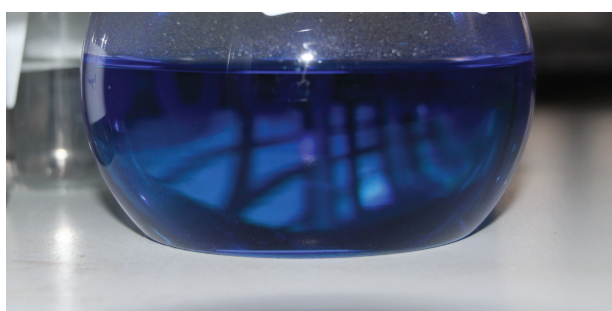


Oxydoréduction



	1
1 Réactions d'oxydoréduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Expériences	1
1.3 La particule échangée : l'électron	1
1.4 Réaction d'oxydoréduction	2
1.5 Normalité	3
1.6 Force d'un oxydant ou d'un réducteur	4
2 Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction	4
2.1 Nombre d'oxydation	4
2.2 Équilibrer une demi équation relative à un couple oxydant-réducteur	7
2.3 Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction	7
3 Pile électrochimique	10
3.1 Principe d'un pile	10
3.2 Exemple : Pile Daniell	10
3.3 Demi-pile	11
3.4 Les différents types d'électrodes	12
3.5 Force électromotrice de la pile	13
3.6 Potentiel d'électrode	14
3.7 Formule de Nernst	15
4 Prévisions des réactions d'oxydoréduction	17
4.1 Pile en fonctionnement	17
4.2 Pile usée et constante d'équilibre	18
4.3 Prévision d'une réaction rédox	18

5	Diagramme de prédominance ou d'existence	20
5.1	Définition	20
5.2	Utilisation des diagrammes de prédominance	21
6	Facteurs influençant les réactions d'oxydoréduction	22
7	Dosage	22
7.1	Principe	22
7.2	Exemple de dosage	23
8	Electrodes de référence	26
8.1	Electrode au Calomel Saturé (ECS)	26
8.2	Electrode de verre - Mesure de pH	26
9	Production d'énergie électrique	27
9.1	Pile	27
9.2	Accumulateurs	28
10	Protection contre la corrosion	28

Les réactions d'oxydo-réductions interviennent dans les combustions, certains dosages métallurgiques, la corrosion des métaux, l'électrochimie ou la respiration cellulaire. Elles sont également massivement utilisées en métallurgie : obtention de la fonte à partir de minerais composés d'oxyde de fer, par réduction, puis de fer et d'acier à partir de la fonte, par oxydation. Ces réactions sont aussi à la base de la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. Elles sont exploitées dans de nombreuses batteries (Nickel-Cadmium, Nickel-Métal hybride) que l'on utilise dans les téléphones portables, lecteur mp3...

1. Réactions d'oxydoréduction

1.1. Introduction

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

1.2. Expériences

On plonge une lame de zinc décapée Zn dans une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) bleue.



On constate :

- L'apparition d'un dépôt de cuivre sur la lame.
- La décoloration progressive de la solution de sulfate de cuivre.
- L'apparition dans la solution d'ions Zn^{2+} .

Equation bilan de la réaction d'oxydoréduction : $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

On plonge une lame de cuivre dans une solution de sulfate ferreux. Il ne se passe rien.

La réaction inverse de la réaction précédente : $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$ ne se produit pas spontanément.

1.3. La particule échangée : l'électron

Lors de la réaction chimique, des électrons sont échangés, une espèce perd un ou plusieurs électrons et une autre capte un ou plusieurs électrons. Globalement dans la solution, **il y a autant d'électrons captés que d'électrons cédés.**

Oxydant : tout édifice capable de capter un ou plusieurs électrons.

Réducteur : tout édifice capable de céder un ou plusieurs électrons.

- **Couple rédox** :

Si *Ox* est un oxydant, il peut capter $n e^-$ pour donner une espèce notée *Red*. *Red* est donc susceptible de céder $n e^-$ pour donner *Ox*. A tout oxydant correspond au moins un réducteur et réciproquement.

⇒ Existence de couples rédox : *Ox/Red*

- **Demi-équation rédox :**

Une **oxydation** (forme réduite \rightarrow forme oxydée) se traduit par une perte d'électrons.
 Une **réduction** (forme oxydée \rightarrow forme réduite) se traduit par un gain d'électrons.

Demi-équation rédox



Un **oxydant** est une espèce capable de **provoquer l'oxydation** d'une autre espèce.
 Il est donc réduit lors de la réaction rédox, c'est-à-dire qu'il capte un ou plusieurs électrons au cours de la réaction.

Un **réducteur** est une espèce capable de provoquer la **réduction** d'une autre espèce.
 Il est donc oxydé lors de la réaction rédox, c'est-à-dire qu'il cède un ou plusieurs électrons au cours de la réaction.

Application I

Quelques exemples

.....

.....

.....

.....

.....



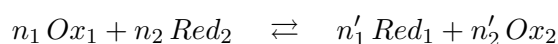
Une demi-équation rédox ne décrit pas une réaction chimique, ce n'est pas une équation bilan, il s'agit d'une modélisation de l'échange d'électrons :

- \rightarrow il n'y a pas libération d'électrons dans la solution.
- \rightarrow le sens de l'échange dépend des conditions expérimentales.

1.4. Réaction d'oxydoréduction

L'électron n'existe pas en solution aqueuse, il ne peut être qu'échangé.

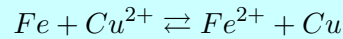
Réaction Rédox = $\left\{ \begin{array}{l} \text{échange d'électrons entre l'oxydant d'un couple} \\ \text{et le réducteur d'un autre couple.} \end{array} \right.$



Les coefficients (n_1, n'_1) et (n_2, n'_2) sont choisis de telle sorte que le nombre d'électrons échangés soit le même pour les deux couples.

Toute réaction d'oxydoréduction peut se décomposer en deux demi-équations électroniques.

Application 2



Fe est un réducteur. Cu^{2+} est un oxydant. D'où les demi-équations rédox :

- Demi-équation d'oxydation : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ (perte d'électrons)
- Demi-équation de réduction : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ (gain d'électrons)
- Bilan : $Fe + Cu^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Cu$

Cu^{2+} / Cu forme un couple d'oxydoréduction.

Cu^{2+} est l'oxydant du couple. Cu est le réducteur du couple.

Fe^{2+} / Fe forme aussi un couple d'oxydoréduction.

Fe^{2+} est l'oxydant du couple. Fe est le réducteur du couple.

Application 3

On considère les couples suivants : Cu^{2+} / Cu et Fe^{3+} / Fe .

Ecrire les demi-équations de chaque couple ainsi que l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.

.....

.....

.....

.....

Certains corps sont à la fois l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple : on leur donne le nom d'**ampholyte électronique**.

Application 4

Cu^+ est le réducteur du couple Cu^{2+} / Cu^+ et l'oxydant du couple Cu^+ / Cu :

.....

.....

.....

.....

H_2O est le réducteur du couple O_2 / H_2O et l'oxydant du couple H_2O / H_2 :

.....

.....

.....

.....

1.5. Normalité

Une solution oxydante est dite **normale** (1N) si un litre de cette solution peut capter 1 mole d'électrons.

Une solution réductrice est dite **normale** (1N) si un litre de cette solution peut céder 1 mole d'électrons.

Application 5

- Une solution 1N de dibrome contient 0.5 mol/L de Br_2 . ($\text{Br}_2 / \text{Br}^-$).

.....

.....

.....

.....

1.6. Force d'un oxydant ou d'un réducteur

Les expériences (1) et (2) montrent que :

- le zinc Zn est capable de provoquer la réduction des ions cuivriques : Cu^{2+} .
- le cuivre Cu n'est pas capable spontanément de réduire les ions : Zn^{2+}
⇒ Le zinc Zn est donc un réducteur plus fort que le cuivre Cu .
- les ions cuivriques : Cu^{2+} sont capables de provoquer l'oxydation du zinc Zn .
- les ions : Zn^{2+} ne sont pas capables spontanément d'oxyder le cuivre Cu .
⇒ L'ion cuivrique : Cu^{2+} est un oxydant plus fort que l'ion Zn^{2+} .

Plus le réducteur d'un couple rédox est fort, plus l'oxydant du couple est faible, et inversement. On comprend alors qu'une réaction d'oxydoréduction évolue préférentiellement dans le sens où réagissent l'oxydant le plus fort sur le réducteur le plus fort.

2. Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction

2.1. Nombre d'oxydation

Un élément peut exister sous différents états d'oxydation. Pour repérer ces états, on attribue à chaque état d'oxydation un nombre entier algébrique appelé nombre d'oxydation (n.o.).

Le n.o. d'un élément est la charge qui serait présente sur un atome si tous les électrons de chaque liaison aboutissant à cet atome étaient attribués à l'atome le plus électronégatif.

- Pour un corps simple : le nombre d'oxydation (n.o.) est : 0
→ Exemples : $n.o.(Ag)=0$; $n.o.(Fe)=0$
- Pour un ion monoatomique : le nombre d'oxydation (N.O) est : la charge de l'ion.
→ Exemples : $n.o.(Ag^+)=+I$; $n.o.(Fe^{2+})=+II$; $n.o.(Cl^-)=-I$
- Pour un atome dans un édifice covalent : le nombre d'oxydation traduit la déformation limite des liaisons covalentes polarisées (le fait qu'un élément attire plus à lui les électrons de la liaison). Le nombre d'oxydation (n.o.) est alors la charge fictive calculée en affectant :
 - les 2 électrons du doublet de la liaison à l'élément le plus électronégatif si la liaison est polaire.
 - un électron du doublet à chaque élément si les électrons de la liaison sont équitablement partagés entre les deux atomes.
- Conséquences :
 - Pour une molécule, la somme des nombres d'oxydation vaut : 0
→ Exemples : $n.o.(H_2O_2)=0$; $n.o.(CO_2)=0$
 - Pour un ion polyatomique, la somme des nombres d'oxydation vaut : la charge de l'ion.
→ Exemples : $n.o.(IO_3^-)=-I$; $n.o.(MnO_4^-)=-I$

Pour un grand nombre de composés ne comportant pas plus de 3 éléments chimiques :

- H est l'élément le moins électronégatif, il est alors au nombre d'oxydation (+I) : $n.o.(H) = +I$.
→ Exceptions : les hydrures (alcalins ou alcalino-terreux) : $n.o.(H) = -I$: LiH, NaH, KH, CaH₂.
- O est l'élément le plus électronégatif, il est alors au nombre d'oxydation (-II) : $n.o.(O) = -II$.
→ Exceptions : les peroxydes où $n.o.(O) = -I$. Liaison peroxy : $-O - O-$. H₂O₂, Na₂O₂
- Halogène : dans presque tous les composés le n.o. des halogènes est -I (F, Cl, Br, I) sauf pour les composés oxygénés.
- Connaissant la charge de l'édifice, on en déduit alors le nombre d'oxydation du dernier élément.

Application 6

Déterminer les nombres d'oxydation :

1. corps simples : H₂, O₂, C, Na.

.....

.....

2. ions simples : Cl⁻, H⁺, S²⁻, Fe³⁺.

.....

.....

3. molécules : HCl , H_2O , SO_2 , H_2S , HNO_3 , NaH , H_2O_2

.....

.....

.....

.....

4. ions complexes : MnO_4^- , SO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

.....

.....

.....

.....

5. halogènes : Hg_2Cl_2 , ClO^-

.....

.....

.....

.....

Application 7

1. Echelle pour S et Mn.

• Nombre d'oxydation d'un élément

- ◇ L'échelle des n.o. est liée à la structure électronique de l'élément :
→ il n'y a qu'un nombre limité de n.o. pour un élément donné.
- ◇ un oxydant est un élément dont le n.o. peut diminuer.
- ◇ un réducteur est un élément dont le n.o. peut augmenter.

Définition

- ◇ une oxydation correspond à une perte d'électrons ⇒ augmentation du n.o.
- ◇ une réduction correspond à un gain d'électrons ⇒ diminution du n.o.

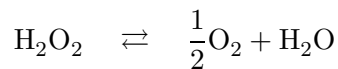
Nature d'une réaction

Une réaction chimique au cours de laquelle le nombre d'oxydation d'au moins un élément varie est une réaction d'oxydoréduction.

Si aucun élément ne subit de variation du n.o. la réaction n'est pas une réaction rédox.

- **Dismutation, amphotérisation**

Il existe des réactions dans lesquelles un élément est à la fois oxydé et réduit. Ce sont les réactions de dismutation (sens 1).



2.2. Équilibrer une demi équation relative à un couple oxydant-réducteur

Méthode

On opère de manière systématique :

- **Conservation des atomes :**

Les atomes d'oxygène manquants sont apportés sous forme de molécules d'eau, puis les atomes d'hydrogène sous forme d'ions H^+ .

- **Conservation de la charge :**

On équilibre les charges en ajoutant le nombre approprié d'électrons du côté où apparaissent des charges positives excédentaires.

2.3. Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction

Au cours d'une réaction rédox, des électrons sont échangés entre un oxydant et un réducteur. Il y a donc globalement autant d'électrons cédés que d'électrons captés.

Méthode

- Méthode 1 : Utilisation des demi-équations rédox.
- Méthode 2 : méthode directe :
 - Conservation de la matière pour les éléments *Ox* et *Red*
 - Variation globale du n.o. = 0
 - Équilibre des O et H avec H_2O (car l'eau est le solvant).
 - Équilibre des charges H^+ puis H_3O^+ (ou HO^-)



Par convention, les grandeurs données dans les tables sont toujours données pour une équation écrite avec des H^+ , pas avec des OH^- .

Application 8

- Demi-réaction du couple Fe^{2+} / Fe :
- Demi-réaction du couple Cu^{2+} / Cu :
- Équation bilan d'oxydoréduction :

Application 9

- Demi-réaction du couple MnO_4^- / Mn^{2+} :
- Demi-réaction du couple O_2 / H_2O_2 :
- Équation bilan d'oxydoréduction :

Application 10

Méthode directe : Oxydation des ions Fe^{2+} par les ions permanganate en milieu acide.

.....

.....

.....

.....

Application 11

Réduction des ions ClO^- par H_2O_2 .

.....

.....

.....

Application 12

Oxydation du cuivre par des ions nitrate.

.....

.....

.....

Application 13

Oxydation de l'aluminium par une solution acide.

.....

.....

.....

Application 14

Réaction de dismutation : H_2O_2 .

.....

.....

.....

Application 15

Méthode directe : Réaction de dismutation : HNO_2 en milieu acide.

.....

.....

.....

Application 16

Amphotérisation

.....

.....

.....

3. Pile électrochimique

Électrochimie : Etude des réactions se produisant au niveau des électrodes des piles ou des électrolyseurs.

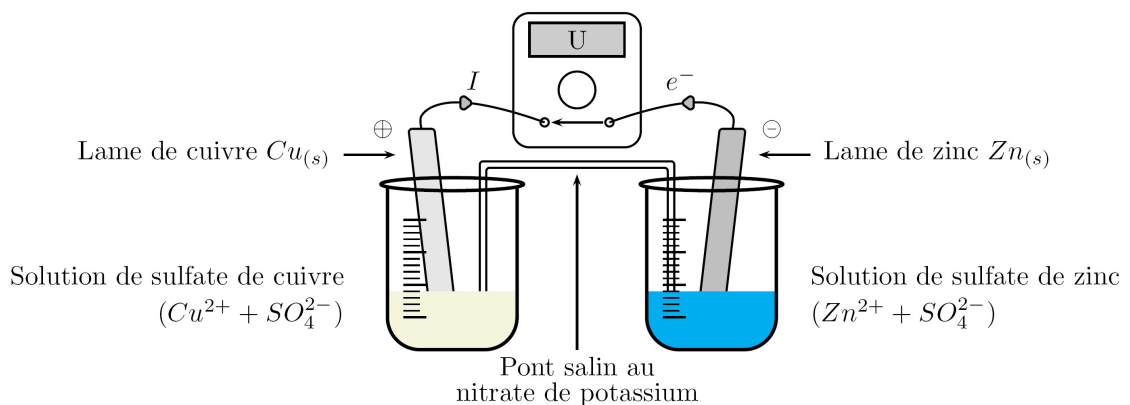
3.1. Principe d'une pile

Une réaction rédox correspond à un échange d'électrons. Il est possible de « canaliser » cet échange d'électrons, et de le mettre en évidence en réalisant une **pile**.

- Une demi pile est formée des composés participant à une demi-équation rédox et d'une électrode (conducteur métallique) participant à la réaction ou inerte d'un point de vue rédox.
- Pour obtenir de l'énergie électrique à partir des échanges électroniques se produisant au cours des réactions redox, il est nécessaire de séparer les deux "demi-piles" c'est à dire de les réaliser dans deux compartiments distincts. On crée ainsi un mouvement d'électrons d'un compartiment à un autre par l'intermédiaire d'un circuit électronique.
- Le circuit électrique est fermé :
 - soit par un pont salin = tube de jonction électrolytique où la conduction est assurée par le déplacement d'ions ne participant pas aux réactions rédox (ex : K^+ , Cl^- , NH_4^+ , NO_3^-).
 - soit les deux demi-piles sont en contact par l'intermédiaire d'une paroi poreuse (permettant dans le cas de la pile Daniell la migration des ions SO_4^{2-}).

On mesure alors une d.d.p entre les bornes de la pile ainsi constituée et on met en évidence le passage d'un courant lorsque l'on ferme le circuit.

3.2. Exemple : Pile Daniell



On constate que le pôle + de la pile se situe au niveau du Cu . Si on remplace le millivoltmètre par une résistance, la pile débite : il y a passage d'un courant de l'électrode de Cu vers l'électrode de Zn dans le circuit extérieur.

Interprétation

- ◇ dans le compartiment 1 : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$.
- ◇ dans le compartiment 2 : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$.

Les électrons produits compartiment 2 sont consommés dans le compartiment 1 : pas d'accumulation d'électrons.

Représentation conventionnelle d'une pile

On note les séparations de phase avec un trait vertical et les jonctions par un doublet tiret vertical. Par convention, l'électrode de gauche est affectée du signe $-$ et l'électrode de droite du signe $+$.

Globalement, se produit donc la réaction : $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$ tant que l'équilibre chimique n'est pas réalisé pour cette réaction.

(On constate donc que l'ion cuivrique est un oxydant plus fort que l'ion zinc Zn^{2+} et que le zinc Zn est un réducteur plus fort que le cuivre Cu .)

- ◇ La concentration des ions cuivriques Cu^{2+} diminue dans la demi-pile Cu^{2+}/Cu .
- ◇ La masse de l'électrode de cuivre augmente.
- ◇ La concentration des ions Zn^{2+} augmente dans la demi-pile Zn^{2+}/Zn .
- ◇ la masse de l'électrode de zinc diminue.

La **différence de potentiel** de la pile **diminue** au fur et à mesure que la réaction se produit, c'est-à-dire que la pile débite. **L'équilibre chimique est atteint lorsque la d.d.p devient nulle** (pile usée !)

Définition

L'électrode où se produit l'oxydation est l'anode : oxydAtion Anodique.

L'électrode où se produit la réduction est la cathode : réduCtion Cathodique.

Si la pile fonctionne en générateur (elle débite comme sur le schéma : énergie électrique \rightarrow énergie électrique) la cathode est le pôle $+$ et l'anode est le pôle $-$.

Fonctionnement en récepteur

Si on impose une tension : $V_{Cu} - V_{Zn} > E$ (à l'aide d'un générateur), on impose le passage du courant électrique en sens inverse.

Des électrons arrivent au niveau de l'électrode de zinc, d'où : $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$

Des électrons quittent l'électrode de cuivre, d'où : $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

On réalise alors la réaction inverse : $Zn^{2+} + Cu \rightarrow Zn + Cu^{2+}$, mais ce n'est pas spontané.

3.3. Demi-pile

C'est l'ensemble constitué par les 2 espèces Ox et Red d'un couple rédox associés à un électrolyte, en contact avec un conducteur.

Le conducteur peut être l'une des 2 espèces Ox ou Red du couple considéré. Les deux espèces Ox et Red peuvent être solide, gaz ou espèces dissoutes.

- ◇ lame d'Ag plongeant dans une solution de nitrate d'argent.
- ◇ fil de platine Pt dans une solution contenant les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

3.4. Les différents types d'électrodes

On appelle électrode le conducteur assurant la jonction avec le circuit extérieur. Toute demi-pile a nécessairement deux modes de fonctionnement :

- Soit le sens d'une oxydation $\beta Red \rightarrow \alpha Ox + n e^-$. Les électrons sont alors libérés vers le circuit extérieur, et il se produit une oxydation à l'électrode.
- Soit le sens d'une réduction $\alpha Ox + n e^- \rightarrow \beta Red$. Les électrons proviennent du circuit extérieur et il se produit une réduction à l'électrode.

