

CTM – Chapitre H

Réactions d'oxydoréduction

I - Définitions et rappels

I.1 - Couple oxydant/réducteur (couple redox)

Les réactions d'oxydoréduction, ou réactions redox, sont des réactions au cours desquelles des électrons sont échangés entre espèces chimiques. On distingue deux types d'espèces selon leur rapport aux électrons :

Définition : Oxydant, réducteur et couple redox

- ☐ Un oxydant est une espèce physico-chimique susceptible de **capter** un ou plusieurs électrons e^- .
- ☐ Un réducteur est une espèce physico-chimique susceptible de **céder** un ou plusieurs électrons e^- .
- ☐ Un couple redox (noté Ox/Red) est un ensemble de deux espèces qui se transforment l'une en l'autre par transfert d'électrons. La demi-équation symbolique associée s'écrit :



Remarques :

- ☐ Les électrons e^- n'existent pas à l'état libre en solution : la demi-équation est donc **symbolique**, tout comme les demi-équations acido-basiques avec H^+ .
- ☐ Une espèce peut être à la fois oxydante et réductrice : on parle d'ampholyte oxydoréducteur. C'est notamment le cas de l'eau.

Méthode pour équilibrer une demi-équation redox

L'équilibrage d'une demi-équation électronique doit respecter la conservation de la matière (atomes) et la conservation de la charge électrique. La méthode à appliquer systématiquement est :

Méthode : Équilibrer une demi-équation redox

1. Écrire les formules de l'oxydant et du réducteur et **équilibrer les éléments autres que O et H**.
2. **Équilibrer O** en ajoutant des molécules d'eau H_2O du côté où il manque des atomes O.
3. **Équilibrer H** en ajoutant des ions H^+ du côté où il manque des atomes H.
4. **Équilibrer les charges** en ajoutant des électrons e^- du côté de l'oxydant (côté où la charge est la plus positive).
5. **Vérifier** n (nombre d'électrons) grâce à la variation du nombre d'oxydation : $\Delta(n.o.)$ doit correspondre au nombre d'électrons échangés.

En milieu basique : on remplace les H^+ par des HO^- (en ajoutant autant d'ions HO^- de l'autre côté pour compenser).

Couples à connaître

Les couples redox importants à connaître pour le concours sont regroupés dans le tableau suivant. **Savoir écrire les demi-équations associées est indispensable.**

Couple Ox/Red	Nom	Demi-équation
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	ion permanganate/manganèse	
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	ion tétrathionate/thiosulfate	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	ion dichromate/chrome III	
ClO^-/Cl^-	ion hypochlorite/chlorure	
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	eau/dihydrogène	
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	dioxygène/eau	

Réaction d'oxydoréduction

Définition : Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un **autre** couple. On obtient l'équation-bilan en combinant les deux demi-équations de façon à éliminer les électrons : **il n'y a pas d'électrons libres dans l'équation-bilan.**

Méthode : Écriture de l'équation-bilan d'une réaction redox

1. **Identifier** les deux couples mis en jeu et écrire leurs demi-équations équilibrées : $\alpha_1 \text{Ox}_1 + n_1 e^- = \beta_1 \text{Red}_1$ et $\alpha_2 \text{Ox}_2 + n_2 e^- = \beta_2 \text{Red}_2$.
2. **Multiplier** la première demi-équation par n_2 et la seconde par n_1 , de façon à avoir **le même nombre d'électrons** des deux côtés¹.
3. **Additionner** les deux demi-équations en écrivant l'oxydant d'un côté et le réducteur de l'autre, puis **simplifier** les électrons (qui disparaissent) et les espèces apparaissant des deux côtés (H_2O , H^+ ...).
4. **Vérifier** la conservation des atomes et des charges.

Application : Réaction redox : couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn

Écrire l'équation-bilan de la réaction entre les couples $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$.

1. Si n_1 et n_2 admettent un plus petit commun multiple $n = \text{ppcm}(n_1, n_2) < n_1 n_2$, on multiplie plutôt la première par n/n_1 et la seconde par n/n_2 , ce qui donne des coefficients stœchiométriques plus petits. Ex : $n_1 = 2$ et $n_2 = 4 \Rightarrow \text{ppcm} = 4$: on multiplie la première par 2 et la seconde par 1.

Application : Réaction du permanganate avec l'eau

Écrire l'équation-bilan de la réaction entre les ions permanganate MnO_4^- et l'eau.

I.2 - Nombre d'oxydation

La charge électrique d'une espèce ne suffit pas à caractériser son comportement oxydant ou réducteur : deux ions de même charge peuvent avoir des propriétés très différentes. On introduit le **nombre d'oxydation** pour caractériser l'état d'oxydation d'un élément au sein d'une entité chimique.

Définition : Nombre d'oxydation (n.o.)

Le **nombre d'oxydation** d'un **élément** dans une entité chimique est la charge algébrique qui serait présente sur un atome de cet élément si les électrons de chaque liaison étaient entièrement attribués à l'atome le plus électronégatif. Il est noté en chiffres romains et peut être positif, négatif ou nul.

Plus le n.o. est élevé, plus l'élément est dans un état **oxydé**.

Remarques :

- le n.o. est une grandeur **algébrique** qui peut prendre des valeurs non entières dans certaines entités particulières (voir application ci-dessous).
- le n.o. est généralement noté en chiffres romains.
- plus le n.o. est élevé, plus l'entité est oxydante.

Règles de calcul du nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation peut être déterminé de deux façons : soit en appliquant **directement la définition** (ce qui nécessite d'établir le schéma de Lewis de l'entité pour identifier les liaisons et l'électronégativité des atomes), soit en utilisant les **règles pratiques** ci-dessous qui permettent de s'en passer dans la grande majorité des cas.

Méthode : Calcul du nombre d'oxydation

- 1^{re} règle :** le n.o. d'un ion **monoatomique** est égal à la charge de l'ion.
Ex : $\text{Na}^+ \Rightarrow n.o.(\text{Na}) = +\text{I}$; $\text{Cl}^- \Rightarrow n.o.(\text{Cl}) = -\text{I}$.
- 2^{re} règle :** le n.o. d'un élément dans un corps simple (un seul élément) **non chargé** est nul.
Ex : $\text{Fe} \Rightarrow n.o.(\text{Fe}) = 0$; $\text{H}_2 \Rightarrow n.o.(\text{H}) = 0$.
- 3^{re} règle :** dans une liaison covalente, les électrons sont attribués arbitrairement à l'atome le plus électronégatif (répartis équitablement si la liaison est homo-atomique).
Ex : dans H_2O : $n.o.(\text{O}) = -\text{II}$, $n.o.(\text{H}) = +\text{I}$.
- 4^{re} règle : (conservation de la charge) :** la somme algébrique des n.o. multipliés par le nombre d'atomes dans l'édifice est égale à la charge globale de l'édifice.
Ex : dans SO_4^{2-} : $n.o.(\text{S}) + 4 \times n.o.(\text{O}) = -2$.

Cas particuliers à retenir

- ☐ **Oxygène** : $\chi(\text{O})$ est élevée et sa valence est 2, donc en général $n.o.(\text{O}) = -\text{II}$.
Exception : dans les peroxydes (liaison O–O) : $n.o.(\text{O}) = -\text{I}$ (ex : H_2O_2).
- ☐ **Hydrogène** : $\chi(\text{H})$ est faible et il est généralement monovalent, donc en général $n.o.(\text{H}) = +\text{I}$.
Exception : dans les hydrures alcalins (ex : NaH) : comme $\chi(\text{Na}) < \chi(\text{H})$, $n.o.(\text{H}) = -\text{I}$ et $n.o.(\text{Na}) = +\text{I}$.

Valeurs extrêmes du nombre d'oxydation

Le n.o. d'un élément est borné par le nombre de ses électrons de valence :

- ☐ n.o. maximal : l'élément a cédé tous ses électrons de valence.
- ☐ n.o. minimal : l'élément a capté suffisamment d'électrons pour remplir sa couche de valence.

Ex : pour O ($N_V = 6$) : $n.o. \in \{-\text{II}, \dots, +\text{VI}\}$; pour H ($N_V = 1$) : $n.o. \in \{-\text{I}, +\text{I}\}$.

Application : Calcul du nombre d'oxydation

Déterminer le n.o. de chaque élément dans : Fe^{3+} , Cu^{2+} , Fe , MnO_4^- , NH_3 , NaH , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.
Le manganèse possède 7 électrons de valence, le soufre 6, il n'y a pas de liaison O–O dans aucune des entité précédentes à l'exception de H_2O_2 .

I.3 - Réaction d'oxydoréduction et variation du nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation est l'outil qui permet de **reconnaître** et d'**analyser** une réaction d'oxydoréduction :

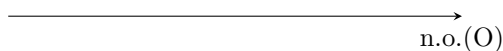
Définition : Réaction d'oxydoréduction – critère du n.o.

Une réaction chimique au cours de laquelle le n.o. d'au moins un élément **varie** est une réaction d'oxydoréduction.

- ☐ Si le n.o. **augmente**, l'élément est oxydé (il cède des électrons).
- ☐ Si le n.o. **diminue**, l'élément est réduit (il capte des électrons).
- ☐ Le nombre d'électrons échangés est égal à $|\Delta(n.o.)|$ (par atome de l'élément).

Remarque : dans une réaction redox, la somme des variations de n.o. de tous les éléments, pondérée par les coefficients stœchiométriques, est **nulle** (conservation de la charge globale).

Exemple de l'oxygène



Couples redox de l'eau

Dans l'eau les nombres d'oxydation sont : $\text{n.o. (O)} = -\text{II}$ et $\text{n.o. (H)} = +\text{I}$.

Réduction de l'hydrogène : couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$

Oxydation de l'oxygène : couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

N.o. des espèces de l'eau

Espèce	H_2O	H_3O^+	HO^-
$n.o. (\text{O})$			
$n.o. (\text{H})$			

D'un point de vue oxydoréduction, H_2O , H_3O^+ et HO^- sont les mêmes espèces.

Dismutation et médiamutation

Ces deux réactions particulières font intervenir un seul élément chimique se trouvant à **deux** nombres d'oxydation différents :

Définition : Dismutation et médiamutation

- ☐ Une réaction de **dismutation** est une réaction redox dans laquelle un élément chimique voit son n.o. à la fois **augmenter et diminuer** : un même réactif est à la fois l'oxydant et le réducteur.
- ☐ Une réaction de **médiamutation** est l'inverse : deux espèces d'un même élément à deux n.o. différents donnent une seule espèce à un n.o. **intermédiaire**.

Application : Dismutation du Cu(I)

Écrire la réaction de dismutation du Cu(I) à travers les couples Cu^+/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

Application : Médiamutation du manganèse

Écrire la réaction de dismutation du manganèse à travers les couples $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ et $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$.

II - Piles électrochimiques, potentiel d'électrode

II.1 - Pile électrochimique

Une réaction redox spontanée implique un transfert d'électrons. Dans une réaction en solution homogène, ce transfert est direct. Mais on peut l'exploiter pour produire un courant électrique en séparant les deux demi-réactions : c'est le principe d'une **pile électrochimique**.

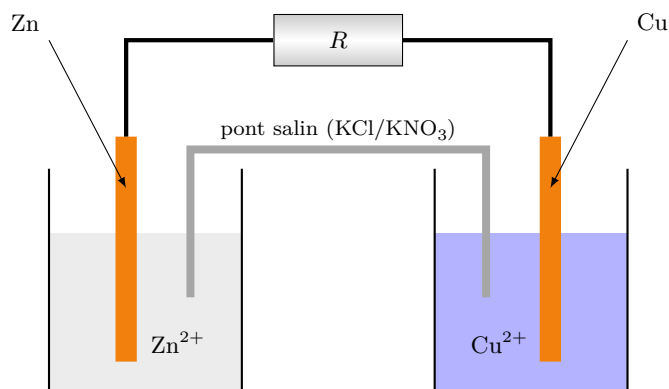
Définition : Pile électrochimique

Une **pile électrochimique** est un dispositif passif générant un courant électrique, constitué de :

- ☐ deux **demi-piles**, chacune contenant les deux espèces d'un même couple redox ;
- ☐ un **pont salin** (ou une membrane ionique) assurant la continuité du courant ionique entre les deux demi-piles, tout en les maintenant chimiquement séparées.

Exemple : la pile Daniell (à connaître)

La pile Daniell met en jeu les couples Cu^{2+}/Cu et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$: la demi-pile de gauche est constituée d'une électrode de $\text{Zn}(\text{s})$ plongée dans une solution aqueuse contenant $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, la demi-pile de droite est constituée d'une électrode de $\text{Cu}(\text{s})$ plongée dans une solution aqueuse contenant $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ (coloration bleue intense).



Si on relie les deux électrodes de la pile à travers un dipôle passif de type résistif, on observe :

- ☐ la plaque de Zn se dissout progressivement ;
- ☐ un dépôt de Cu se forme sur la plaque de cuivre ;
- ☐ la coloration bleue de la solution de CuSO_4 pâlit (consommation de Cu^{2+}).

→ Zn est **oxydé** et Cu^{2+} est **réduit**.

→ pour la demi-pile de gauche : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \Rightarrow$ production d' e^- .

→ pour la demi-pile de droite : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} \Rightarrow$ consommation d' e^- .

→ Dans le circuit électrique :

- Les électrons vont de gauche à droite ;
- Le courant circule de droite à gauche ;
- Il y a une différence de potentiel entre les deux bornes de la pile.

L'équation-bilan est :

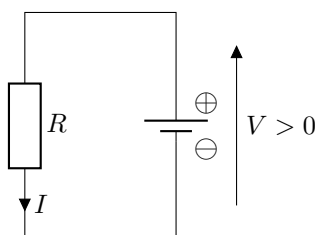
Définition : Anode et cathode

- ☐ L'**anode** est l'électrode siège de l'**oxydation** ; les électrons y sont produits et quittent l'électrode vers le circuit extérieur.
- ☐ La **cathode** est l'électrode siège de la **réduction** ; les électrons y arrivent du circuit extérieur et sont consommés.

Remarques :

- ☐ Pour la pile Daniell, l'électrode de Zn est l'anode, l'électrode de Cu est la cathode ;
- ☐ De façon générale, pour une pile en fonction **générateur**, le pôle $\ominus$ est l'anode, le pôle $\oplus$ la cathode.

Schéma électrique

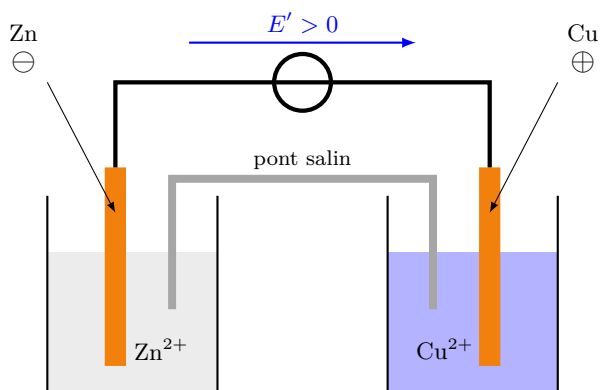


Notation symbolique d'une pile

La pile Daniell se note :

où « | » représente une interface solide/solution et « || » le pont salin. Par convention, la demi-pile de gauche est l'anode ($\ominus$) et celle de droite est la cathode ($\oplus$).

Fonctionnement en récepteur (accumulateur)



Si l'on impose un courant dans le sens opposé (à l'aide d'un générateur externe, dipôle actif), on force les réactions en sens inverse :

- ☐ le générateur impose la polarité et le sens du courant ;
- ☐ la pile se **recharge** : Zn^{2+} est réduit en Zn (cathode), Cu est oxydé en Cu^{2+} (anode) ;
- ☐ anode et cathode sont alors inversées par rapport au fonctionnement générateur.

II.2 - Potentiel d'électrode

Lorsque la pile n'est pas en fonctionnement (circuit ouvert), on peut mesurer aux bornes de la pile une tension à vide :

où E_c est le potentiel de la cathode et E_a celui de l'anode.

Remarque : on ne peut mesurer que la différence V , pas les potentiels absolus E_c et E_a séparément.

Définition : Électrode standard à hydrogène (ESH)

L'**ESH** est une demi-pile faisant intervenir le couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ à $\text{pH} = 0$ ($[\text{H}^+] = 1 \text{ mol L}^{-1}$) et sous pression partielle $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ (électrode de platine).

Définition : Potentiel d'électrode (ou potentiel redox)

Le **potentiel d'électrode** d'un couple redox est la f.e.m. de la pile dont la référence est l'**électrode standard à hydrogène** (ESH) et l'autre électrode la **demi-pile** associée au couple considéré.

Définition : Potentiel standard E°

Le **potentiel standard** $E^\circ(\text{Ox/Red})$ est le potentiel d'électrode du couple lorsque **toutes les activités des espèces sont égales à 1** (conditions standard). Il ne dépend que de la température.

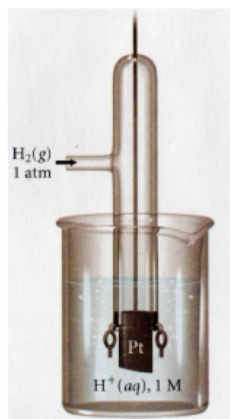
On donne ci-dessous les potentiels standards pour les couples de l'eau (à connaître) :

- ☐ $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ (à 25°C)
- ☐ $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ (à 25°C)

II.3 - Électrodes de référence

L'ESH est un modèle théorique : son potentiel est fixé à 0 V par convention, mais elle ne correspond à aucun dispositif réel. Pour effectuer des mesures de potentiel, on utilise des électrodes de référence de potentiel stable, connu et reproductible.

a - Électrode normale à hydrogène



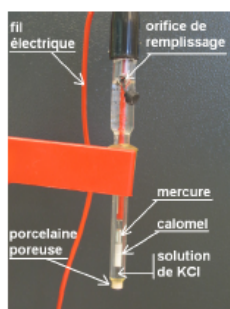
Description : L'électrode normale à hydrogène est la réalisation pratique de l'ESH. Elle est constituée d'une solution acide où $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ dans laquelle bulle du dihydrogène sous pression partielle $p = 1 \text{ bar}$. Le potentiel de la solution est déterminé grâce à un fil de platine Pt.

Notation symbolique : $\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+(\text{aq})|\text{Pt}$

Demi-équation redox : $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$

Potentiel redox : $E^\circ = 0 \text{ V}$ par convention.

b - Électrode au calomel saturé



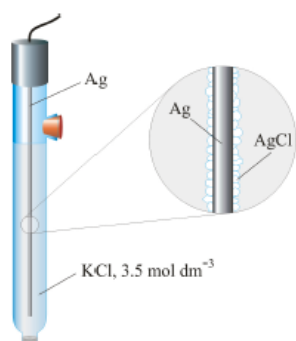
Description : L'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (KCl) est composée de mercure métallique liquide (Hg) en contact avec du calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$, lui-même en équilibre avec une solution de KCl saturée. On peut en déterminer le potentiel grâce à un fil de platine Pt plongeant dans le mercure. Le gros inconvénient de cette électrode est la toxicité du mercure.

Notation symbolique : $\text{K}^+, \text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}|\text{Pt}$.

Demi-équation redox : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$

Potentiel redox : 0,241 V à 25 °C.

c - Électrode saturée au chlorure d'argent



Description : L'électrode saturée en chlorure d'argent est composée d'un fil d'argent métallique (Ag) plongeant dans une solution saturée de chlorure de potassium (KCl). Un précipité de chlorure d'argent (AgCl) se forme alors à la surface du fil d'argent. Le potentiel est mesuré directement à partir du fil d'argent. Cette électrode, peu chère et non toxique, est de loin la plus commune aujourd'hui : on la retrouve par exemple dans la plupart des pH-mètres.

Notation symbolique : $\text{K}^+, \text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}$.

Demi-équation redox : $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

Potentiel redox : 0,199 V à 25 °C.

II.4 - Formule de Nernst

Le potentiel d'électrode dépend des concentrations (ou activités) des espèces présentes dans la demi-pile. La formule de Nernst établit quantitativement cette dépendance.

Loi : Formule de Nernst

Pour une demi-pile associée au couple redox de demi-équation $\alpha \text{Ox} + n e^- = \beta \text{Red}$, le potentiel d'électrode vaut :

À $T = 298 \text{ K}$ (25°C), on utilise $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) \approx 0,059 \approx 0,06$, d'où :

où :

- R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);
- T est la température thermodynamique (en K);
- $\mathcal{F}$ est la constante de Faraday : $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$ (charge d'une mole d'électrons);
- $a(\text{Ox})$: activité de l'oxydant (côté e^- , n.o. le plus grand);
- $a(\text{Red})$: activité du réducteur (n.o. le plus petit).



$\log \neq \ln$. Ne pas oublier le facteur $\frac{1}{n}$.



On écrit $a(\text{Ox})^\alpha$ et $a(\text{Red})^\beta$ par souci de concision, mais le terme dans le logarithme est en réalité le quotient réactionnel de la demi-équation écrite dans le sens oxydation ($\text{Red} \rightarrow \text{Ox}$) : toutes les espèces de la demi-équation doivent y figurer.

Application : Formule de Nernst – exemples

Écrire l'expression du potentiel de chaque couple en fonction des concentrations et du pH.

☐ Couple $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ (n.o. : +III/ +II) :

☐ Couple $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ (n.o. : +VII/ +II) :

☐ Couple $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ (n.o. : +VII/ +III) :

Application : Formule de Nernst – couples de l'eau

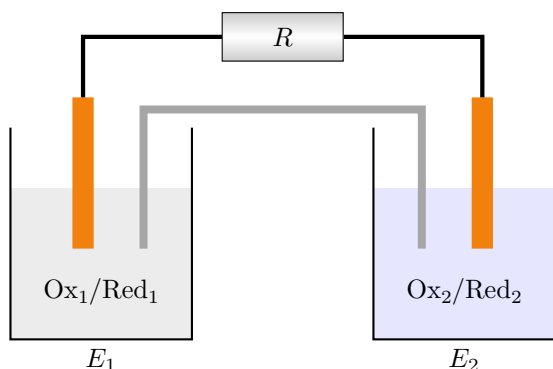
☐ Couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$:

☐ Couple $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$:

III - Évolution vers un état final, constante d'équilibre

III.1 - Évolution spontanée vers l'état d'équilibre

Considérons une pile constituée de deux demi-piles de potentiels E_1 et E_2 ($E_2 > E_1$) reliées par un circuit extérieur et un pont salin.

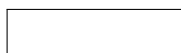


- ☐ La f.e.m. vaut $e = E_2 - E_1 > 0$;
- ☐ le courant circule de la demi-pile ② vers la demi-pile ① ;
- ☐ les électrons circulent en sens inverse : de la demi-pile ① vers la demi-pile ②.

- ↪ Dans la demi-pile ① (anode) : oxydation, $\beta_1 \text{Red}_1 \rightarrow \alpha_1 \text{Ox}_1 + n_1 e^-$, ce qui augmente $a(\text{Ox}_1)$ et diminue $a(\text{Red}_1)$, donc E_1 **augmente** ;
- ↪ dans la demi-pile ② (cathode) : réduction, $\alpha_2 \text{Ox}_2 + n_2 e^- \rightarrow \beta_2 \text{Red}_2$, ce qui diminue $a(\text{Ox}_2)$ et augmente $a(\text{Red}_2)$, donc E_2 **diminue** ;
- ↪ la f.e.m. $e = E_2 - E_1$ diminue et tend vers 0 : le courant est alors nul et **la réaction s'arrête**.

Loi : Condition d'équilibre

L'équilibre est atteint lorsque tous les couples présents ont le **même potentiel** :



Remarque : Cette condition est générale : à l'équilibre, **tous** les couples présents (en solution ou via le circuit électrique) ont le même potentiel, quel que soit leur nombre ($E_1 = E_2 = E_3 = \dots$).

Propriété : Sens d'évolution spontanée

La réaction spontanée met en jeu l'oxydant du couple de potentiel le plus élevé et le réducteur du couple de potentiel le plus faible.

III.2 - Constante d'équilibre

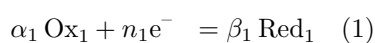
Soit la réaction entre un l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.

Propriété : Constante d'équilibre d'une réaction redox

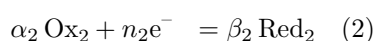
où E_2° est le potentiel standard du couple dont l'oxydant est **à gauche** dans l'équation-bilan, et E_1° celui dont le réducteur est à gauche.

Démonstration

On écrit les deux demi-équations et les formules de Nernst associées :



$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{n_1} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_1)^{\alpha_1}}{a(\text{Red}_1)^{\beta_1}} \right)$$



$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{n_2} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)^{\alpha_2}}{a(\text{Red}_2)^{\beta_2}} \right)$$

$$n_1 \times (2) - n_2 \times (1) \quad n_1 \alpha_2 \text{Ox}_2 + n_2 \beta_1 \text{Red}_1 = n_1 \beta_2 \text{Red}_2 + n_2 \alpha_1 \text{Ox}_1$$

$$\text{avec} \quad K^\circ = \frac{a(\text{Ox}_1)^{n_2 \alpha_1} a(\text{Red}_2)^{n_1 \beta_2}}{a(\text{Ox}_2)^{n_1 \alpha_2} a(\text{Red}_1)^{n_2 \beta_1}}$$

Remarque : Une réaction redox est considérée comme **totale** si $K^\circ > 10^4$ (et $Q_{r,i} \approx 0$), ce qui correspond à :

$$\frac{n_1 n_2}{0,06} (E_2^\circ - E_1^\circ) > 4 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta E^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ > \frac{0,24}{n_1 n_2} \text{ (enV)}$$

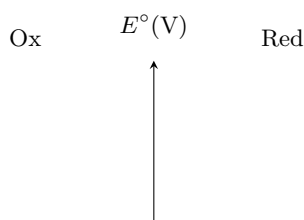
III.3 - Échelle standard des couples redox

Comme pour les couples acide-base, on classe les couples redox selon leur potentiel standard E° :

- ☐ Plus E° est **élevé**, plus l'oxydant du couple est **fort** ;
- ☐ plus E° est **faible**, plus le réducteur du couple est **fort** ;
- ☐ on classe les couples redox sur une échelle verticale de E° , en plaçant l'oxydant à gauche et le réducteur à droite ;
- ☐ la réaction spontanée met en jeu l'oxydant du couple d' E° le plus élevé avec le réducteur du couple d' E° le plus faible : c'est la règle du gamma (analogue à la règle du γ en acido-basique) : $K^\circ > 1$ si γ direct, $K^\circ < 1$ si γ indirect.

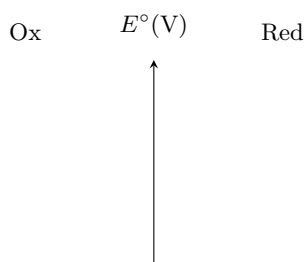
Application : Réaction entre Fe et Fe^{3+}

Prévoir la réaction entre Fe^{3+} (couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $E_1^\circ = 0,77 \text{ V}$) et Fe (couple Fe^{2+}/Fe , $E_2^\circ = -0,44 \text{ V}$). Calculer K° .



Application : Réaction entre le diiode et le manganèse (II)

Prévoir la réaction entre I_2 (couple I_2/I^- , $E^\circ = 0,62 \text{ V}$) et Mn^{2+} (couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $E^\circ = 1,51 \text{ V}$). Calculer K° .



Stabilité des espèces dans l'eau – effet de nivellement

- ☐ Tout **oxydant** dont $E^\circ > E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ réagit spontanément avec l'eau (réducteur) : il est **instable dans l'eau**.
- ☐ Tout **réducteur** dont $E^\circ < E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ réagit spontanément avec l'eau (oxydant) : il est **instable dans l'eau**.
- ☐ O_2 est l'oxydant le plus fort stable dans l'eau, et H_2 est le réducteur le plus fort stable dans l'eau : c'est l'**effet de nivellement du solvant eau**.
- ☐ Contrairement aux réactions acido-basiques qui sont toujours des réactions rapides (*ie* quasi instantanées), le facteur **cinétique** doit être pris en compte pour les réactions d'oxydoréduction. Par exemple les ions permanganate ne sont *thermodynamiquement* pas stables dans l'eau ($E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} > 1,23 \text{ V}$) mais la cinétique est très lente, ce qui permet de les conserver pendant plusieurs heures voire quelques jours.

III.4 - Domaines de prédominance et d'existence

Tout comme en acido-basique, on peut déterminer des domaines de prédominance (pour les espèces en solution) et des domaines d'existence (pour les espèces solides).

Méthode : Domaines de prédominance et d'existence

1. **Fixer** une concentration de travail C_{trav} représentant la concentration totale de l'élément dont le n.o. varie (toutes espèces confondues), typiquement $C_{\text{trav}} = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ou 1 mol L^{-1} .
2. **Adopter** une convention de frontière :
 - espèce en solution : sa concentration vaut C_{trav} sur la frontière (prédominance) ;
 - espèce solide : le solide est présent sur la frontière (existence).
3. **Calculer** le potentiel de frontière E^* à partir de la formule de Nernst.
4. **Tracer** les domaines sur une échelle horizontale de E :
 - l'**oxydant** du couple se trouve du côté des **potentiels élevés** ($E > E^*$) ;
 - le **réducteur** se trouve du côté des **potentiels faibles** ($E < E^*$).

Application : Domaine de prédominance – couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (même atomicité)

Application : Domaine de prédominance – couple $\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^-(\text{aq})$ (atomicité différentes)

On fixe C_{trav} comme la concentration en élément brome.

Convention 1 : frontière définie sur les espèces

Convention 2 : frontière définie sur l'élément

Diagramme de prédominance

Remarque : $E_1^* \neq E_2^*$ mais l'écart est faible, de l'ordre de 14 mV.

Application : Domaine d'existence – couple $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$

On fixe C_{trav} comme la concentration en élément zinc.

Application : Couple $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ (+VII/ +II)

On fixe C_{trav} comme la concentration en élément manganèse.

Remarque : la valeur de E^* , et donc la position de la frontière, dépend du pH.

IV - Diagrammes E–pH

IV.1 - Définition et construction

Définition : Diagramme E–pH (diagramme de Pourbaix)

Un **diagramme E–pH** est un graphe 2D relatif à un élément chimique, qui représente les différents **domaines de stabilité** (existence ou prédominance) des différentes espèces dans lesquelles apparaît l'élément, en fonction de :

- ☐ abscisse : le **pH** ;
- ☐ ordonnée : le **potentiel E** .

Conventions de tracé

- ☐ **Frontière aq/aq (deux espèces dissoutes)** : concentrations des deux espèces égales à c_0 ;
- ☐ **Frontière aq/gaz** : espèce aqueuse à c_0 , pression partielle du gaz = p_0 (en général $p_0 = 1 \text{ bar}$) ;
- ☐ **Frontière aq/solide** : espèce aqueuse à c_0 , solide présent.
- ☐ En général $c_0 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (parfois $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ selon le contexte).

Principe de construction

Méthode : Construction d'un diagramme E-pH

1. **Recenser** toutes les espèces de l'élément considéré.
2. **Déterminer le n.o.** de l'élément dans chacune de ces espèces.
3. **Dresser un tableau de situation** récapitulant les espèces par n.o. (ligne) et par acidité (colonne).
4. **Déterminer toutes les frontières** :
 - ☐ entre deux espèces de **même n.o.** : ne dépend pas de E → **frontière verticale**, calculée à partir du pK_a ou du pK_s ;
 - ☐ entre deux espèces dont le **n.o. diffère** : dépend de E → **frontière horizontale** (si pas de H^+ dans la demi-équation) ou **oblique** (si H^+ intervient), calculée à partir de la formule de Nernst.
5. **Tracer les frontières et positionner les espèces** en respectant :
 - ☐ oxydants en haut (grand E), réducteurs en bas ;
 - ☐ espèces acides à gauche (faible pH), basiques à droite.



IV.2 - Diagramme E-pH de l'eau

L'eau intervient dans deux couples redox fondamentaux :

Couple O_2/H_2O

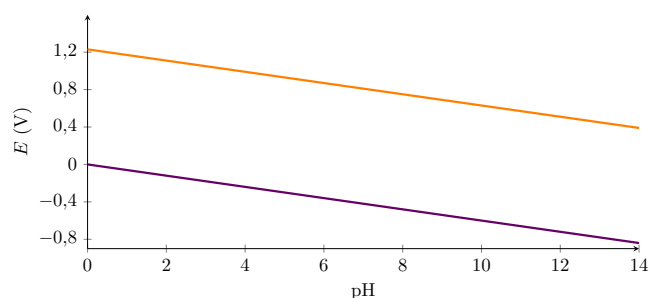
Couple de l'oxygène : n.o.(O) = 0 / - II ; $E_1^\circ = 1,23 \text{ V}$; demi-équation $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$:

Couple H_2O/H_2

Couple de l'hydrogène : n.o.(H) = I / 0 ; $E_2^\circ = 0 \text{ V}$; demi-équation $2H^+ + 2e^- = H_2$:

Les deux frontières sont **parallèles** (même pente = $-0,06 \text{ V}$ par unité de pH), distantes de $1,23 \text{ V}$.

