

#### **Remarques**:

- Retenez bien la forme simplifiée à 25 °C
- Si d'autres espèces apparaissent dans la demi-équation électronique, il faudra en tenir compte et rajouter leurs activités dans la relation de Nernst.

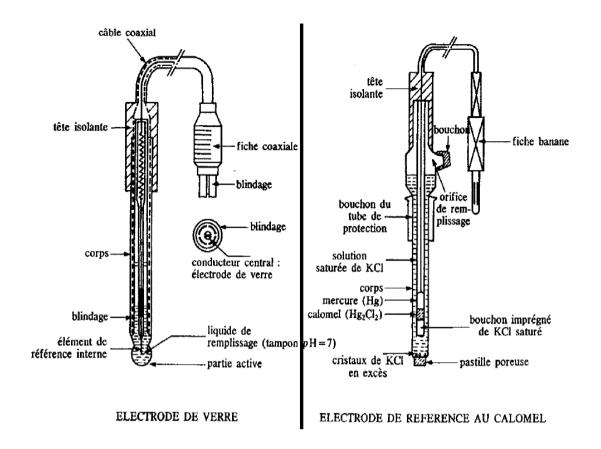
#### **Exemples**:

•  $(O_{2(g)}/H_2O_{(1)})$ 

1/2 équation :

Relation de Nernst:

• $(PbO_{2(s)}/Pb_{(s)})$
1/2 équation :
Relation de Nernst :
• $(MnO_{4(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)})$
1/2 équation :
Relation de Nernst:
• $(Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)})$
1/2 équation :
Relation de Nernst :



<u>Electrode de verre</u>: <u>Elle permet de mesurer le pH</u>. Elle est constituée d'une fine membrane de verre contenant une solution tampon dans laquelle plonge une électrode de référence. Les électrodes actuelles sont généralement combinées: l'électrode de verre et la référence (souvent Ag/AgCl) sont réunies dans un seul corps.

<u>Electrode de référence au calomel</u>: L'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (KCl) est composée de mercure métallique Hg<sub>(l)</sub> en contact avec du calomel Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2(s)</sub>. Le potentiel pris par l'électrode dépend uniquement de la concentration en ions chlorure (cf loi de Nernst).

Ainsi, pour une solution saturée en ions chlorure, la concentration ne varie pas et donc le potentiel de l'électrode est fixe. Elle sert donc d'électrode de référence pour mesurer des différences de potentiel.

#### Electrodes attaquables et inattaquables

• <u>Electrode attaquable</u>: il s'agit d'un couple ion/métal d'un même élément. Dans ce type d'électrode, le métal peut s'oxyder (il est « attaqué »).

Exemples:  $(Cu^{2+}/Cu)$ ,  $(Fe^{2+}/Fe)$ ....

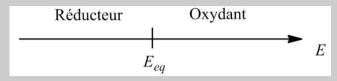
• <u>Electrode inattaquable</u>: il s'agit d'un couple d'ions issu d'un même élément et associé à un métal inerte (or au platine). Le métal inerte ne pourra pas s'oxyder (on parle de métal noble). Exemples: (MnO<sub>4</sub>-/Mn<sup>2+</sup>), (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>)....

## IV) Applications

## 1) Diagrammes de prédominance et d'existence

Il s'agit de diagramme où l'on place les domaines de **prédominance** (espèces dissoutes) et d'**existence** (espèces solides) en fonction du potentiel E.

On place les oxydants à hauts potentiels et les réducteurs à bas potentiels. La forme du diagramme est :



Remarque: à l'équilibre Eeq, aucune des deux espèces ne prédomine.

## **Applications**:

•  $(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ 

## 1/2 équation :

## **Relation de Nernst**:

#### **Diagramme**:

•	$(Fe^{2+}/Fe)$

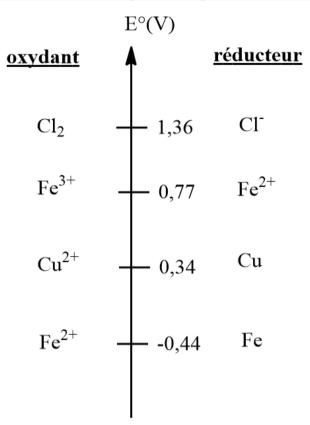
## 1/2 équation :

**Relation de Nernst**:

 $\underline{\textbf{Diagramme}}$  : On utilisera la concentration d'équilibre  $c_{\text{eq}}$  en ions.

### 2) Prévision du sens d'une réaction d'oxydoréduction

On utilise une échelle de potentiels standard pour prévoir si une réaction peut avoir lieu ou non. Un oxydant réagira avec un réducteur de plus faible potentiel standard.



## **Exemples**

- Est ce que Fe<sup>2+</sup> peut réagir avec Cu?
- Est ce que Fe<sup>3+</sup> peut réagir avec Cu?
- Est ce que Fe<sup>3+</sup> peut réagir avec Cl<sub>2</sub>?

## 3) <u>Détermination d'une constante d'équilibre</u>

Soit l'équation-bilan suivante :

$$Fe + Cu^{2+} = Fe^{2+} + Cu$$

avec 
$$E^{\circ}(Fe^{2+}/Fe) = -0.44 \text{ V}$$
 et  $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = 0.34 \text{ V}$ .

La constante d'équilibre  $K^{\circ}$  de la réaction peut s'exprimer en fonction des potentiels standard des deux couples. Il faut pour cela écrire les deux relations de Nernst et les égaliser à l'équilibre pour en déduire l'expression de  $K^{\circ}$ .

#### 1/2 équations :

- Pour  $(Fe^{2+}/Fe)$ :
- Pour  $(Cu^{2+}/Cu)$ :

#### Nernst:

- Pour  $(Fe^{2+}/Fe)$ :
- Pour  $(Cu^{2+}/Cu)$ :

Constante d'équilibre K°: Par définition: 
$$K^{\circ} = \prod_{i} i a_{i^{\vee_i}}$$
.

Pour l'équation-bilan étudiée :

**Equilibre** : A l'équilibre les deux potentiels sont égaux. En égalisant les deux relations de Nernst, on peut en déduire l'expression de K en fonction des potentiels standard des deux couples.

La constante d'équilibre K° s'exprime à 25°C:

$$K^{0} = 10^{n} \frac{E_{ox}^{0} - E_{red}^{0}}{0,06}$$

avec:

- n le nombre d'électrons échangés,
- E°<sub>ox</sub> et et E°<sub>red</sub> les potentiels respectifs de l'oxydant et du réducteur qui réagissent.

### 4) Sens de fonctionnement d'une pile

Les potentiels standard des couples mis en jeu permettent d'en déduire le sens de fonctionnement de la pile.

**Exemple**: Cu/Zn. Les potentiels standard sont :  $E^{\circ}(Fe^{2+}/Fe) = -0.44 \text{ V}$  et  $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = 0.34 \text{ V}$ .

#### **Echelle de potentiel**:

#### Détermination de la réaction :

<u>Détermination des deux 1/2 équations</u>: (attention au sens d'écriture, elles doivent respecter le sens de l'équation-bilan).

### **Détermination du rôle de chaque électrode :**

- Anode:
- Cathode:
- Borne + :
- Borne -: