Transformations chimiques : prévision de l'état final d'un système – Chapitre 4 : Étude des systèmes siège de réactions d'oxydo-réduction

I. Equilibre d'oxydoréduction

1. Couple oxydant/réducteur
2. Nombre d'oxydation
3. Demi-équations électroniques et équation de réaction d'oxydoréduction
4. Couples d'oxydoréduction de l'eau
5. Réactions de dismutation et de médiamutation
6. Réaction d'oxydoréduction en chimie organique et en chimie du vivant

II. Pile électrochimique et potentiel d'électrode

1. Description d'une pile : exemple de la pile Daniell
2. Principe général et vocabulaire
3. Potentiel d'électrode
4. Retour sur le fonctionnement de la pile Daniell
5. Exemples d'électrodes

III. Application à la prévision des réactions d'oxydoréduction

1. Classement des couples rédox
2. Diagrammes de prédominance ou d'existence
3. Détermination du système final à l'aide de la méthode de la réaction prépondérante unique
4. Influence du pH – notion de potentiel standard apparent
5. Titrages rédox

Extrait du programme de 1ère

Notions	Capacités exigibles
Transformation modélisée par une réaction d'oxydo-réduction : oxydant, réducteur, couple oxydant-réducteur, demi-équation électronique.	À partir de données expérimentales, identifier le transfert d'électrons entre deux réactifs et le modéliser par des demi-équations électroniques et par une réaction d'oxydoréduction. Établir une équation de la réaction entre un oxydant et un réducteur, les couples oxydant-réducteur étant donnés.

Extrait du programme de Terminale

Notions	Capacités exigibles
Transformation spontanée modélisée par une réaction d'oxydo-réduction. Pile, demi-piles, pont salin ou membrane, tension à vide. Fonctionnement d'une pile ; réactions électrochimiques aux électrodes. Usure d'une pile, capacité électrique d'une pile. Oxydants et réducteurs usuels.	Justifier la stratégie de séparation des réactifs dans deux demi-piles et l'utilisation d'un pont salin. Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, le fonctionnement d'une pile. Déterminer la capacité électrique d'une pile à partir de sa constitution initiale. Réaliser une pile, déterminer sa tension à vide et la polarité des électrodes, identifier la transformation mise en jeu, illustrer le rôle du pont salin. Citer des oxydants et des réducteurs usuels : eau de Javel, dioxygène, dichlore, acide ascorbique, dihydrogène, métaux. Justifier le caractère réducteur des métaux du bloc s.

Extrait du programme de BCPST 1

Notions	Capacités exigibles
Oxydants et réducteurs, nombre d'oxydation. Couple oxydant-réducteur. Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du dichlore, du peroxyde d'hydrogène, du dioxygène, du dihydrogène, des métaux. Application à la chaîne d'oxydation des alcools.	Lier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant. Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique. Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
Pile, tension à vide, potentiel d'électrode, potentiel standard, relation de Nernst. Réactions électrochimiques aux électrodes. Diagrammes de prédominance ou d'existence : tracé et exploitation.	Modéliser le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode. Déterminer la capacité électrique d'une pile. Réaliser une pile et étudier son fonctionnement
Réaction d'oxydo-réduction. Constante thermodynamique d'équilibre. Dismutation et médiamutation. Exploitation de diagrammes de prédominance ou d'existence. Composition d'un système à l'état final.	Identifier une réaction d'oxydo-réduction à partir de son équation. Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction modélisant une transformation en solution aqueuse et déterminer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre. Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples mis en jeu. Extraire les données thermodynamiques pertinentes de tables pour étudier un système en solution aqueuse. Exploiter les diagrammes de prédominance ou d'existence pour identifier les espèces incompatibles ou prévoir la nature des espèces majoritaires. Déterminer la composition du système dans l'état final pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique, en simplifiant éventuellement les calculs à l'aide d'une hypothèse adaptée.
Influence du pH sur les propriétés d'oxydo-réduction; potentiel standard apparent en biologie.	Relier le pouvoir oxydant ou réducteur d'un couple à son potentiel standard apparent.

Extraits de rapport de jury du concours AGRO-VETO

- L'expression de la constante thermodynamique d'une réaction électrochimique en fonction des potentiels standards des couples impliqués est connue correctement par seulement une moitié des candidats.
- Le nombre d'oxydation est une notion visiblement encore mal maîtrisée. Il est recommandé d'écrire un nombre d'oxydation en chiffres romains et qu'un nombre d'oxydation est défini pour un atome (pas pour toute une molécule).
- Les étudiants commettent trop souvent d'erreurs en écrivant des demi-équations rédox et des équations rédox.
- L'identification d'un oxydant ou d'un réducteur a parfois posé problème.
- Le schéma de principe d'une pile comporte deux compartiments reliés par une jonction électrolytique, il fallait également identifier l'anode siège de l'oxydation et la cathode siège de la réduction. Un trop grand nombre de candidats fait circuler les électrons dans la jonction électrolytique.

Introduction : les réactions d'oxydoréduction sont le siège de transferts d'électrons entre entités chimiques et produisent ainsi de l'énergie utilisable. Dans la chimie du vivant, ce sont elles qui permettent le fonctionnement d'un organisme par le biais de l'oxydation des aliments absorbés, Dans le domaine technologique, les générateurs électrochimiques que sont les piles et qui sont le siège également de réactions d'oxydo-réduction, ont pris une place fondamentale pour l'alimentation en énergie des véhicules à moteur électrique et des smartphones en autres.

I. Équilibre d'oxydoréduction

1. Couple oxydant/réducteur

a. Oxydant et réducteur

Définitions :

b. Réduction et oxydation

Un couple **d'oxydoréduction (ou rédox)** est un couple dont les membres sont liés par une relation d'échange électronique. Il est traditionnellement noté sous la forme $\mathrm{Ox/Red}$.

Réduction :

Oxydation :

On traduit l'échange formel d'électrons $\mathrm{e^-}$ entre l'oxydant et le réducteur d'un couple par une demi-équation électronique (que l'on écrit en général en milieu acide) :

Demi-équation de réduction : $\alpha\ \mathrm{Ox} + \beta\ \mathrm{H^+_{(aq)}} + n\mathrm{e^-} = \gamma\ \mathrm{Red} + \delta\ \mathrm{H_2O_{(\ell)}}$

Demi-équation d'oxydation : $\gamma\ \mathrm{Red} + \delta\ \mathrm{H_2O_{(\ell)}} = \alpha\ \mathrm{Ox} + \beta\ \mathrm{H^+_{(aq)}} + n\mathrm{e^-}$

Exemple : $\mathrm{Cu^{2+}/Cu_{(s)}}$

Réduction de l'ion Cu(II) : $\mathrm{Cu^{2+} + 2\ e^- = Cu_{(s)}}$

Oxydation du cuivre : $\mathrm{Cu_{(s)} = Cu^{2+} + 2\ e^-}$

Moyen mnémotechnique : oxydant gourmand, réducteur donneur

c. Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels (à connaître)

Oxydants usuels (et couple associé) :

Ions permanganate (violet) :

Ions hypochlorite (dans l'eau de Javel) :

Dichlore :

Diiode (brun-jaune) :

Réducteurs usuels (et couple associé) :

Ions thiosulfate :

Les métaux, quelques exemples : (plusieurs ions oxydés sont envisageables dans de nombreux cas de métaux)

Sodium :

Fer :

Cas particuliers de couples avec ampholyte :

Le péroxyde d'hydrogène (eau oxygénée), $\mathrm{H_2O_2}$, et l'eau sont deux ampholytes et interviennent dans les couples suivants :

Couples de l'eau oxygénée :

Couples de l'eau :

Ainsi on remarque que le dioxygène est un oxydant tandis que le dihydrogène est un réducteur.

2. Nombre d'oxydation

Comme on l'a vu dans les exemples précédents un même élément chimique peut exister dans des « états d'oxydation » différents, l'élément fer en est un bon exemple : Fe, Fe^{2+}, Fe^{3+}. Dans les trois cas l'élément fer n'est pas entouré du même nombre d'électron et c'est cette différence qui caractérise l'aspect oxydant ou réducteur de chaque espèce : Fe est l'espèce la plus réduite, Fe^{3+} est l'espèce la plus oxydée.

De la même manière dans les entités polyatomiques le passage d'un oxydant au réducteur d'un couple, s'accompagne d'une organisation différentes des électrons impliquant une modification de « l'état d'oxydation » d'un élément chimique au sein de l'entité.

a. Définition et règles de calcul

Une grandeur a été définie pour permettre de caractériser ces différences d'états d'oxydation : le nombre ou degré d'oxydation (n.o.)

Définition :

Attention : ne pas confondre nombre de charge formelle et nombre d'oxydation

Règles :

- Pour une entité monoatomique, le nombre d'oxydation de l'unique élément correspond au nombre de charges réel
- Pour un élément au sein d'une entité polyatomique, le nombre d'oxydation de cet élément est un nombre de charges fictif :

  Quand deux éléments sont unis par une liaison covalence, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif. Le nombre d'oxydation de chaque élément est alors égal au nombre de charge fictif qui lui est ainsi attribué auquel on ajoute la charge formelle si elle existe.
- Dans une entité polyatomique, la conservation de la charge impose que la somme algébrique des nombres d'oxydation de chaque élément soit égale à la charge globale de l'entité : $\sum \text{n.o.(X)} = \text{charge globale}$

Remarque : le nombre d'oxydation d'un atome au sein d'une molécule se détermine de la même manière que le nombre de charge partielle, en analysant la polarité des liaisons dans lesquelles il est engagé.

Exercice d'application 1

Élément	F	O	Cl	N	Br	I	S
χ	4,0	3,5	3,2	3,0	2,9	2,7	2,6
Élément	C	H	Fe	Al	Mg	Li	Na
χ	2,5	2,2	1,8	1,6	1,3	1,0	0,9

Figure 1 : Électronégativité de Pauling χ_P de quelques éléments

Remarques :

- Dans un corps simple (c'est-à-dire constitué d'un seul type d'élément) et non chargé : $\text{n.o.(élément)} = 0$
- Dans la plupart des entités covalentes hétéro-nucléaires, $\text{n.o.(O)} = -\text{II}$ (exceptés les peroxydes comme H_2O_2) car l'atome d'oxygène réalise deux liaisons simples ou une liaison double et est la plupart du temps, l'atome le plus électronégatif.
- Dans de nombreux composés covalents hétéro-nucléaires, $\text{n.o.(H)} = +\text{I}$, car l'atome d'hydrogène réalise une liaison simple et est moins électronégatif que tous les atomes non métalliques.

b. Utilisation des nombres d'oxydation pour identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple

On peut construire une échelle d'oxydation d'un élément en fonction des édifices dans lesquels il se situe, et en déduire de nombreux couples oxydant/réducteur. Voici ci-dessous quelques exemples

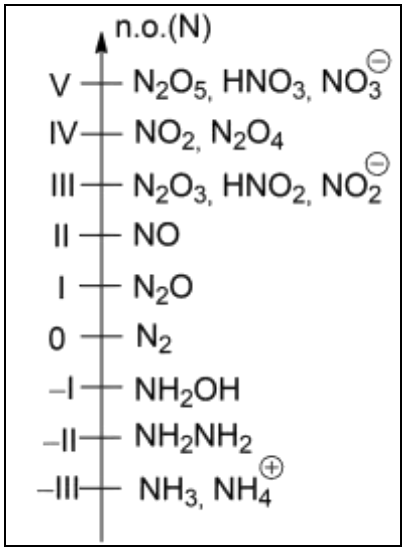


Figure 2 : n.o. de N dans diverses entités azotées

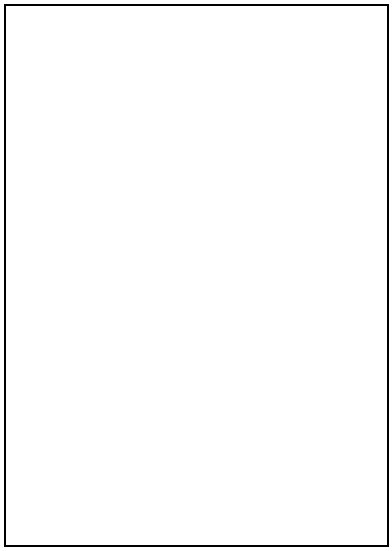


Figure 3 : n.o. de O dans diverses entités

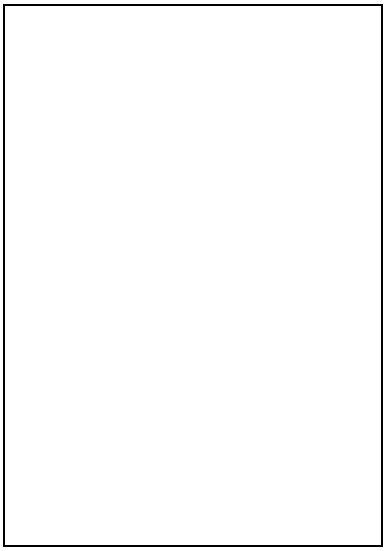


Figure 4 : n.o. de H dans diverses entités

En chimie organique et du vivant, l'élément qui voit sont nombre d'oxydation varier d'une entité à l'autre est le carbone. On pourra retenir la chaîne d'oxydation des alcools suivante (ne pas retenir les nombres d'oxydation qui diffèrent selon la structure de la chaîne carbonée).

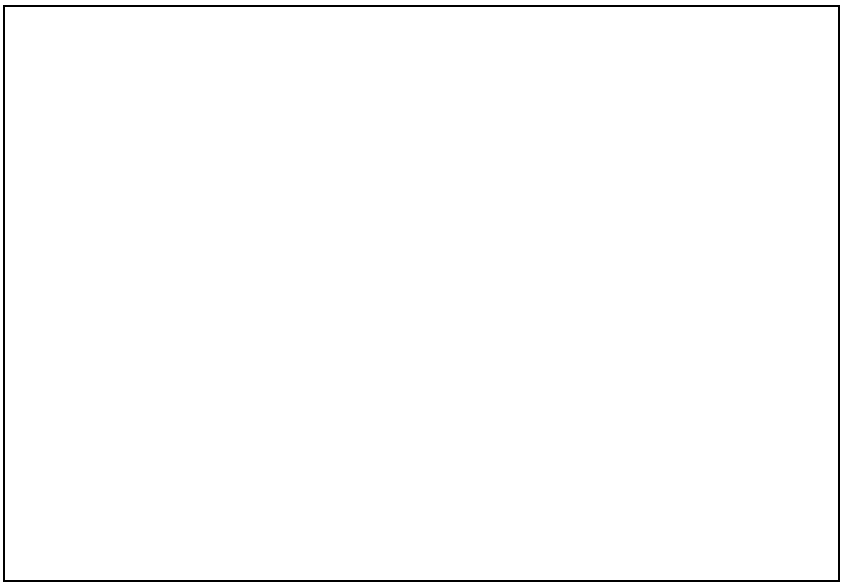


Figure 5 : n.o. de C dans diverses entités organiques – Chaîne d'oxydation des alcools primaires et secondaires

La classification des entités chimiques par n.o.(X) croissant et la classification que nous ferons plus loin par force des oxydants et force des réducteurs pourront être différentes.

c. Classification périodique et nombre d'oxydation

Position d'un élément chimique et caractère réducteur ou oxydant :

La position d'un élément chimique dans la classification périodique permet de prévoir son nombre d'oxydation maximal et son nombre d'oxydation minimal sans affirmer que ces derniers soient réellement atteints en pratique.

