

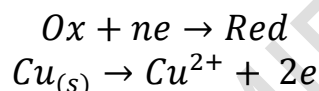
CHAPITRE 8

LES EQUILIBRES D'OXYDO-REDUCTION

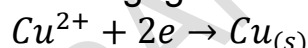
I-RAPPEL-LES GRANDES DEFINITIONS

I-1- Oxydation et réduction

➤ On nomme oxydation la réaction où un atome ou ion perd un ou plusieurs de ses électrons, c'est la réaction qui se fait au alentours de l'anode.



➤ La réduction est la réaction qui se fait au alentours de la cathode, c'est la réaction où un atome ou ion gagne un ou plusieurs électrons:



➤ Un oxydant est une espèce qui gagne des électrons :

➤ Un réducteur est une espèce qui perd des électrons :



Quand il y a réaction chimique sans échange électronique avec le milieu extérieur, une réduction et une oxydation sont associées de telle sorte que le nombre exact d'électrons libérés par le réducteur correspond au nombre d'électrons acceptés par l'oxydant, on parle alors de réaction d'oxydo-réduction et sa stœchiométrie sera obtenue en écrivant que globalement cet échange électronique est nul.

I-2- Nombre ou degré d'oxydation.

➤ Tous les composés à l'état naturel ont un degré d'oxydation nul : O_2 , N_2 , Cu , Fe

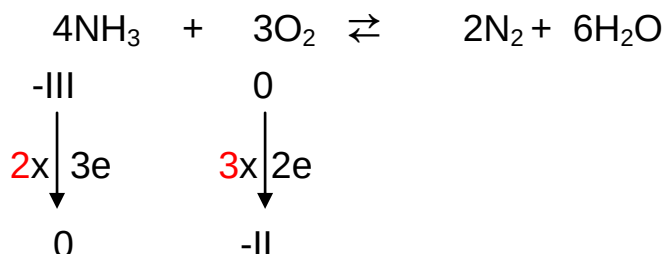
➤ L'oxygène combiné à un degré d'oxydation égal à (-II) sauf dans le cas où l'oxygène est lié au fluor ou son degré d'oxydation est (+II) et dans les peroxydes où le degré d'oxydation est (-I) ; exemple : H_2O_2

➤ L'hydrogène combiné a un degré d'oxydation égal à (+I) sauf dans le cas des hydrures métalliques où il est à l'état d'oxydation (-I) ; exemples : LiH , NaH , CaH_2 .

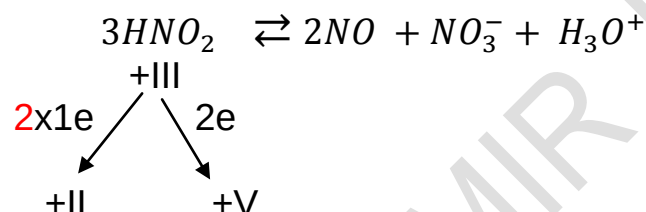
➤ La somme des degrés d'oxydation est égale à la charge algébrique de l'espèce.

I-3- Stoechiometrie des réactions d'oxydo-réduction

On peut établir la stœchiométrie de diverses réactions en écrivant que la variation globale des nombres d'oxydation qui correspond au nombre d'électrons échangés est nul.



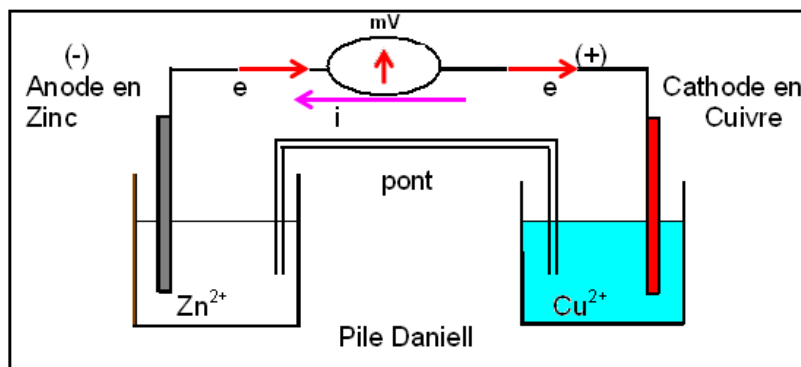
La réaction de l'acide nitreux sur lui même (réaction de **dismutation**).