- **Electrodes de première espèce**

Il s'agit des électrodes métalliques (le métal est alors en contact avec l'un de ses ions en solution) et des électrodes à gaz (un élément sous forme gazeuse barbote dans une solution contenant l'un de ses ions).

Exemple : électrode de cuivre : un fil de cuivre trempe dans une solution contenant Cu^{2+} .

La demi-pile correspondante s'écrit :

- **Electrodes de deuxième espèce**

Ce sont des électrodes métalliques où le métal est en contact avec un composé ionique peu soluble de ce métal.

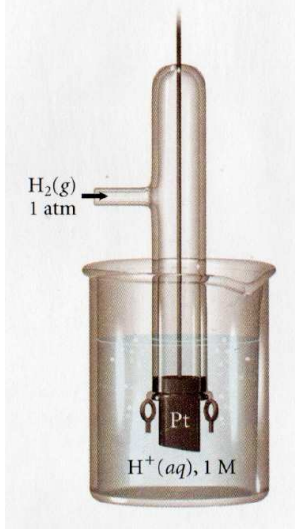
Exemple : électrode d'argent : un fil d'argent trempe dans une solution où le solide $AgCl_{(s)}$ est en suspension.

La demi-pile correspondante s'écrit :

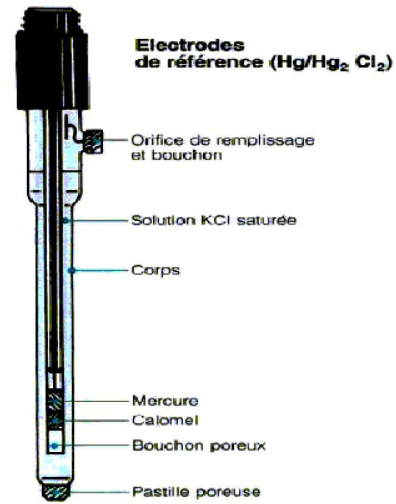
- **Electrodes de troisième espèce**

Elles sont composées d'un métal inerte (ex : Pt) plongé dans une solution contenant les deux formes Ox et Red d'un même couple (ex : Fe^{2+}/Fe^{3+}).

La demi-pile correspondante s'écrit :



Electrode à Hydrogène couple H^+/H_2



Electrode au Calomel

Elle fait intervenir le couple Hg_2Cl_2 / Hg . (Hg_2Cl_2 est le calomel. La solution de KCl est saturée) A 25°C, $E = 0,246 V$.

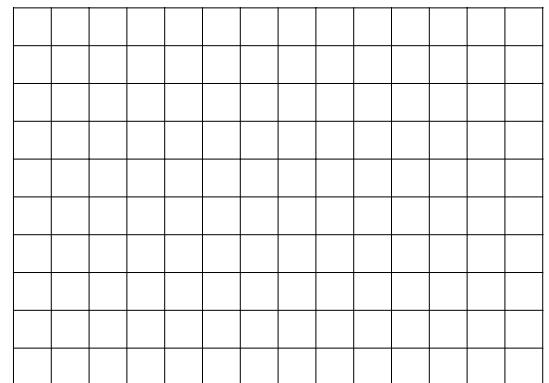
3.5. Force électromotrice de la pile

- On branche un voltmètre entre les deux électrodes, on mesure une ddp entre ces deux électrodes

$$U = V_{\text{metal1}} - V_{\text{metal2}} > 0$$

il s'agit d'une tension à vide, f.é.m. de la pile qui est égale à la différence de deux termes caractéristiques de chaque électrode, qui seront les "potentiels de Nernst"

- On branche à présent une résistance et un ampèremètre, le sens du courant est en accord avec la convention générateur. On en déduit les demi équations se produisant au niveau de chaque électrode.



! Attention à ne pas associer " cathode = pôle + "; tout dépend si la pile sert de générateur ou de récepteur dans le circuit électrique. Dans l'exemple précédent, la pile fonctionne en générateur, de l'énergie chimique est transformée en énergie électrique, la réaction se fait dans le sens spontané ou naturel.

Protocole pour faire fonctionner la pile en récepteur :

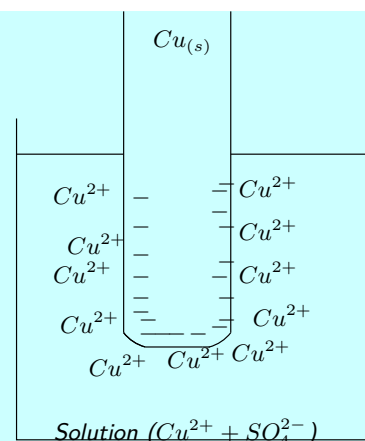
On impose ainsi le passage d'un courant en sens inverse. Le mouvement des ions est alors inversé et la nature des électrodes est intervertie. On réalise ainsi la réaction chimique spontanément impossible, ou dans le sens non naturel. De l'énergie électrique est transformée en énergie chimique.

	Pile	Electrolyseur
Mode	Générateur	Récepteur
Réaction	spontanée	non spontanée
Cathode	Réduction au pôle +	Réduction au pôle -
Anode	Oxydation au pôle -	Oxydation au pôle +

Interprétation physique

Le cuivre métallique Cu est constitué d'un réseau d'ions Cu^{2+} et d'un nuage d'électrons libres. Lorsque l'on plonge la lame de cuivre dans la solution de sulfate de cuivre, des ions superficiels Cu^{2+} passent en solution, la lame se retrouve portée à un potentiel négatif par rapport à la solution. La charge négative de la lame maintient les ions Cu^{2+} à faible distance. (double couche de Helmholtz).

Le potentiel du métal est appelé **potentiel d'électrode du couple Cu^{2+}/Cu** . **Ce potentiel est d'autant plus grand que l'oxydant du couple est plus fort, et dépend de la concentration des ions Cu^{2+} dans la solution où plonge le métal.**



Il existe aussi un potentiel d'électrode pour des éléments non métalliques. Toute électrode mettant en présence les formes oxydées et réduites d'un couple rédox possède un potentiel caractéristique du pouvoir oxydant du couple.

3.7. Formule de Nernst

Elle exprime le potentiel d'électrode pour un couple d'oxydoréduction donné



en fonction des activités des espèces présentes participant à la demi-équation d'échange électronique de ce couple

$$E = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{(Ox)}^{\alpha} a_{(A)}^a}{a_{(Red)}^{\beta} a_{(B)}^b} \right) = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{2,3RT}{nF} \log \left(\frac{a_{(Ox)}^{\alpha} a_{(A)}^a}{a_{(Red)}^{\beta} a_{(B)}^b} \right)$$

- $E^{\circ}_{Ox/Red}$ potentiel standard du couple rédox considéré, ou potentiel d'électrode, car il correspond au potentiel d'électrode lorsque toutes les activités valent 1. Il ne dépend que de la température.
- T température en Kelvin
- R constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J/K/mol}$
- F constante de Faraday qui correspond à la charge électrique d'une mole de charges élémentaires $F = N_A \cdot e = 96500 \text{ C}$

Soit à $T = 298 \text{ K}$:

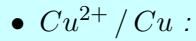
$$E = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{a_{(Ox)}^{\alpha} a_{(A)}^a}{a_{(Red)}^{\beta} a_{(B)}^b} \right)$$

Cette loi donne le potentiel rédox d'une solution (potentiel de l'électrode plongeant dans la solution par rapport à cette solution) à l'équilibre, dès qu'un couple rédox y est présent, c.à.d dès que Ox et Red sont présents dans la solution à l'équilibre.