Nombres d'oxydation extrêmes d'un élément chimique :

Saturer les sous-couches de valence ou vider les sous-couches de valence est un facteur de stabilisation, ainsi :

Dans de très nombreux cas ces valeurs extrêmes ne sont pas atteintes, en particulier les nombres d'oxydation minimaux.

3. Demi-équations électroniques et équation de réaction d'oxydoréduction

Lors d'une réaction d'oxydoréduction, l'oxydant d'un couple réagit avec le réducteur d'un autre couple : le réducteur donne des électrons à l'oxydant.

L'écriture d'une équation de réaction d'oxydoréduction est plus complexe que celle d'une réaction acido-basique, car l'oxydant et le réducteur peuvent ne pas mettre en jeu le même nombre d'électron. Il faut donc travailler avec méthode et commencer par écrire les deux demi-équations électroniques dans le sens qui convient à la réaction

a. Méthode pour écrire les demi-équations électroniques (en milieu acide)

- Placer de chaque côté de l'égalité l'oxydant et le réducteur
- Ajuster, à l'aide de nombres stœchiométriques, les éléments autres que H et O
- Pour assurer la conservation de l'élément oxygène, ajouter des molécules d'eau
- Pour assurer la conservation de l'élément hydrogène, ajouter des protons hydratés ($H^+_{(aq)}$).
- Pour assurer la conservation des charges, ajouter des électrons.

Vérification : dans une demi-équation électronique, la valeur absolue de la variation du nombre d'oxydation des éléments concernés est égal au nombre d'électrons échangés.

b. Méthode pour ajuster une équation de réaction d'oxydoréduction

- Écrire les demi-équations électroniques de chaque couple dans le sens qui convient à la réaction, en assurant la conservation des éléments et des charges.
- On effectue une combinaison linéaire des deux demi-équations de manière à égaler le nombre d'électrons échangés : **Tous les électrons libérés par le réducteur doivent être captés par l'oxydant**.
- On simplifie les espèces identiques : les électrons en particulier doivent disparaître.

Ex. d'application 2

c. Méthode pour obtenir une équation d'oxydoréduction ayant lieu en milieu basique

La méthode précédente suppose que les couples oxydant-réducteur envisagés existent en milieu acide (on ajuste à l'aide d'ions H^+). Dans le cas de couples évoluant en milieu basique, il est nécessaire d'ajuster l'équation en faisant intervenir des ions hydroxyde HO^- au lieu des protons.

Méthodes :

- Première méthode : on ajuste directement les demi-équations d'oxydoréduction avec H_2O et HO^- (mais ce n'est pas toujours évident)
- Deuxième méthode : on écrit l'équation d'oxydoréduction en ayant ajusté avec les ions H^+, cette équation est fictive. On ajoute ensuite de part et d'autre de l'équation autant d'ions HO^- qu'il y a d'ions H^+ à faire disparaître ($H^+ + HO^-$ donneront H_2O)

Ex. d'application 3

4. Couples d'oxydoréduction de l'eau

Dans la molécule d'eau H_2O, les nombres d'oxydation respectifs des éléments hydrogène et oxygène sont $+I$ et $-II$. Il est donc possible d'envisager deux cas, suivant l'élément considéré.

a. H_2O en tant qu'oxydant

La molécule d'eau peut subir une réduction au cours de laquelle le nombre d'oxydation de l'élément hydrogène diminue. Le couple rédox mis en jeu est :

b. H_2O en tant que réducteur

La molécule d'eau peut subir une oxydation au cours de laquelle le nombre d'oxydation de l'élément oxygène augmente. Le couple rédox mis en jeu est :

5. Réactions de dismutation et de médiamutation

Tout comme dans le cadres des réactions acido-basiques, les ampholytes rédox peuvent participer à une réaction d'oxydo-réduction en tant qu'oxydant et réducteur.

Définitions :

- La réaction au cours de laquelle un ampholyte réagit « sur lui-même » est appelée réaction de dismutation
- La réaction inverse est appelée réaction de médiamutation

Exemples :

Dismutation du peroxyde d'hydrogène (réaction thermodynamique très favorable mais très lente) :

$H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(\ell)}$:

$O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)}$:

Un exemple de médiamutation : la synthèse de l'eau à partir de dioxygène et dihydrogène gazeux (réaction utilisée dans les piles à hydrogène).

$O_{2,(g)}/H_2O_{(\ell)}$:

$H^+_{(aq)}/H_{2,(g)}$:

---

6. Réaction d'oxydoréduction en chimie organique et en chimie du vivant

a. Oxydation des alcools en synthèse organique

Les réactions d'oxydo-réduction en synthèse organique sont très utilisées. En particulier la chaîne d'oxydation des alcools. On utilise des oxydants minéraux tels que les ions permanganate, en solution aqueuse acidifiée. Un alcool ne peut être oxydé, que si l'atome de carbone fonctionnel est lié à un atome d'hydrogène. Ainsi :

- Un alcool primaire s'oxydera en aldéhyde puis en acide carboxylique.
- Un alcool secondaire s'oxydera en cétone.
- Un alcool tertiaire ne pourra pas s'oxyder.

L'oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique est souvent plus rapide que l'oxydation de l'alcool primaire en aldéhyde. Il est dont difficile de s'arrêter au stade de l'aldéhyde avec les oxydants classiques.

Figure 5 : Chaîne d'oxydation des alcools

Ecrivons les demi-équations électroniques des couples mis en jeu :

Oxydation de l'alcool primaire en aldéhyde ($R-\mathrm{CH{=}O}/R-\mathrm{CH_2}-\mathrm{OH}$) :

Oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique ($R-\mathrm{CO_2H}/R-\mathrm{CHO}$) :

Oxydation de l'alcool primaire en acide carboxylique ($R-\mathrm{CO_2H}/R-\mathrm{CH_2}-\mathrm{OH}$) :

Oxydation de l'alcool secondaire en cétone ($RR'\,\mathrm{C{=}O}/R\,R''\mathrm{CH}-\mathrm{OH}$) :

Ecrivons la demi-équation électronique associée à l'oxydant permanganate ($\mathrm{MnO_4^-}/\mathrm{Mn^{2+}}$)

Ecrivons l'équation de réaction d'oxydoréduction dans le cadre de l'oxydation d'un alcool primaire en aldéhyde par l'action de l'ion permanganate.