II-PILES ELECTRIQUES

II-1 Exemples de piles électriques - présentation

on réalise la pile suivante :



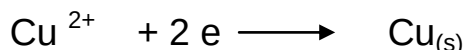
Le millivoltmètre mesure le potentiel aux bornes de la pile qui est constituée de :

- Une lame de zinc plongeant dans une solution aqueuse de ZnSO_4 à 1mol/l .
- Un tube de jonction électrolytique (KCl) fermant le circuit électrique, la conduction et l'équilibre des charges sont assurés par le déplacement des ions K^+ et Cl^- .

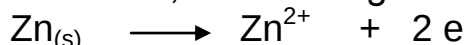
On constate expérimentalement que les électrons circulent de la lame de zinc vers la lame de cuivre, le courant circule en sens inverses. Par convention les électrons circulent des potentiels faibles aux potentiels élevés ; il en résulte :

- Que l'électrode de cuivre constitue le pôle positif

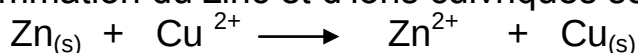
de la pile, elle est appelée cathode, elle est siège d'une réaction de réduction.



➤ Que l'électrode de zinc constitue le pôle négatif de la pile, elle est appelée anode, elle est siège d'une réaction d'oxydation



Tant que le millivoltmètre est de très grande résistance le passage de courant est très faible de sorte que la d-d-p lue est constante, la concentration des ions est constante en solution, si au contraire la pile débite il y a consommation du zinc et d'ions cuivriques selon :



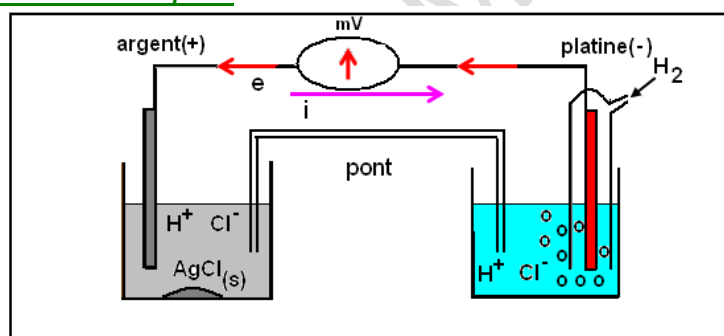
Par convention, on convient de présenter une pile par le schéma suivant :

Anode / Solution // Solution / Cathode

Le trait oblique représente la frontière entre deux phases distinctes. Le double trait oblique indique une séparation par une paroi poreuse ou un pont électrolytique.

II-2- Applications.

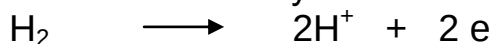
I -2-1 Premier exemple.



On remarque un dépôt d'argent sur l'électrode d'argent ; donner la polarité de la pile et les réactions d'oxydation et de réduction :

Réponse :

➤ Anode (-) siège de la réaction d'oxydation :



➤ Cathode (+) siège de la réaction de réduction :

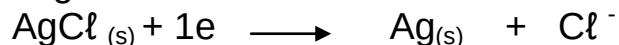


Schéma :