Si plusieurs couples sont présents, les différentes relations de Nernst que l'on pourra écrire pour chacun des couples donneront une seule et même valeur pour le potentiel de la solution à l'équilibre.

Application 17

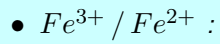
Préciser l'expression du potentiel d'électrode pour les couples suivants :



.....

.....

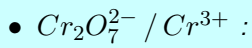
.....



.....

.....

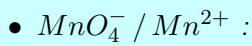
.....



.....

.....

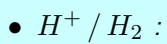
.....



.....

.....

.....



.....

.....

.....

4.2. Pile usée et constante d'équilibre

Expression de la constante d'équilibre

Pour une réaction du type $n_2 Ox_1 + n_1 Red_2 \rightarrow n_2 Red_1 + n_1 Ox_2$ la constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{a_{(Red_1)}^{n_2} \cdot a_{(Ox_2)}^{n_1}}{a_{(Ox_1)}^{n_2} \cdot a_{(Red_2)}^{n_1}}$$

Détermination des constantes d'équilibre pour les réactions d'oxydoréduction

La pile cesse de débiter quand sa fém s'annule, c'est-à-dire jusqu'à l'équilibre chimique, ou encore jusqu'à ce que les deux potentiels d'électrode soient égaux.

A l'équilibre chimique :

$$E_1 = E_2$$

$$E^\circ_1 + \frac{0,059}{n_1} \log \left(\frac{a_{(Ox_1)}}{a_{(Red_1)}} \right) = E^\circ_2 + \frac{0,06}{n_2} \log \left(\frac{a_{(Ox_2)}}{a_{(Red_2)}} \right)$$

$$E^\circ_1 - E^\circ_2 = \frac{0,059}{n_2} \log \left(\frac{a_{(Ox_2)}}{a_{(Red_2)}} \right) - \frac{0,06}{n_1} \log \left(\frac{a_{(Ox_1)}}{a_{(Red_1)}} \right)$$

$$E^\circ_1 - E^\circ_2 = \frac{0,059}{n_2 n_1} \log \left(\frac{a_{(Ox_2)}^{n_1} \cdot a_{(Red_1)}^{n_2}}{a_{(Red_2)}^{n_1} \cdot a_{(Ox_1)}^{n_2}} \right)$$

$$E^\circ_1 - E^\circ_2 = \frac{0,059}{n_2 n_1} \log K$$

$$\log K = \frac{n_2 n_1}{0,059} (E^\circ_1 - E^\circ_2)$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction $n_2 Ox_1 + n_1 Red_2 \rightleftharpoons n_2 Red_1 + n_1 Ox_2$.

Remarque : Les réactions d'oxydoréduction sont souvent totales.

4.3. Prédiction d'une réaction rédox

Comparons ces 2 couples, l'équilibre rédox associé vérifie : $n_2 Ox_1 + n_1 Red_2 \rightleftharpoons n_2 Red_1 + n_1 Ox_2$

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

La comparaison des E° permet de prévoir le sens de la réaction thermodynamiquement la plus favorisée :

- Si $E^\circ_1 - E^\circ_2 > 0$ la réaction est quantitative dans le sens 1. L'oxydant le plus fort (E° le plus élevé) oxydera le réducteur le plus fort (E° le plus faible).
- Si $E^\circ_1 - E^\circ_2 < 0$, la réaction est très peu avancée.

Conclusion : La position relative de 2 couples dans l'échelle des potentiels standards indique donc quel couple peut oxyder l'autre. Mais attention, il ne faut pas perdre de vue qu'il s'agit des potentiels standards et que, dans des conditions différentes autres que les conditions standards, les potentiels sont différents (d'après la formule de Nernst).



Pour prévoir le sens d'une réaction il faut toujours comparer le quotient de réaction à la constante d'équilibre, ce qui revient à comparer les potentiels d'électrodes.

		E° (V)		
	difluor	F _{2(g)}	2,87	F ⁻ ion fluorure
oxydants forts				réducteurs faibles
	(*) ion hypochlorite	ClO ⁻	1,63	Cl _{2(g)} dichlore
	(*) ion permanganate	MnO ₄ ⁻	1,51	Mn ²⁺ ion manganèse (II)
	dichlore	Cl _{2(g)}	1,36	Cl ⁻ ion chlorure
	(*) ion dichromate	Cr ₂ O ₇ ²⁻	1,33	Cr ³⁺ ion chrome (III)
	dioxygène	O _{2(g)}	1,23	H ₂ O _(liq) eau
	ion argent	Ag ⁺	0,80	Ag _(s) argent
	ion ferrique ou fer (III)	Fe ³⁺	0,77	Fe ²⁺ ion ferreux ou fer (II)
	diiode	I _{2(aq)}	0,54	I ⁻ ion iode
	ion cuivrique ou cuivre (II)	Cu ²⁺	0,34	Cu _(s) cuivre
	ion tétrathionate	S ₄ O ₆ ²⁻	0,08	S ₂ O ₃ ²⁻ ion thiosulfate (*)
	ion oxonium	H _(aq) ⁺	0	H _{2(g)} dihydrogène
	ion ferreux ou fer (II)	Fe ²⁺	-0,44	Fe _(s) fer
	ion zinc (II)	Zn ²⁺	-0,76	Zn _(s) zinc
	ion sodium	Na ⁺	-2,71	Na _(s) sodium
	ion césium	Cs ⁺	-2,92	Cs _(s) césium
oxydants faibles				réducteurs forts

Application 18

On plonge une lame d'argent dans une solution contenant, outre des ions indifférents, les ions suivants : $[Ag^+] = [Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 0,1 \text{ mol/L}$ et l'on donne $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80 \text{ V}$ et $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

Quelle réaction se produit et dans quel sens ?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

5. Diagramme de prédominance ou d'existence

5.1. Définition

L'axe des potentiels est placé de manière horizontale (ou verticale dans les diagrammes potentiel-pH), et la valeur de E par rapport à E° détermine l'espèce prédominante dans la solution.

Application 19

Couple Fe^{3+}/Fe^{2+}

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Application 20

Couple Ag^+/Ag

.....

.....

.....