Oxydation d'un alcool primaire en aldéhyde :

$$R-\mathrm{CH_2OH} = R-\mathrm{CHO} + 2\mathrm{H^+} + 2\mathrm{e^-}$$

$$\mathrm{MnO_{4\,(aq)}^-} + 8\mathrm{H_{(aq)}^+} + 5\mathrm{e^-} = \mathrm{Mn_{(aq)}^{2+}} + 4\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}}$$

b. Application à la glycolyse : NAD^+ un accepteur d'électron et de proton

La glycolyse est un mécanisme catalysé de régénération d'ATP. Cette régénération non spontanée nécessite d'être couplée à une réaction d'oxydo-réduction. Au cours de ce processus, on assiste à :

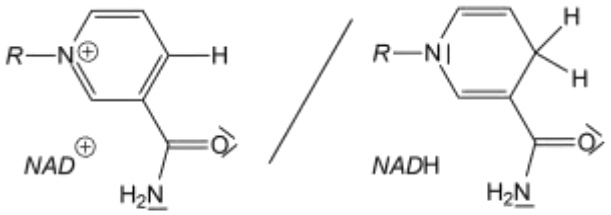
- Deux synthèses d'ATP par phosphorylation d'ADP

$$2\mathrm{ADP}^{3-}{}_{(aq)} + 2\mathrm{HPO_4}^{2-}{}_{(aq)} + 2\mathrm{H}^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons 2\ \mathrm{ATP}^{4-}{}_{(aq)} + 2\mathrm{H_2O}_{(\ell)}$$

- Couplée à une réaction d'oxydo-réduction au cours de laquelle un oxydant NAD^+ oxyde une molécule de glucose en ion pyruvate (base conjuguée de l'acide pyruvique, couple acido-basique de $pK_a = 2{,}4$, la base est donc prédominante à un pH biologique).

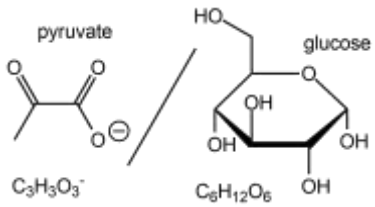
Couples rédox mis en jeu et demi-équations électroniques :

Couple : $NAD^+/NADH$:



NAD pour nicotinamide adénine dinucléotide

Couple : ion pyruvate / glucose



Demi-équation :

Demi-équation :

Equation d'oxydo-réduction :

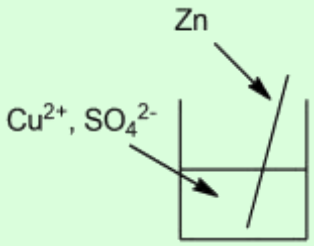
L'équation de la réaction globale est donc :

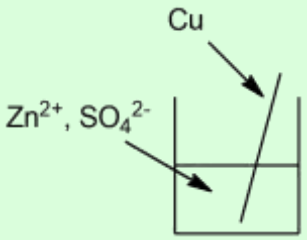
$$2\ NAD^+_{(aq)} + \mathrm{C_6H_{12}O_{6,(aq)}} + 2\mathrm{ADP}^{3-}_{(aq)} + 2\mathrm{HPO_4}^{2-}_{(aq)} \rightleftharpoons 2\ NADH_{(aq)} + 2\ \mathrm{C_3H_3O_{3,(aq)}^-} + 2\ \mathrm{H}^+_{(aq)} + 2\ \mathrm{ATP}^{4-}_{(aq)} + 2\mathrm{H_2O}_{(\ell)}$$

II. Pile électrochimique et potentiel d'électrode

1. Description d'une pile : exemple de la pile Daniell

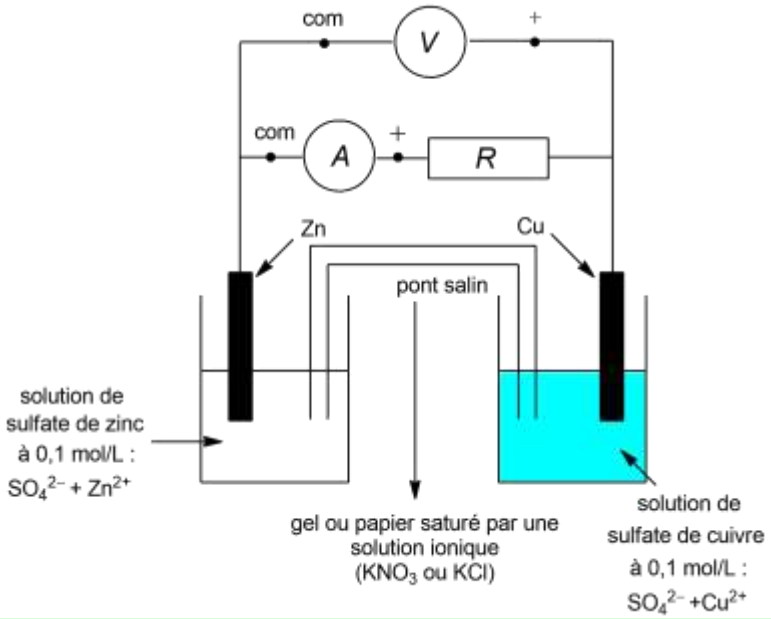
a. Expérience préliminaire





b. Construction d'une pile : la pile Daniell en fonctionnement

Étudions le montage suivant, constituant la pile Daniell :



Observations :

Pôles de la pile :

Réactions aux électrodes :

Déplacement des porteurs de charges :

Remarque : les réactions aux électrodes sont des réactions qui ont réellement lieu, avec électrons libres qui se déplacent dans le circuit électrique extérieur, d'où un symbolisme différent : → à la place de = .

2. Principe général et vocabulaire

Dans une pile électrochimique, il y a un transfert indirect d'électrons entre deux couples rédox, sans contact entre les deux réactifs, par l'intermédiaire de deux électrodes (conducteurs plongeant dans une solution) et de conducteur électriques.

a. Demi-pile et électrode

Une demi-pile peut être le siège d'un transfert de charge à l'interface séparant les deux phases.

b. Pile

Cette jonction peut être soit une **paroi poreuse**, soit un **pont salin** (solution conductrice dans un gel placé dans un tube en U) qui permet aux ions de circuler mais dont la nature du milieu (gel ou verre poreux) empêche le mélange par convection (mouvement macroscopique de matière).

c. Écriture conventionnelle d'une pile

Plusieurs conventions sont utilisées :

- le pôle négatif de la pile (où se produit la réaction d'oxydation) est représenté à gauche et le pôle positif (où se produit la réaction de réduction) se trouve à droite,
- une barre verticale « | » sépare deux phases différentes (solide et liquide par exemple),
- une double barre verticale « || » représente la jonction électrolytique.

Cas de la pile Daniell :

d. Force électromotrice d'une pile

Lorsque la pile fonctionne la différence de potentiel est plus faible car la pile possède une résistance interne (caractéristique d'un dipôle de Thévenin)

e. Pile en fonctionnement : anode et cathode

Lorsque la pile est en fonctionnement une électrode est siège d'une oxydation, l'autre d'une réduction.

Cas de la pile Daniell : la cathode est l'électrode de cuivre, l'anode est l'électrode de zinc.

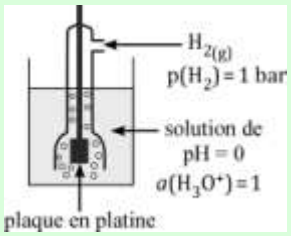
3. Potentiel d'électrode

Seules les différences de potentiel sont mesurables. On va pourtant par la suite donner des valeurs de potentiel d'une électrode, mais pour cela il faut avoir choisi une électrode de référence à partir de laquelle aura été mesurée une différence de potentiel.

a. Electrode standard à hydrogène

La **demi-pile** associée au couple $\mathbf{H^+_{(aq)}/H_{2(g)}}$ dans les conditions standard, ($[H_3O^+] = 1\ \text{mol.L}^{-1}$ donc $\text{pH} = 0, P_{H_2} = 1\ \text{bar}$), est appelée :

On lui attribue **conventionnellement** un potentiel nul, appelée potentiel standard de l'ESH, noté $\boldsymbol{E}°(\mathbf{H^+_{(aq)}/H_{2(g)}})$:



Remarque :

c'est une électrode théorique : on ne peut en donner que des réalisations approchées.

b. Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydo-réduction d'un couple

Le **potentiel d'électrode** d'un couple redox assimilé au **potentiel d'oxydo-réduction** du couple est la *f.e.m.* algébrique d'une cellule dans laquelle l'électrode de gauche est l'électrode standard à hydrogène (ESH) et l'autre demi-pile fait intervenir le couple redox considéré :

Cette différence de potentiel est algébrique car l'ESH est toujours placé à gauche, qu'elle soit le pôle + ou – de la pile ainsi construite. Ainsi le potentiel d'oxydoréduction d'un couple peut-être positif ou négatif (supérieur à celui de l'ESH ou inférieur à celui de l'ESH).

c. Formule de Nernst – potentiel standard d'un couple rédox

Soit le couple Ox/Red de demi-équation électronique suivante, ajustée en milieu acide :

$$\alpha\ \text{Ox}_{(aq)} + n\ \text{e}^- + \sum_i \alpha_i A_i = \beta\ \text{Red} + \sum_j \beta_j B_j$$

La **relation de Nernst** donne l'expression du **potentiel d'oxydo-réduction** de ce couple à l'équilibre :

Avec :

Pour $T = 298$ K, il est possible d'écrire une expression approchée :

Les tables donnent les potentiels standard à $T = 298$ K (25°C) et à $\text{pH} = 0$: il faut donc écrire les demi-équations d'oxydoréduction avec les ions H^+ et non HO^- si on veut utiliser la relation de Nernst.

Ex. d'application 4

4. Retour sur le fonctionnement de la pile Daniell

a. Prévision du sens de fonctionnement de la pile

$E°(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}34$ V

$E°(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76$ V

Ex. d'application 5

A l'aide de la relation de Nernst, connaissant les potentiels rédox standard des deux couples mis en jeu, on peut calculer le potentiel de chaque électrode et ainsi en déduire la polarité de la pile.

On écrit les demi-équations électroniques de chaque couple sans se préoccuper du sens réel de la transformation électrochimique, pour déterminer le nombre d'électrons mis en jeu.

On écrit les relations de Nernst en utilisant les concentrations introduites des différents solutés.

Potentiel de l'électrode de cuivre :

Potentiel de l'électrode de zinc :

Conclusion :

Remarque : en général, les valeurs de concentrations sont telles que si $E_1^o > E_2^o$ alors $E_1 > E_2$.

b. Fin de vie d'une pile

Les compositions des **deux demi-piles** de la pile Daniell **évoluent** au fur et à mesure que la pile débite jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint. En effet :

Pour le couple 1, $Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}$: la concentration en ions $\mathbf{Cu^{2+}}$**diminue**. Quand l'équilibre est atteint, le potentiel a diminué selon la relation de Nernst : $E(Cu^{2+}/Cu) = E°(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0{,}059}{2}\log\left([Cu^{2+}]_{eq}/c°\right)$

Pour le couple 2, $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}$: la concentration en ions $\mathbf{Zn^{2+}}$ **augmente**. Quand l'équilibre est atteint, le potentiel a augmenté selon la relation de Nernst : $E(Zn^{2+}/Zn) = E°(Zn^{2+}/Zn) + \frac{0{,}059}{2}\log\left([Zn^{2+}]_{eq}/c°\right)$

Propriété :

c. Charge débitée par une pile et capacité électrique d'une pile

Il est possible de calculer la charge électrique qu'a débitée une pile pendant sa durée de fonctionnement, voire la charge maximale qu'elle peut débitée, appelée capacité électrique d'une pile.

Calcul de la charge débitée (Q en coulomb) par une pile pendant une certaine durée de fonctionnement :

- Si on connait la durée de fonctionnement Δt de la pile et son intensité de fonctionnement I supposée constante, alors :

- Si on connait la masse ou la quantité de matière d'un produit formée ou d'un réactif consommé, on peut en déduire l'avancement de la réaction au moment de l'arrêt du fonctionnement de la pile. Ainsi, on en déduit la charge débitée :

Capacité électrique d'une pile :

La **capacité électrique** d'une pile $\boldsymbol{Q_{max}}$ est la **charge électrique maximale** que peut **débiter** cette pile pendant **toute la durée** de son **fonctionnement**. Elle est donnée par l'expression suivante :

Remarque : les constantes thermodynamiques d'équilibre des réactions d'oxydo-réduction support du fonctionnement des piles sont la plupart du temps très élevées, les transformations sont alors considérées comme totales et $\xi_f = \xi_{max}$.

5. Exemples d'électrodes

Les électrodes sont utiles pour construire une pile mais peuvent aussi avoir leur utilité propre, soit comme indicatrice de la concentration en soluté spécifique, soit en tant qu'électrode de référence car de potentiel constant.

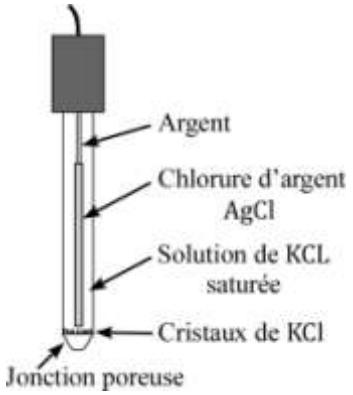
a. Electrodes de potentiel constant : électrodes de référence

L'électrode standard à hydrogène est d'une utilisation délicate et on préfère avoir recours à d'autres électrodes de référence « plus pratiques » dont le potentiel d'électrode est constant dans les conditions d'utilisation adaptées. Deux électrodes de référence sont très utilisées en pratique :

Électrode de référence au chlorure d'argent : $\mathrm{AgCl_{(s)}/Ag_{(s)}}$

Le réducteur du couple est l'argent solide Ag en contact avec l'oxydant AgCl, du chlorure d'argent, solide ionique peu soluble formé d'ions $\mathrm{Ag^+}$ et $\mathrm{Cl^-}$. L'électrode plonge dans la solution de KCl saturée.

L'équilibre $\mathrm{KCl_{(s)} \rightleftharpoons K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}}$ permet de fixer la concentration en ions $\mathrm{Cl^-}$à une valeur constante.
La concentration fixée en ions chlorure impose ainsi un potentiel d'électrode constant pour l'électrode au chlorure d'argent.

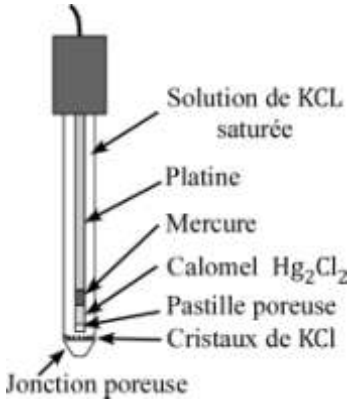


Électrode de référence au calomel saturée : $\mathrm{Hg_2Cl_{2\,(s)}/Hg_{(\ell)}}$

Le réducteur du couple est le mercure liquide Hg en contact avec l'oxydant $\mathrm{Hg_2Cl_2}$ (appelé calomel), solide ionique peu soluble formé d'ions $\mathrm{Hg_2^{2+}}$ et $\mathrm{Cl^-}$. L'électrode plonge dans la solution de KCl saturée.

L'équilibre $\mathrm{KCl_{(s)} \rightleftharpoons K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}}$ permet de fixer la concentration en ions $\mathrm{Cl^-}$à une valeur constante.

La concentration fixée en ions chlorure impose ainsi un potentiel d'électrode constant pour l'électrode au calomel saturé.