Pt / H_2 :1atm ; HCl 1M // AgCl ; HCl 1 M / Ag

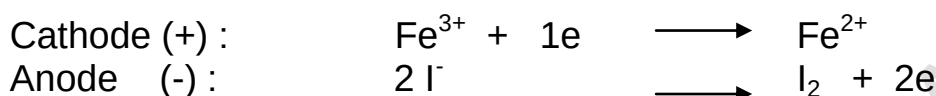
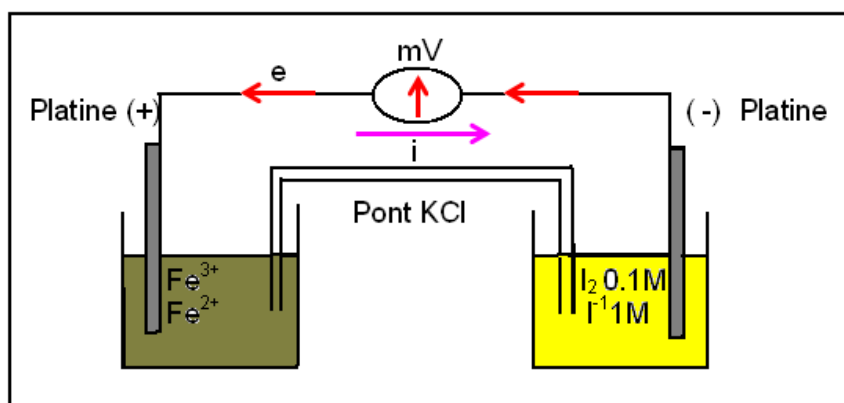
II-2-2 Deuxième exemple.

On considère la pile :

Pt / I^- 1 M ; I_2 0,1 M // Fe^{2+} 0,1 M ; Fe^{3+} 0,1 M / Pt

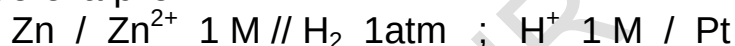
Ecrire les demi réactions d'oxydo-reduction correspondantes et donner le sens de courant dans le circuit extérieur

Réponse :



II-3 - Potentiel d'électrode.

On considère la pile :



La force électromotrice (fem) E est la différence de potentiel entre les deux électrodes :

$$E = E_{\text{Pt}} - E_{\text{Zn}} = 0,763\text{ V}$$

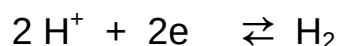
E est la différence de potentiel de contact entre les deux métaux

Remarque : cette pile se représente comme suit :

E_{Pt} et E_{Zn} sont les potentiels aux interfaces métal solution, non mesurables.

Le potentiel d'une électrode n'est pas mesurable, mais il est possible de coupler une électrode avec une autre électrode de référence dont le potentiel est pris conventionnellement égal à zéro.

L'électrode de référence adoptée est l'électrode standard à hydrogène (ESH) appelée également électrode normale à hydrogène (ENH). La réaction dont cette électrode est le siège est :



Avec $[\text{H}^+] = 1\text{ mol/l}$; Pression de $\text{H}_2 = 1\text{ bar}$.

Il est désormais possible d'établir une échelle des potentiels d'électrodes pour les couples d'oxydo-réduction, le point de référence arbitraire choisi pour cette échelle est le couple proton-hydrogène auquel on a assigné un potentiel de zéro volt, tous les autres lui étant comparés.

III- 4- Energie électrique.

Le travail accompli par un courant électrique est égal au produit de la charge transportée par la différence de potentiel. Une unité de travail électrique est le volt coulomb qui est égale à un joule. Le transport de

$N = 6,02.10^{23}$ électrons, soit un faraday de l'anode à la cathode nécessite un travail équivalent à $f \times (E_{\text{cath}} - E_{\text{ano}})$ ou f est le faraday (charge de n , électrons).

Le travail maximal pouvant être effectué par une réaction chimique dans laquelle n moles d'électrons migrent de l'anode à la cathode est égal à la variation d'enthalpie libre ($\Delta_R G$) produite par la réaction qui se déroule spontanément de l'état initial à l'état d'équilibre.

$\Delta_R G$ est négative vu que la réaction est spontanée :

$$\Delta_R G = -nf \times E$$

ou n est le nombre d'électrons échangé selon l'équation équilibrée de la réaction et E est le potentiel de la pile utilisant les demi réactions comme réactions aux électrodes.

II -4- 1- Expression du potentiel de Nernst.