Le domaine de stabilité de l'eau est la bande comprise entre ces deux droites :

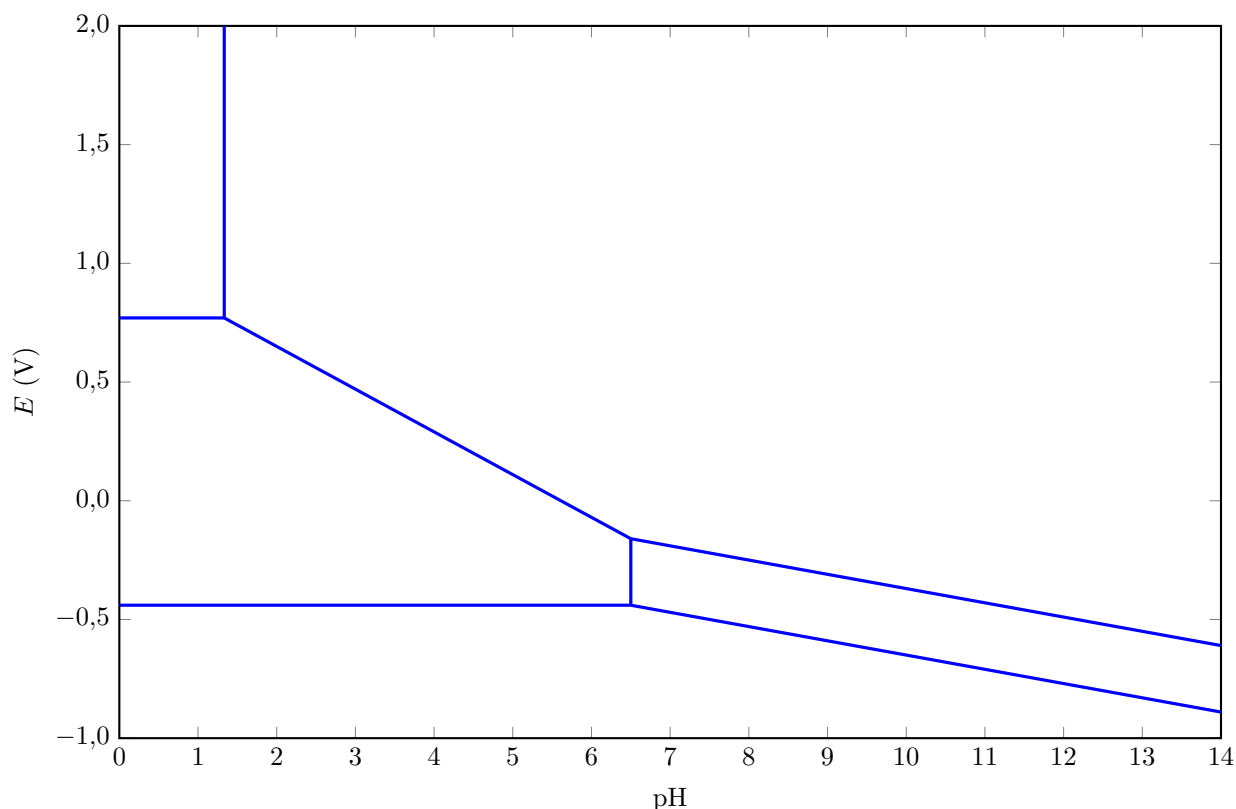


IV.3 - Lecture d'un diagramme E-pH

Diagramme E-pH du fer

On donne ci-dessous le diagramme du fer pour une concentration de travail $c_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

L'élément Fe intervient dans les espèces suivantes : $Fe(s)$, $Fe^{2+}(aq)$, $Fe^{3+}(aq)$, $Fe(OH)_2(s)$, $Fe(OH)_3(s)$.

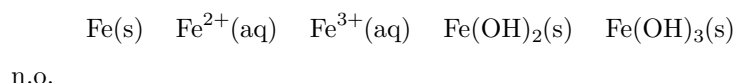


Positionnement des espèces

Pour placer les différentes espèces dans leur domaine de stabilité, on établit le tableau de situation, qui correspond globalement au positionnement des espèces dans le diagramme E-pH

Application : Tableau de situation

- ☐ On recense le n.o. des différentes espèces



- ☐ On établit le tableau de situation (a priori, plus une espèce contient d'ions hydroxydes HO^- , plus elle est « basique ») :

+III	
+II	
0	

Frontières horizontales

Les frontières horizontales correspondent à des couples redox pour lesquels H^+ n'intervient pas dans la demi-équation. On peut alors

- ☐ Déterminer le potentiel à la frontière E^* connaissant E° ou
☐ Lire le potentiel à la frontière E^* et en déduire E° .

Application : Frontière horizontale – Détermination de la frontière

Pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, on sait $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_1^\circ = 0,77 \text{ V}$.

Application : Frontière horizontale – Lecture d'un potentiel standard

On lit sur le diagramme le potentiel à la frontière pour le couple Fe^{2+}/Fe : $E^*(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E_2^* = -0,4 \text{ V}$.

Frontières verticales

Les frontières verticales correspondent à des équilibres acido-basiques et/ou de dissolution/précipitation. On peut alors

- ☐ Déterminer le potentiel à la frontière E^* connaissant $\text{p}K_{\text{a}}$ ou $\text{p}K_{\text{s}}$;
- ☐ Lire le potentiel à la frontière E^* et en déduire $\text{p}K_{\text{a}}$ ou $\text{p}K_{\text{s}}$.

Application : Frontière verticale – Détermination de la frontière

On sait $\text{p}K_{\text{s}}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = \text{p}K_{\text{s}1} = 15$.

Application : Frontière verticale – Lecture d'une constante d'équilibre

On lit sur le diagramme le pH à la frontière $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})_3$: $\text{pH}_2^* = 1,5$.