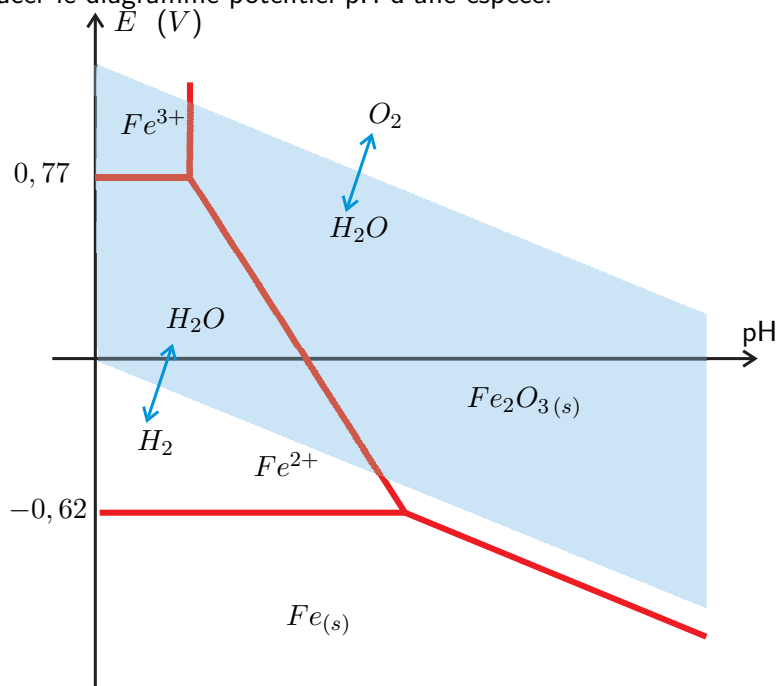
.....

.....

.....

6. Facteurs influençant les réactions d'oxydoréduction

Le pH , la complexation et la précipitation peuvent influencer les réactions d'oxydoréduction. On peut par exemple tracer le diagramme potentiel-pH d'une espèce.



7. Dosage

7.1. Principe

Le but d'un dosage est de déterminer avec précision la concentration d'une solution.

On réalise un dosage par une solution étalon qui contient une espèce chimique dont on connaît la concentration avec précision et qui va réagir avec l'espèce chimique dont on souhaite connaître la concentration. Pour réaliser un dosage, il faut une réaction :

Totale, rapide, unique

Les réactions redox peuvent satisfaire à ces conditions.

Pour déterminer la concentration, on utilisera l'équivalence du dosage qui est définie comme le moment où chaque espèce a été introduite en proportion stœchiométrique.



Les coefficients étant rarement égaux, la relation est souvent plus complexe que : $C_1V_1 = C_2V_2$!

L'équivalence peut être repéré de différentes manières suivant la technique employée. Nous avons déjà vus les dosages pH-métriques, les dosages par indicateurs colorés et les dosages conductimétriques. Nous allons voir une nouvelle méthode : le dosage potentiométrique. Ici nous allons suivre l'évolution de la concentration en mesurant le potentiel de la solution.

En réalité c'est déjà ce que l'on réalisait pour les dosages pH-métriques : la sonde pH-métrique étant une électrode dont le potentiel était proportionnel au pH

Dans tous les cas, on prélève à la pipette un certain volume de la solution à doser que l'on place dans un bécher. On rajoute un barreau aimanté et on utilise un agitateur magnétique pour homogénéiser la solution. On utilise ensuite une burette graduée pour verser progressivement la solution étalon. On étudie ensuite la variation d'un paramètre (ici le potentiel de la solution) en fonction du volume versé.

• Electrodes utilisées

Pour suivre l'évolution de la concentration d'une espèce chimique, on va donc mesurer le potentiel de la solution. Cependant, on sait qu'il n'est pas possible de mesurer directement un potentiel, mais que l'on mesure une tension c'est à dire une différence de potentiel. On va donc devoir mettre en place 2 électrodes : une électrode de référence de potentiel fixe et une électrode indicatrice dont le potentiel dépend de la concentration de l'ion dont on cherche à déterminer l'évolution.

• Electrode indicatrice

Suivant la nature des couples mis en jeu on va utiliser :

- ◇ Soit une électrode métallique mettant en jeu l'une des formes du couple (rarement). Exemple : électrode de Cu pour suivre la concentration en ions Cu^{2+} via le potentiel : $E = E^o + 0,06 \log [\text{Cu}^{2+}]$
- ◇ Soit une électrode inattaquable lorsque les deux formes du couples sont présents en solution (le plus souvent : permet de suivre tous les couples).

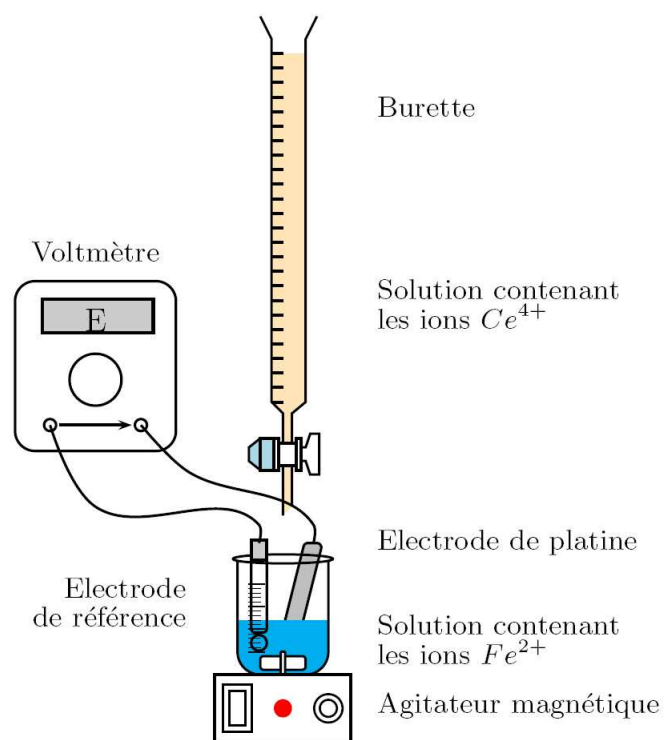
Exemple : électrode de platine utilisé pour le dosage des ions Fe^{2+} par le permanganate de potassium ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$).

7.2. Exemple de dosage

- ◇ Les dosages sont utilisés pour déterminer la concentration d'une solution. Par exemple, on cherche la concentration C_0 d'une solution de Fe^{2+} .
- ◇ Pour cela, on va faire subir à cette solution une réaction de dosage qui sera une réaction d'oxydoréduction.
- ◇ La réaction de titrage correspond à

E_1 :

E_2 :



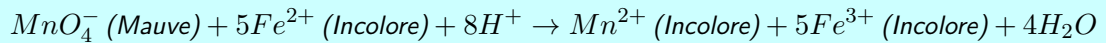
- ◇ On peut suivre cette réaction en continu par potentiométrie : on mesure la ddp entre une électrode de platine (indiquant le potentiel de la solution à tout instant) et une électrode de référence plongeant dans la solution.

Le voltmètre indique : $E = E_{\text{solution}} - E_{\text{référence}}$ avec ($E_{\text{référence}} = \text{Cte}$).

Si l'on trace la courbe de variation de E (donc de E_{solution}) en fonction du volume de solution oxydante versée, on obtient un graphe analogue à celui qui traduit la variation de pH au cours d'une réaction d'un dosage d'un acide par une base.

- ◇ Le point d'équivalence (E) correspond aux réactifs introduits dans les proportions stœchiométriques, et est marqué par une brusque variation de potentiel. Il peut donc facilement être repéré avec précision par la méthode des tangentes.
- ◇ Remarque : les réactifs sont souvent colorés et l'équivalence est donc facilement repérable puisqu'elle correspond à la disparition totale des réactifs et donc à la décoloration totale.