Soient les deux couples :



$$\Delta_R G = \Delta_R G^\circ + RT \ln \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1} [\text{Ox}_1]^{n_2}}$$

On divise cette équation par $n_1 n_2 f$:

$$\frac{\Delta_R G}{n_1 n_2 f} = \frac{\Delta_R G^\circ}{n_1 n_2 f} + \frac{RT}{n_1 n_2 f} \ln \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1} [\text{Ox}_1]^{n_2}}$$

$\Delta_R G$ est une énergie, f est en coulomb, donc $\frac{\Delta_R G}{n_1 n_2 f}$ est un potentiel ; on pose :

$$\frac{\Delta_R G}{n_1 n_2 f} = E_2 - E_1 \text{ et } \frac{\Delta_R^\circ}{n_1 n_2 f} = E_2^\circ - E_1^\circ$$

d'où :

$$E_2 - E_1 = E_2^\circ - E_1^\circ + \frac{RT}{n_2 f} \ln \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} - \frac{RT}{n_1 f} \ln \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

$$E_2 - E_1 = \left(E_2^\circ + \frac{RT}{n_2 f} \ln \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right) - \left(E_1^\circ + \frac{RT}{n_1 f} \ln \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} \right)$$

On identifie à $T = 25^{\circ}\text{C}$:

$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

$$E_2 = E_2^{\circ} + \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

C'est la formule de Nernst appliquée aux couples. E° est le potentiel standard du couple considéré, défini à une pression d'un bar et une température généralement égale à 25°C .

II- 4- 2- Potentiel normal apparent.

Soit la réaction de réduction :



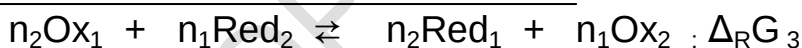
$$E = E^{\circ} + \frac{0.06}{5} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^8 [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E = E^{\circ} - 0.096\text{pH} + 0.012 \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

On appelle le potentiel apparent $E' = E^{\circ} - 0,096 \text{ pH}$ fonction du pH.

II - 5 - Sens des reactions

Soient les deux couples :



Si la réaction se fait dans le sens 1 : $\Delta_R G_3 = n_2 \Delta_R G_1 - n_1 \Delta_R G_2 < 0$

$$E_2 - E_1 = \frac{n_2 \Delta_R G_1 - n_1 \Delta_R G_2}{n_1 n_2 f} = \frac{\Delta_R G}{n_1 n_2 f} < 0$$

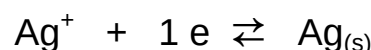
donc :

$$E_1 > E_2$$

c'est - à - dire le couple $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$ oxyde le couple $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$

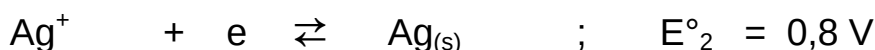
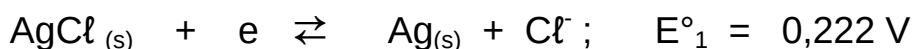
III- EQUILIBRE DE SOLUBILITE

L'une des difficultés de la mesure directe des produits de solubilité est que pour les sels très insolubles comme AgCl , les concentrations à l'équilibre sont trop faibles pour pouvoir être mesurées avec précision. Par contre la demi réaction :



pour laquelle le potentiel d'électrode $E = 0,8 + 0,06 \log[Ag^+]$ peut être utilisé pour mesurer la solubilité.

Considérons les deux demi réactions :



A l'équilibre $\Delta_R G = 0$ d'où $E_1 = E_2$

$$E_2 = E_2^\circ + 0,06 \log[Ag^+]$$

$$E_1 = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{1}{[Cl^-]}$$

$$E_1^\circ - E_2^\circ = 0,06 \log[Ag^+][Cl^-]$$

d'où : $K_s = 1,08 \cdot 10^{-10}$ le produit de solubilité de $AgCl$ à 298 K.

Application directe du cours

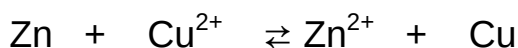
Application N°1



Soient les couples :



Ecrire et préciser le sens de la réaction correspondant aux deux couples dans le cas où les concentrations sont égales.



$$\frac{\Delta_R G}{2f} = E_1^\circ - E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = -1,1V < 0$$

Donc la réaction se fait dans le sens direct.