La jonction poreuse entre la solution saturée en KCl et la solution extérieure joue le rôle de pont salin et permet le contact électrique avec la solution dans laquelle les électrodes sont introduites.

b. Electrodes indicatrice de la concentration en certains ions

Certaines électrodes possèdent un potentiel uniquement fonction de la concentration en une espèce ionique. Couplées à une électrode de référence ces électrodes permettent de suivre l'évolution du potentiel d'électrode d'un couple oxydant-réducteur en solution dans le cas d'un dosage par titrage suivi par potentiométrie.

Electrode d'argent : $\mathrm{Ag^+_{(aq)}/Ag_{(s)}}$

Un exemple d'électrode de ce type est l'électrode d'argent : un fil d'argent plonge dans une solution contenant des ions $\mathrm{Ag^+}$. La mesure de E (en mesurant une différence de potentiel avec une électrode de référence) permet de connaître la concentration en ions argent : cette électrode est indicatrice de la concentration en ions $\mathrm{Ag^+}$. Elle peut donc être utile pour doser les ions argent dans une solution :

$$E\left(\mathrm{Ag^+_{(aq)}/Ag_{(s)}}\right) = E^\circ\left(\mathrm{Ag^+_{(aq)}/Ag_{(s)}}\right) + \frac{0{,}059}{1}\log\left(\frac{[\mathrm{Ag^+}]}{c^\circ}\right)$$

Electrode de verre :

L'électrode de verre possède un potentiel, fonction affine du pH de la solution dans laquelle elle plonge. Cf. fiche technique pour plus de détails.

Ex. d'application 6

III. Application à la prévision des réactions d'oxydoréduction

1. Classement des couples rédox

La connaissance du potentiel standard permet de comparer les couples oxydant-réducteur les uns par rapport aux autres, tout comme le pK_a le permet pour les couples acide-base.

Propriété :

Les couples rédox sont ainsi classés sur une échelle des potentiels standard tabulés à 298 K avec un axe orienté vers le haut :

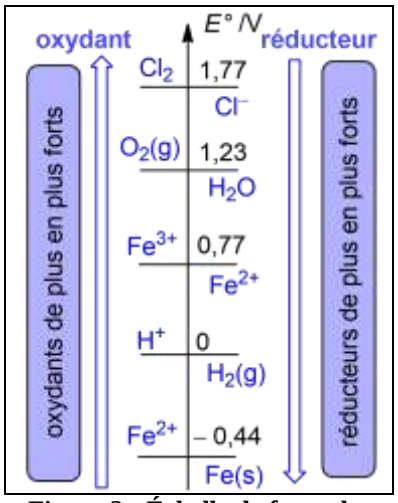


Figure 3 : Échelle de force des oxydants et des réducteurs

- Les potentiels standard sont donnés à pH = 0, ainsi les demi-équations électroniques doivent être ajustées en milieu acide et non en milieu basique pour pouvoir les utiliser.
- Les valeurs des couples de l'eau sont à connaître.
- En termes d'ordre de grandeur les potentiels standard sont compris pour la plupart entre -3 V et 3 V.

2. Diagrammes de prédominance ou d'existence

Ex. d'application 7

Tout comme pour un couple acide-base, il est possible pour un couple oxydant-réducteur, de tracer un diagramme présentant deux domaines de stabilité disjoints. On parlera de domaine de prédominance quand les deux espèces du couple rédox sont en solution. Si une des espèces est un solide ou un gaz, on parlera de domaine d'existence de la phase solide ou gazeuse.

a. Diagramme de prédominance

On ne tracera que des diagrammes de prédominance simple avec comme condition de frontière entre les deux domaines : $[\mathrm{Ox}]_{\mathrm{eq}} = [\mathrm{Red}]_{\mathrm{eq}}$ (il existe d'autres conventions, hors programme). On délimitera donc deux zones de potentiel pour lesquelles on a $[\mathrm{Ox}]_{\mathrm{eq}} > [\mathrm{Red}]_{\mathrm{eq}}$ ou $[\mathrm{Red}]_{\mathrm{eq}} > [\mathrm{Ox}]_{\mathrm{eq}}$. Le potentiel délimitant les deux zones sera appelé potentiel frontière et il n'est pas forcément égal au potentiel standard rédox du couple, car il peut dépendre du pH de la solution et de la concentration totale en oxydant et en réducteur.

Il est donc tracé pour une valeur de pH fixée et une concentration totale c_{tot} en oxydant et réducteur du couple, fixée. Mettons cela en évidence sur deux exemples.

Exemple 1 : couple $\mathrm{Fe}^{3+}_{(\mathrm{aq})}/\mathrm{Fe}^{2+}_{(\mathrm{aq})}$, $E°\left(\mathrm{Fe}^{3+}_{(\mathrm{aq})}/\mathrm{Fe}^{2+}_{(\mathrm{aq})}\right) = 0{,}77\ \mathrm{V}$

Demi-équation électronique :

Relation de Nernst à $298\ \mathrm{K}$:

Déterminons le potentiel frontière E_{fron} pour lequel les concentrations en oxydant et réducteurs sont égales :

Conclusion :

Exemple 2 : couple $S_4O_{6(aq)}^{2-}/S_2O_{3(aq)}^{2-}$, $E^\circ\left(S_4O_{6(aq)}^{2-}/S_2O_{3(aq)}^{2-}\right) = 0{,}090$ V

Demi-équation électronique :

Relation de Nernst à 298 K :

Déterminons le potentiel frontière E_{fron} pour lequel les concentrations en oxydant et réducteurs sont égales :

Les concentrations ne se simplifient pas, on est donc obligé de faire intervenir la concentration dite « de tracé » :

Le diagramme de prédominance se donne donc en indiquant la concentration dite de tracé

Conclusion : on admettra (c'est long à démontrer)

Généralisation :

On admettra que pour tous les couples rédox pour lesquels l'oxydant et le réducteur sont des solutés :

Pour les couples rédox qui font intervenir H^+ dans la demi-équation rédox, le potentiel frontière sera dépendant du pH de la solution. Nous en parlerons plus en détail plus loin.

b. Diagramme d'existence

Ce type de diagramme s'applique si les deux espèces du couple ne sont pas dans la même phase, l'une est en phase dissoute, l'autre est gazeuse ou est un solide. En effet dans ce cas on ne peut pas parler de concentration pour l'espèce en phase gaz ou le solide. La détermination du potentiel frontière s'effectue différemment selon qu'il y ait une espèce solide ou gazeuse. Analysons deux exemples.

Exemple 1 : couple $\mathrm{Fe}^{2+}_{(aq)}/\mathrm{Fe}_{(s)}$, $E°\left(\mathrm{Fe}^{2+}_{(aq)}/\mathrm{Fe}_{(s)}\right) = -0{,}44\ \mathrm{V}$

Demi-équation électronique :

Relation de Nernst à $298\ \mathrm{K}$:

Comme pour les diagrammes de prédominance, il faut se fixer une concentration de tracé c_{tra}.

Remarque : pour $E > E_{\mathrm{front}}$, le potentiel du couple $\mathrm{Fe}^{3+}_{(aq)}/\mathrm{Fe}^{2+}_{(aq)}$ intervient : $\mathrm{Fe}^{2+}_{(aq)}$ prédomine jusqu'à atteindre le potentiel frontière du couple $\mathrm{Fe}^{3+}_{(aq)}/\mathrm{Fe}^{2+}_{(aq)}$.

Exemple :

Exemple 2 : $O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)}$, $E°\left(O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)}\right) = 0{,}69$ V

Demi-équation électronique :

Relation de Nernst à 298 K :

Pour établir le potentiel de frontière dans cet exemple il y a trois grandeurs de tracé à préciser !!