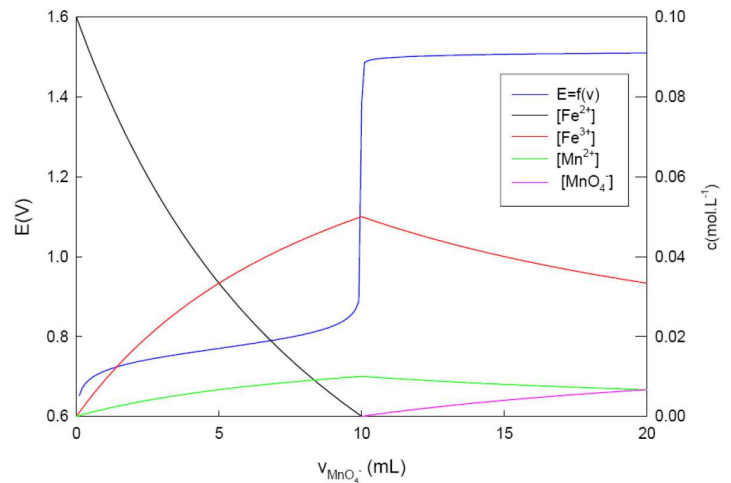
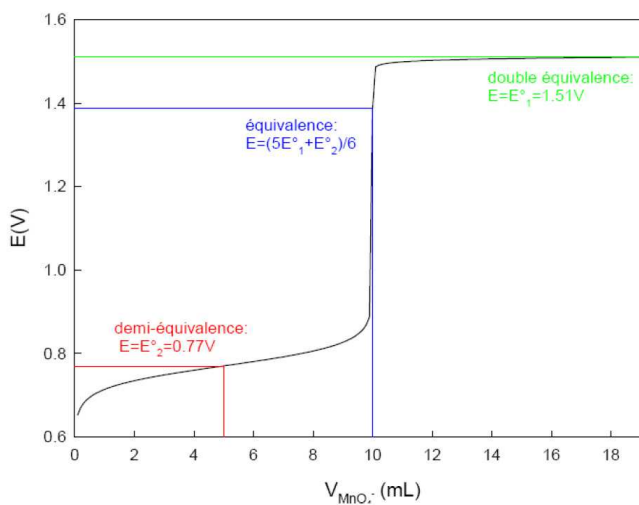
Application 24



A large light blue rectangular area with horizontal dotted lines, intended for student answers.

$E=f(V_{MnO_4^-})$ avec $c_1=0.02M$, $c_2=0.1M$ et $v_2=10mL$

Concentration des espèces au cours du dosage



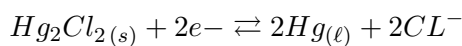
8. Electrodes de référence

8.1. Electrode au Calomel Saturé (ECS)

La plupart des électrodes de référence utilisées en laboratoire sont les électrodes au calomel saturé, notées E.C.S. Il s'agit d'une électrode de deuxième espèce.

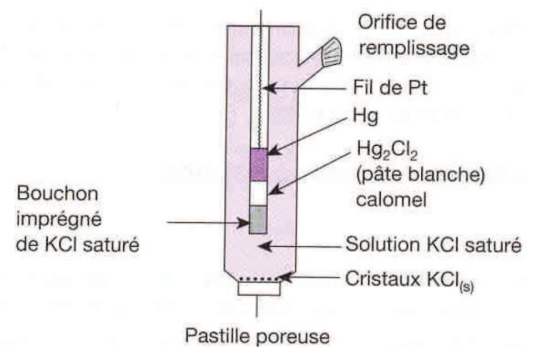
Le calomel est en fait le chlorure mercureux $Hg_2Cl_2(s)$.

Demi-equation redox :



Potentiel :

$$E = E^o + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{1}{[Cl^-]^2} \right) \quad E^o = 0,268 \text{ V.}$$



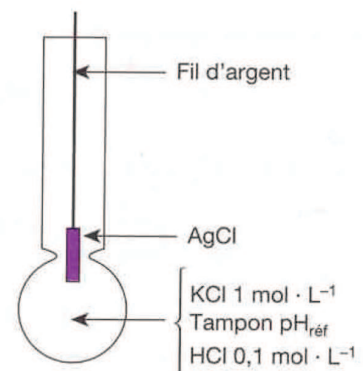
Afin de fixer la concentration en ions chlorure, la solution est saturée en KCl (des cristaux de chlorure de potassium restent en permanence dans la solution). Dans ces conditions le potentiel est $E = 0,246 \text{ V}$ (toujours à $25^\circ C$).

Nous utilisons également des électrodes de référence $Ag|AgCl(s)|KCl$ saturé.

8.2. Electrode de verre - Mesure de pH

Les pH-mètres usuels associent l'électrode de référence au calomel saturé et une électrode de verre.

Il existe alors un échange entre les ions H_3O^+ de la solution interne et ceux de la solution « inconnue », qui crée une ddp interfaciale E_{verre} fonction affine de $pH - pH_{ref}$. On mesure entre les deux électrodes $e = E_{verre} - E_{ECS}$.



9. Production d'énergie électrique

9.1. Pile

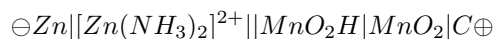
En 1800 Volta réalisa la première pile électrique en empilant (d'où le nom de pile) en alternance des disques de zinc, des rondelles de feutre imprégnées de vinaigre et des disques de cuivre. C'était la première fois qu'un disposait d'un moyen pour entretenir dans un circuit un courant électrique permanent, et étudier ces effets (chimiques, magnétiques, calorifiques, physiologique...). Jusqu'alors, on ne connaissait que l'électricité statique.

Depuis, on s'est efforcé de réaliser des générateurs électrochimiques de plus en plus performants. Les perfectionnements obtenus ont porté sur les tensions et les intensités qu'ils peuvent fournir ainsi que sur la quantité totale d'électricité qu'ils peuvent délivrer (par rapport à leur volume), avant de parvenir à leur équilibre thermodynamique, autrement dit sur leur durée d'utilisation dans des conditions données de débit.

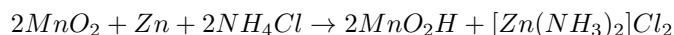
On dispose aussi maintenant d'autres sources d'énergie électrique (dynamos, alternateurs), mais l'utilisation des sources d'électricité autonomes a connu un très grand développement, avec l'électronique miniaturisée récepteur radio, jouets, prothèses, photo et cinéma, stimulateurs cardiaques, etc.).

Piles :

- ◇ La plus ancienne pile commercialisée est la **pile Leclanché** (1866). Les deux couples qui la constituent sont Mn^{IV}/Mn^{III} et Zn^{2+}/Zn . La chaîne électrochimique est :

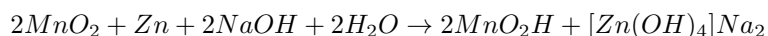


et l'équation stœchiométrique de la réaction globale qui accompagne son fonctionnement est :



La force électromotrice de cette pile est 1,5 V, mais on peut associer plusieurs éléments en série pour obtenir des piles fournissant 3 V, 4,5V, etc. Sa capacité est d'environ 0,1 ampère-heure (A.h) par cm^3 .