On peut déterminer la constante d'équilibre de la réaction, on écrit

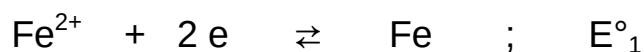
$$\Delta_R G = 0 \text{ ou } E_1 = E_2$$

$$E_1^\circ - E_2^\circ + 0,03 \log K = 0 \text{ d'où } K = 10^{36,7}$$

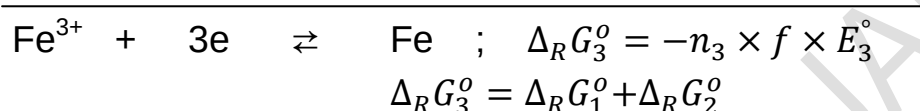
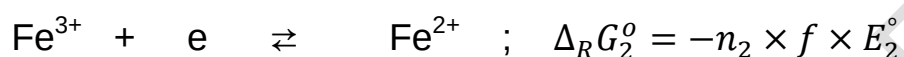
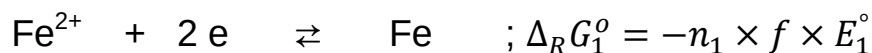
Ce qui implique que la réaction est pratiquement complète, ce qui est intéressant parce que ceci montre qu'on peut mesurer des constantes d'équilibre très faibles ou très grandes par mesure potentiométrique ce qui n'est pas possible par d'autres moyens
Donc la réaction se fait dans le sens direct

Application N°2

Soient les couples :



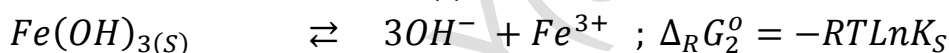
Exprimer le potentiel standard E_3° du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.



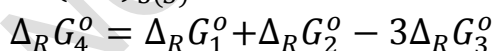
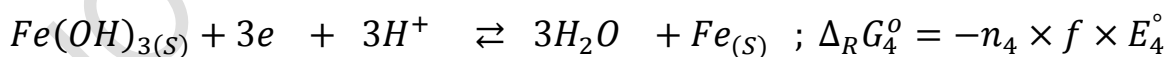
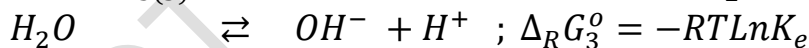
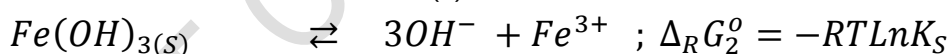
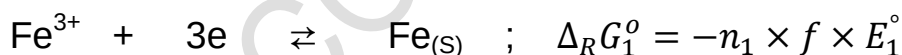
$$E_3^\circ = \frac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_3} = \frac{2E_1^\circ + 1E_2^\circ}{3}$$

Application N°3

On donne:



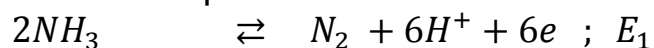
Exprimer le potentiel standard E_4° du couple $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}_{(s)}$.

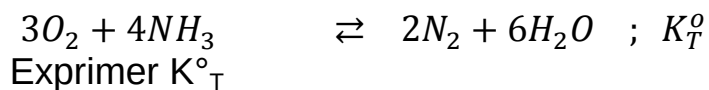


$$E_4^\circ = E_1^\circ - 0.02pK_S + 0.06pK_e$$

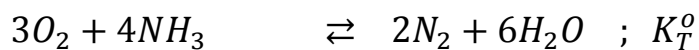
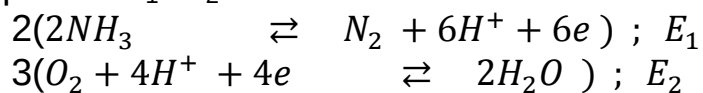
Application N°4

Soient les équilibres:





A l'équilibre $E_1 = E_2$



$$E_1^\circ + \frac{0.06}{6} \log \frac{[N_2][H^+]^6}{[NH_3]^2} = E_2^\circ + \frac{0.06}{4} \log [O_2][H^+]^4$$

$$K_T^\circ = 10^{2.10^2(E_2^\circ - E_1^\circ)}$$



FIN