A la frontière : $p(O_2) = p_{tra} = 1$ bar et $[H_2O_2] = c_{tra}$

Pour $E < E_{front}$:

Pour $E > E_{front}$:

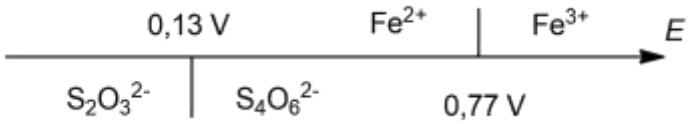
Exemple :

c. Utilisation des diagrammes de prédominance ou d'existence

Ces diagrammes sont surtout utilisés pour prévoir les réactions rédox spontanées en identifiant les espèces compatibles et incompatibles.

Définition :

Exemple : couples $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$ et ${S_4O_6}^{2-}_{(aq)}/{S_2O_3}^{2-}_{(aq)}$



Les ions thiosulfates $S_2O_3^{2-}$ ne sont pas compatibles avec les ions Fe^{3+} et réagiront spontanément (réaction très avancée) pour former les ions tétrathionates $S_4O_6^{2-}$ et Fe^{2+}, espèces compatibles, car présentant une zone de potentiel commune (entre 0,13 V et 0,77 V).

Remarque : cette conclusion pourra être retrouvée à l'aide de la constante thermodynamique de la réaction ($K° > 1$) que l'on va apprendre à calculer au paragraphe suivant. L'avantage des diagrammes c'est qu'on les trouve dans les tables thermodynamiques déjà tout prêt et qu'ils tiendront compte de l'influence d'autres facteurs tel que le pH (*cf.* programme de 2ème année).

3. Constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction rédox

On considère la réaction d'oxydation de red_1 par l'oxydant ox_2, se déroulant en milieu acide. Les couples mis en jeu sont donc $\mathrm{ox}_1/\mathbf{red_1}$ et $\mathbf{ox_2}/\mathrm{red}_2$.

On notera $E_1° = E°(\mathrm{ox}_1/\mathrm{red}_1)$, $E_2° = E°(\mathrm{ox}_2/\mathrm{red}_2)$ et n le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction.

La constante standard d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction vaut :

Ex. d'application 7

Exemple :

$$2\mathrm{H}^+_{(\mathrm{aq})} + 2\mathrm{e}^- = \mathrm{H}_{2\,(\mathrm{g})} \quad (\times 2)$$
$$2\mathrm{H}_2\mathrm{O}_{(\ell)} = \mathrm{O}_{2\,(\mathrm{g})} + 4\mathrm{H}^+_{(\mathrm{aq})} + 4\mathrm{e}^-$$
$$2\mathrm{H}_2\mathrm{O}(\ell) \rightleftharpoons 2\mathrm{H}_2(\mathrm{g}) + \mathrm{O}_2(\mathrm{g}) \qquad K° = 10^{\frac{4\times(0-1{,}23)}{0{,}059}} = 10^{-83{,}4} \gg 1$$

L'échelle des potentiels standard pourra permettre visuellement de déterminer si une constante standard est supérieure ou inférieure à 1 :

À la différence des réactions acido-basiques les constantes seront quasiment toujours TRES grandes devant 1 ou TRES petites devant 1 : les hypothèses posées seront très souvent toujours validées (sauf quand le pH influence l'équilibre *cf.* dernière partie et diagrammes potentiel-pH en 2ème année).

Ex. d'application 8

Et en particulier, La réaction de dismutation de l'eau de constante égale à 10^{-41}, sera toujours considérée comme d'avancement nul !!

4. Détermination du système final à l'aide de la méthode de la réaction prépondérante unique

Pour déterminer les concentrations des espèces majoritaires en solution on pourra utiliser la méthode de la réaction prépondérante vu dans le chapitre sur les réactions acido-basiques :

- Faire la liste des espèces rédox introduites initialement
- Représenter une échelle de potentiel standard et entourer les espèces présentes
- Identifier la Réaction Prépondérante (RP), celle de plus grande constante d'équilibre, faisant intervenir l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort.
- Résoudre la loi de Guldberg et Waage avec ou sans hypothèse.

5. Influence du pH – notion de potentiel standard apparent

a. Nature des couples en fonction du pH

Les réactions d'oxydo-réduction sont fortement influencées par le pH de la solution. Les couples rédox mis en jeu peuvent être différents selon le pH, si les espèces rédox participent aussi à des couples acido-basiques.

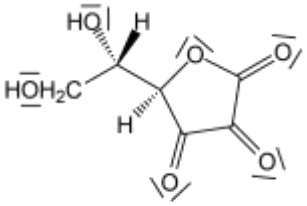
Exemple : l'ion hypochlorite ClO^- est l'oxydant du couple ClO^-/Cl^-, mais il est aussi la base du couple $HClO/ClO^-$, de $pK_a = 7{,}5$. Ainsi :

- pour un pH $< 7{,}5$: le couple rédox à envisager est $HClO/Cl^-$, de potentiel standard $E°(HClO/Cl^-) = 1{,}49$ V
- pour un pH $> 7{,}5$: le couple rédox à envisager est ClO^-/Cl^-, de potentiel standard $E°(ClO^-/Cl^-) = 1{,}71$ V

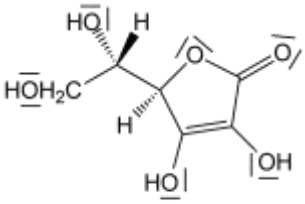
b. Exemple d'influence du pH sur l'avancement d'une réaction rédox

Le pH de la solution s'il est fixé, va influencer l'avancement d'une réaction rédox. Le taux d'avancement de certaines réactions rédox dépend de la valeur de la constante d'équilibre mais aussi du pH (quand les ions H^+ interviennent dans les demi-équations électroniques). Voyons ceci sur un exemple.

On s'intéresse à la réduction de l'acide deshydroascorbique (DHA) en acide L-ascorbique (ASC) par les ions étain(IV).



acide déshydroascorbique (DHA)



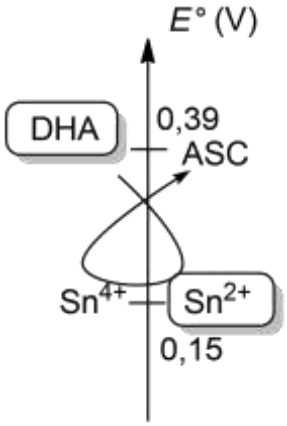
acide L-ascorbique (ASC)

Dans le milieu réactionnel à pH tamponné les concentrations introduites sont : $c(\text{DHA}) = 0{,}10$ mol. L^{-1}, $c(Sn^{2+}) = 0{,}10$ mol. L^{-1}.

Potentiels standard à pH $= 0$

$E°(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0{,}15$ V

$E°(\text{DHA}/\text{ASC}) = 0{,}39$ V



La réaction ayant lieu est la suivante :

$$Sn^{2+}_{(aq)} = Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^-$$

$$DHA_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = ASC_{(aq)}$$

$DHA_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} + Sn^{2+}_{(aq)} = ASC_{(aq)} + Sn^{4+}_{(aq)}$				
0,10	$[H^+]_{imposé}$	0,10	0	0
$0{,}10 - x_{eq}$	$[H^+]_{imposé}$	$0{,}10 - x_{eq}$	x_{eq}	x_{eq}

Loi de Guldberg et Waage :

Analyse de la réaction à pH $= 0$: $[H^+]_{imposé} = 1{,}0$ mol. L^{-1}

Analyse de la réaction à $pH = 6$ (en supposant que les couples sont toujours les mêmes, ce qui n'est en réalité pas le cas pour l'étain) :

c. Un outil pour prédire l'influence du pH sur l'avancement de la réaction : le diagramme de prédominance

La valeur de la constante d'équilibre n'est donc pas le meilleur outil pour déterminer si une réaction d'oxydo-réduction est thermodynamiquement favorisée ou non. En revanche un diagramme de prédominance peut être un outil intéressant car il est tracé pour une valeur de pH fixé.