Frontières obliques

Les frontières obliques correspondent à des couples redox pour lesquels H^+ intervient dans la demi-équation. On peut alors déterminer la **pente** de la frontière à partir de la formule de Nernst.

Application : Frontière oblique – Détermination de la pente

On cherche à déterminer la pente de la frontière $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_3$, en notant $E_3^{\circ} = E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_3)$

IV.4 - Dismutation – Médiamutation

Diagramme E-pH du chlore

On considère le chlore sous les formes : $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{HClO}(\text{aq})$ et $\text{ClO}^-(\text{aq})$.

On prendra $c_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$ et $p_0 = 1 \text{ bar}$.

On donne, à $T = 25^\circ\text{C}$:

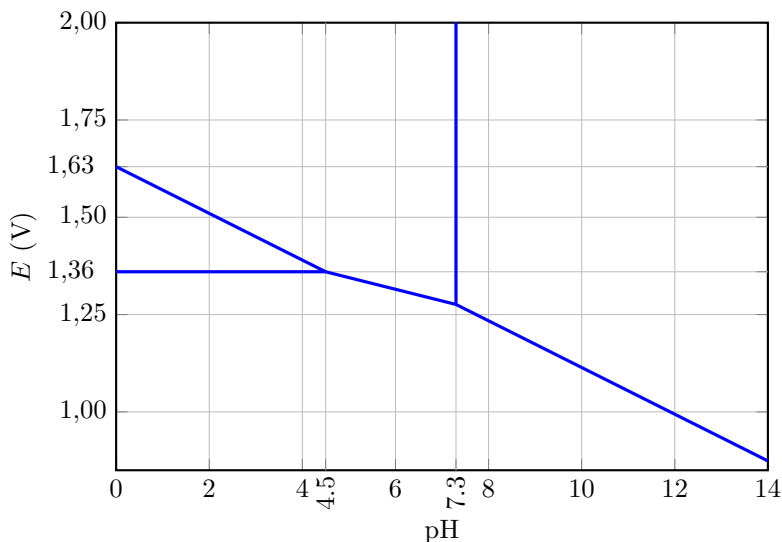
$$E_1^\circ = E^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})) = 1,36 \text{ V} ;$$

$$E_2^\circ = E^\circ(\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})) = 1,63 \text{ V} ;$$

$$\text{p}K_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,3.$$

Le tableau de situation pour le chlore est :

n.o.	Espèces
+I	
0	
-I	



Calcul des frontières

Frontière Cl_2/Cl^- :

Frontière HClO/Cl_2 :

Frontière HClO/Cl^- :

Intersection des frontières

Dismutation et médiamutation lues sur le diagramme

- Pour $\text{pH} > 4,5$: Cl_2 n'a plus de domaine de prédominance. Son n.o. (0) « disparaît » : la réaction de **dismutation** $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HClO} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$ (ou ClO^- en milieu très basique) est totale.
- Pour $\text{pH} < 4,5$: les espèces HClO (n.o. +I) et Cl^- (n.o. -I) n'ont plus de domaine commun. Elles ne peuvent plus coexister : la réaction de **médiamutation** pour donner Cl_2 (n.o. 0, en « sandwich » entre les 2) $\text{HClO} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ est totale.

IV.5 - Superposition de deux diagrammes E-pH

La superposition de deux diagrammes E-pH est un outil puissant pour prévoir les réactions redox en solution à un pH donné.

Critère thermodynamique

Méthode : Superposition de deux diagrammes E-pH

1. **Superposer** les diagrammes E-pH des deux éléments sur le même graphe.
2. **Identifier** les domaines des deux espèces présentes
 - Si les domaines sont **disjoints** (*ie* ils ne se superposent pas, même partiellement) : les deux espèces sont **incompatibles**, la réaction est thermodynamiquement favorisée (voire totale). L'espèce du domaine **supérieur** est l'oxydant, celle du domaine **inférieur** est le réducteur.
 - Si les domaines se **chevauchent** : les deux espèces peuvent coexister, aucune réaction spontanée n'a lieu.
3. **Écrire** l'équation-bilan de la réaction à partir des demi-équations des deux couples concernés.

Stabilité dans l'eau

On peut superposer le diagramme de l'eau avec ceux du fer et du chlore vus précédemment :

- **Fer dans l'eau** : on constate que Fe est dans le domaine réducteur sous la frontière H_2/H_2O : le fer est *oxydé* par l'eau quel que soit le pH (et donc l'eau est *réduite* par le fer pour former du dihydrogène). Cette **corrosion** est cependant *passivée* en milieu basique par la formation d'une couche protectrice de $Fe(OH)_2$ ou $Fe(OH)_3$.
- **Chlore dans l'eau** : Cl_2 , $HClO$ et ClO^- n'ont pas de domaine commun avec l'eau O_2/H_2O : ils sont *réduits* par l'eau (et l'eau est *oxydée* pour former du dioxygène). Ainsi l'eau de Javel ($NaClO$ en solution aqueuse avec du sel $NaCl$) est
 - thermodynamiquement instable dans l'eau, elle se décompose en Cl^- . En pratique, la décomposition est lente (critère cinétique favorable à l'utilisation).
 - **dangereuse** en milieu acide, la réaction de dismutation entre $HClO$ et Cl^- provoque un dégagement de Cl_2 , gaz hautement toxique.

Critère cinétique

La thermodynamique prédit seulement si une réaction **peut avoir lieu**, pas si elle a lieu **effectivement**. La cinétique peut bloquer une réaction thermodynamiquement favorisée :



- Ex : l'ion permanganate MnO_4^- est instable dans l'eau, mais la réaction est très lente ;
- Ex : l'eau de Javel (ClO^-) est instable dans l'eau, mais stable pendant plusieurs mois en pratique.