- ◇ Plus récemment est apparue la **pile alcaline**, dont le schéma redox est le même, mais dans laquelle le chlorure d'ammonium NH_4Cl est remplacé par de la soude $NaOH$ (d'où son nom). L'équation stœchiométrique de la réaction globale est :



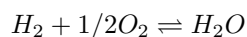
Elle peut assurer un débit plus important que celui de la pile Leclanché, et sa capacité est d'environ 0,3 A.h par cm^3 .

- ◇ La **pile au mercure** constitue l'un des types de **pile-bouton miniaturisée**, qu'on utilise par exemple dans les montres. L'équation stœchiométrique de la réaction redox globale qui s'y produit est :



Leur capacité atteint 0,4 A.h par cm^3 et d'autre part leur force électromotrice, au lieu de décroître régulièrement, reste sensiblement constante avant de chuter brusquement, lorsque la pile est usée. Mais les piles usagées de ce type, si elles ne sont pas récupérées et recyclées, peuvent être à l'origine d'une pollution par le mercure.

- ◇ Les **piles au lithium** présentent l'intérêt d'utiliser comme anode le métal le plus réducteur (plus faible potentiel d'électrode de référence) et de donner de ce fait des f.é.m. élevées (3 à 3.5 V) avec des cathodes diverses (Cu , Pb , Ag, \dots). Mais, en raison de la réactivité du lithium vis-à-vis de l'eau, elles ne peuvent utiliser qu'un électrolyte organique, qui a l'inconvénient d'être peu conducteur.
- ◇ Les **piles à combustible** sont des dispositifs dans lesquels se réalise par voie électrochimique une réaction de combustion : le combustible peut être le dihydrogène ou un hydrocarbure. Si on brûle directement du dihydrogène, selon l'équation stœchiométrique



on ne peut récupérer que de la chaleur. Mais cette équation est la somme des équations stœchiométriques de deux demi-réactions :

- oxydation de l'hydrogène : $H_2 + 2HO^- = 2H_2O + 2e^-$
- réduction de l'oxygène : $1/2O_2 + H_2O + 2e^- = 2HO^-$
- équation stœchiométrique globale : $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$

Ces deux demi-réactions peuvent être réalisées dans une pile, chacune s'effectuant séparément dans l'une des demi-piles et, dans ces conditions, on peut en retirer de l'énergie électrique. Il est possible de faire fonctionner la pile de façon continue, en l'alimentant en H_2 et en O_2 et en retirant l'eau formée : elle constitue donc un véritable transformateur d'énergie chimique en énergie électrique. La puissance fournie peut être de l'ordre du kilowatt.

9.2. Accumulateurs

En principe, les réactions redox étant possibles dans les deux sens. Une pile devrait pouvoir être rechargée, par une électrolyse qui la ramènerait dans son état initial. Si on veut par exemple, recharger une pile Daniell, le cuivre déposé sur l'électrode de cuivre se redissout et du zinc se redépose sur l'électrode de zinc, mais celle-ci ne retrouvera pas sa forme et ses propriétés mécaniques initiales.

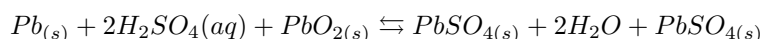
Les accumulateurs (ou batteries) sont conçus de façon à assurer effectivement la possibilité d'un fonctionnement dans les deux sens, en permettant un régime alterné de charge (stockage d'énergie électrique) et de décharge (utilisation de cette énergie).

L'accumulateur encore le plus utilisé, notamment sur les voitures, est l'**accumulateur au plomb**, inventé par Planté (physicien français ; 1834-1889), en 1859. Les deux couples redox sont Pb^{III}/PbO et Pb^{IV}/Pb^{II} . Le plomb (II) se trouve sous forme de sulfate de plomb $PbSO_4$ et le plomb (IV) sous forme de bioxyde PbO_2 . L'électrolyte est de l'acide sulfurique dilué.

Au cours du fonctionnement en générateur (décharge), PbO_2 est réduit en $PbSO_4$ et PbO (métal) est oxydé, en $PbSO_4$ également. À la fin de la décharge, les deux couples se trouvent donc à l'état de sulfate de plomb (tout le plomb est au degré d'oxydation +II).

Au cours du fonctionnement en récepteur (charge), le plomb (II) est dismuté : il est à la fois l'oxydant et le réducteur. Une partie est réduite en Pb^0 (métal) et l'autre est oxydée en Pb^{IV} (PbO_2).

Les deux modes de fonctionnement sont schématisés par l'équation suivante :



La concentration en H_2SO_4 diminue au cours de la décharge et augmente au cours de la charge. H_2SO_4 ayant une masse volumique plus grande que celle de l'eau, la densité de l'électrolyte augmente donc pendant la charge et ceci permet de juger de l'état de charge d'une batterie par une mesure de la densité de l'électrolyte.

Les électrodes solides sont formées par des grilles, en un alliage spécial, contenant dans des alvéoles du plomb spongieux ou du bioxyde de plomb (avant la décharge), ou du sulfate de plomb (après la décharge).

10. Protection contre la corrosion

Le terme de **corrosion** désigne les diverses formes d'attaque des métaux par des agents présents dans le milieu où ils se trouvent : agents atmosphériques (agents acides des atmosphères polluées, dioxygène en milieu humide), eau de mer, etc. La corrosion du fer représente le cas le plus important, en raison des innombrables utilisations des matériaux ferreux, fer, fontes et aciers (carrosseries, coques de navires, charpentes métalliques, pont, pylônes, etc.). On estime qu'environ 20% de la production mondiale de fer, de fonte ou d'acier sont utilisés à changer des pièces corrodées.

Chimiquement, la corrosion consiste en une transformation des métaux en composés tels qu'oxydes, carbonates, sulfates, etc. Il s'agit donc d'un processus d'oxydation, au sens général, puisque dans tous ces composés les métaux ont un degré d'oxydation positif.

Une première façon de protéger les métaux de la corrosion consiste à empêcher leur contact avec les agents agressifs, grâce à une couche protectrice (peinture, phosphatation, oxydation anodique et divers autres traitements).

Mais, dans certaines circonstances, on peut mettre en oeuvre une protection électrochimique : un métal ne peut pas s'oxyder si on fait en sorte qu'il soit la cathode d'une pile. Ainsi, dans l'eau de mer, un objet en cuivre est protégé s'il est relié électriquement à une électrode de fer : c'est le fer qui sera oxydé, puisqu'il constitue l'anode dans une pile associant les couples Cu^{2+}/Cu et Fe^{2+}/Fe (anode consommable). De même, un objet en fer (une coque de bateau, par exemple) est protégé par des anodes de zinc fixées sur lui : c'est le zinc qui sera attaqué. De même encore, on peut protéger des canalisations en fonte enfouies dans le sol en les reliant, de loin en loin, à des électrodes d'un métal plus réducteur que le fer (Zn , Mg), également enterrées.