Traçons le diagramme de prédominance des deux couples précédents, à $\mathrm{pH} = 0$ et à $\mathrm{pH} = 7$

Couple $\mathbf{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$: $\mathrm{Sn}^{4+}_{(aq)} = \mathrm{Sn}^{2+}_{(aq)} + 2\mathrm{e}^-$

Relation de Nernst à 298 K :

Déterminons le potentiel frontière E_{fron} pour lequel les concentrations en oxydant et réducteurs sont égales :

Couple DHA/ASC : $\mathrm{DHA}_{(aq)} + 2\,\mathrm{H}^+_{(aq)} + 2\,\mathrm{e}^- = \mathrm{ASC}_{(aq)}$

Relation de Nernst à 298 K :

Déterminons le potentiel frontière E_{fron} pour lequel les concentrations en oxydant et réducteurs sont égales :

Diagramme à $\mathrm{pH} = 0$	**Diagramme à $\mathrm{pH} = 6$**

d. Un outil pour prédire l'influence du pH sur l'avancement de la réaction : le potentiel standard apparent

Pour pouvoir continuer d'utiliser une échelle de potentiel pour prédire si une réaction sera thermodynamiquement favorisée ou non, on introduit le potentiel apparent à un pH fixé.

Définition :

Le potentiel standard apparent d'un couple redox, $E^{\circ\prime}_{\mathrm{pH}}(\mathrm{Ox/Red})$, est le potentiel du couple lorsque toutes les espèces sont dans leur état standard sauf les ions $\mathrm{H^+}$. Ainsi il se définit à partir de la relation de Nernst, en réunissant $E°$ et le terme qui fait intervenir $[\mathrm{H^+}]$ dans la fonction log.

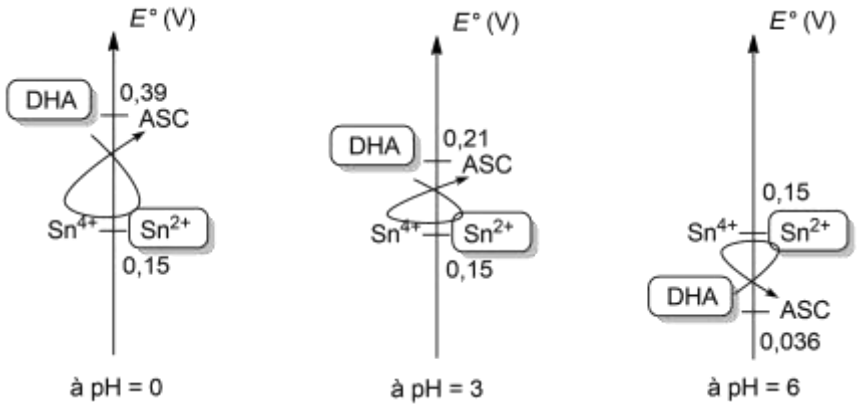
Exemple : Couple DHA/ASC : $\mathrm{DHA_{(aq)} + 2\ H^+_{(aq)} + 2\ e^- = ASC_{(aq)}}$

Relation de Nernst à 298 K :

Intérêt :

Dans des conditions opératoires où le pH imposé est différent de zéro, la comparaison des potentiels standard apparents permet de prévoir si une réaction d'oxydoréduction sera thermodynamiquement favorisée, c'est-à-dire permet de savoir si, à l'équilibre, la réaction sera très avancée ou peu avancée.

Ainsi, on peut construire une échelle de potentiels pour des pH différents dans l'exemple précédent :



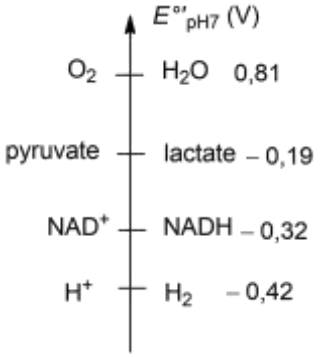
Au fur et à mesure que le pH augmente le pouvoir oxydant du DHA diminue, jusqu'à devenir plus faible que celui de $\mathrm{Sn^{4+}}$. L'utilisation de l'échelle de potentiels standard apparents à pH 6, permet de prédire que la réaction à pH 6 sera faiblement avancée. A $\mathrm{pH} = 3$, la réaction est toujours thermodynamiquement favorisée mais ne sera sûrement pas très avancée.

ATTENTION : la constante thermodynamique d'équilibre, elle, se calcule toujours à partir des potentiels standard, et on résout la loi de Guldberg et Waage en fixant la concentration en ions $\mathrm{H^+}$. L'analyse des potentiels apparents permet juste de poser la bonne hypothèse.

e. Utilisation en biochimie

Les biochimistes travaillent à $37\ °C$ et à $pH = 7$. Ainsi les potentiels standard apparents utilisés sont donnés à $pH = 7$. Ainsi en milieu biologique pour savoir si une réaction rédox sera thermodynamique favorisée ou non on compare les potentiels standard apparents $E^{o'}_{pH=7}$

Exemple :



En milieu biologique NADH peut réduire l'ion pyruvate en lactate.

6. Titrages rédox

Une réaction d'oxydo-réduction peut être le support d'un titrage. Deux types de suivi peuvent être effectués :

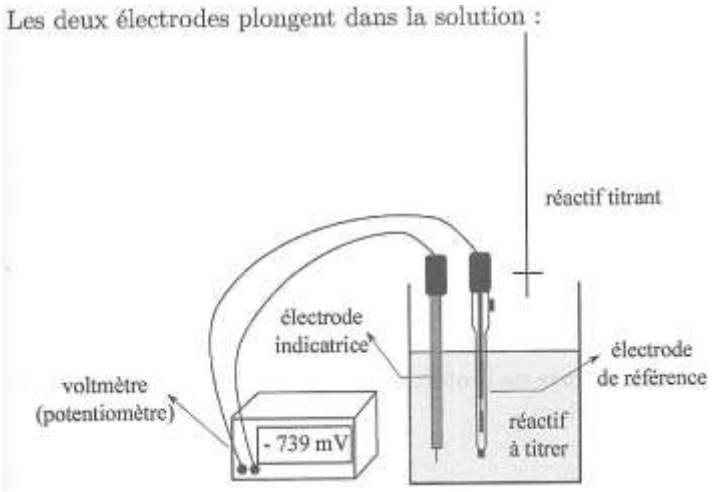
- **Suivi colorimétrique :** (*cf.* TP iodométrie)

  On utilise un indicateur de fin de titrage c'est-à-dire un couple redox dont l'une des formes subit un changement de couleur par oxydation ou réduction au niveau de l'équivalence.
  Très souvent, les réactifs eux-mêmes sont colorés (MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$…) ce qui évite l'emploi d'un indicateur redox.

- **Suivi potentiométrique :** (*cf.* TP l'année prochaine)

  On forme une pile avec une électrode indicatrice ou de travail + électrode de référence).

  On suit au cours du dosage $U = E_{\text{ind}} - E_{\text{réf}}$

  L'électrode de travail est choisie telle que son potentiel E_{ind}, donné par la formule de Nernst, dépende de concentrations d'espèces intervenant dans la réaction de titrage.

  A l'équivalence on observe un saut de potentiel qui permet alors de déterminer V_E .