

## Table des matières

<b>1 Oxydants et réducteurs</b>	<b>1</b>
1.1 Définitions et demi-équation électronique . . . . .	1
1.2 Les réactions d'oxydoréduction . . . . .	2
1.3 Le nombre d'oxydation. . . . .	3
1.4 Les couples de l'eau . . . . .	4
<b>2 Présentation des piles</b>	<b>5</b>
2.1 Exemple de la pile Daniell. . . . .	5
2.2 Schéma de principe d'une pile. . . . .	5
2.3 Capacité d'une pile . . . . .	6
<b>3 Potentiel d'électrode</b>	<b>6</b>
3.1 Electrode standard à hydrogène . . . . .	7
3.2 La formule de Nernst. . . . .	7
3.3 Retour sur les piles . . . . .	8
<b>4 Les réactions d'oxydo-réduction</b>	<b>9</b>
4.1 Diagramme de prédominance . . . . .	9
4.2 Aspect qualitatif : le sens de réaction . . . . .	9
4.3 Aspect quantitatif : les constantes d'équilibres . . . . .	9
4.4 Méthode pour traiter les exercices d'oxydo-réduction . . . . .	10
4.5 Exemples et applications. . . . .	10

Les transformations chimiques en solution aqueuse jouent un rôle essentiel en chimie, en biochimie et dans les processus environnementaux. Un nombre considérable de développements technologiques (générateurs électrochimiques, lutte contre la corrosion, traitement des eaux, méthodes d'analyse ...) reposent sur des phénomènes d'oxydo-réduction en solution aqueuse.

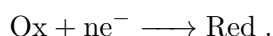
## 1 Oxydants et réducteurs

### 1.1 Définitions et demi-équation électronique

**Définition.** Un **réducteur** est une espèce atomique, moléculaire ou ionique, susceptible de céder un ou plusieurs électrons

Un **oxydant** est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

À tout oxydant (noté Ox) correspond un réducteur noté (Red) pour lesquels on peut écrire la **demi-équation électronique** :



Le gain d'électron par l'oxydant est appelé **réduction**, c'est la réaction en sens direct, l'oxydant est réduit.

La perte d'électron par le réducteur est appelée **oxydation**, c'est la réaction dans le sens indirect, le réducteur est oxydé.

On forme ainsi un **couple rédox** noté : Ox/Red.

**Remarque :** La demi-équation électronique rédox n'est pas un équilibre chimique, les électrons n'existent pas en solution. On utilisera donc le symbole  $=$  ou  $\longrightarrow$  mais surtout pas  $\rightleftharpoons$ .

**Remarque :** Pour se souvenir des termes, on peut remarquer que la réduction consiste à gagner des électrons, qui sont représentés par des charges négatives. La réduction correspond donc au gain de moins, ce qui est bien une « réduction ».

**Exemple 1 :** Exemples de couples :  $\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-$  ou  $\text{Na}^+/\text{Na}_{(s)}$ .

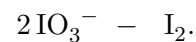
### Équilibrer une demi-réaction électronique :

**Propriété.** Pour ajuster une demi-équation électronique, on suit l'ordre suivant :

- ▷ équilibre des atomes (hors oxygène et hydrogène) ;
- ▷ équilibre de l'oxygène avec des molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  ;
- ▷ équilibre de l'hydrogène avec des ions  $\text{H}^+$  ;
- ▷ équilibre de la charge avec des électrons  $\text{e}^-$ .

**Exemple 2 :** On veut écrire la demi-équation électronique du couple  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$ .

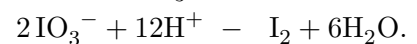
Première étape - équilibre de l'iode :



Deuxième étape - équilibre de l'oxygène :



Troisième étape - équilibre de l'hydrogène :



Dernière étape - équilibre de la charge :

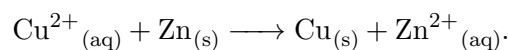


**Application 1 :** Écrire les demi-équations électroniques des couples  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ .

## 1.2 Les réactions d'oxydoréduction

**Expérience 1 :** Si l'on introduit une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ), on observe un dépôt de cuivre sur la lame de zinc. Après un temps très long, la solution se décolore. Le test à la soude permet de mettre en évidence la présence de  $\text{Zn}^{2+}$ .

Dans l'expérience, on a mis en évidence la réaction



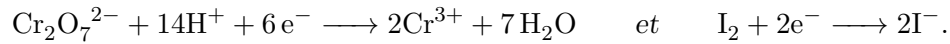
Il y a eu transfert d'électrons entre le zinc et le cuivre. Le cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  est ici réduit. L'électron n'existe pas seul en solution, il est donc échangé entre deux couples rédox.

**Définition.** Une **réaction d'oxydoréduction** (ou rédox) correspond à la réaction entre un oxydant et un réducteur. Au cours de cette réaction, il y **échange d'électrons** entre les deux couples, bien que ceux-ci n'apparaissent pas dans l'équation bilan.

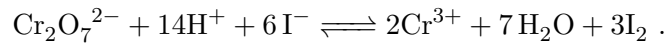
Parmi les réactifs, on dit que l'oxydant réactif est réduit par le réducteur réactif, ou de façon similaire, le réducteur réactif est oxydé par l'oxydant réactif.

**Équilibrer une réaction d'oxydoréduction :** Pour équilibrer les réactions rédox, on écrit les deux demi-équations électroniques, on les multiplie pour avoir le même nombre d'électrons échangés puis on les ajoute pour obtenir l'équation bilan.

**Exemple 3** : Prenons la réaction entre  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$  et  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$ . On a les demi-équations électroniques :



Il y a en tout 6 électrons échangés et la réaction finale est



**Application 2** : Soit les couples  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . Écrire la réaction de réduction de  $\text{MnO}_4^-$  par  $\text{Na}$ .

### 1.3 Le nombre d'oxydation

**Définition.** Le nombre d'oxydation est un nombre algébrique qui caractérise l'état d'oxydation d'un élément dans un édifice polyatomique (molécule, ion, ...). Le nombre d'oxydation est noté en chiffres romains.

Cette notion est avant tout conventionnelle, et il ne faut pas la confondre avec la charge réelle de l'élément. Elle correspond à peu près à la charge électrique portée par chaque élément en plus (ou en moins) de la charge de ses électrons de valence.

De façon simplifiée, on peut constater que les éléments les plus électronégatifs (comme l'oxygène) « attirent proche d'eux » les électrons de la liaison chimique. Ainsi, dans  $\text{H}_2\text{O}$ , les électrons des liaisons sont en moyenne plus « proche » de l'oxygène que des hydrogènes.

Ce phénomène est lié à la polarisation des liaisons chimiques détaillée dans le chapitre C5.

**Remarque** : L'oxygène étant assez électronégatif, en règle général il attire les deux électrons des liaisons covalente à lui. Inversement, l'hydrogène étant très peu électronégatif, les électrons sont situés plus proche de l'autre élément de la liaison.

#### 1.3.1 Règles de calcul

On utilisera les règles suivantes pour calculer le nombre d'oxydation :

▷ le nombre d'oxydation d'un élément seul est égal à la charge de cet élément ;

| **Exemple 4** :  $\text{Na}^+ : n.o. = +I$ ;  $\text{F}^- : n.o. = -I$ ;  $\text{He} : n.o. = 0$ .

▷ pour les molécules ne contenant qu'un seul élément chimique, le nombre d'oxydation de l'élément est nul ;

| **Exemple 5** :  $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{Cl}_2, \dots : n.o. = 0$ .

▷ dans un édifice polyatomique (ion ou molécule), on a

▷ par conservation de la charge, la somme des nombres d'oxydation des éléments composant une molécule est égale à la charge globale de la molécule ;

▷ en règle générale, dans les molécules et ions complexes, on retiendra que  $\boxed{n.o.(\text{H}) = +I}$  ;

▷ en règle générale, dans les molécules et ions complexes, on retiendra que  $\boxed{n.o.(\text{O}) = -II}$  sauf si cela met en défaut les règles précédentes.

**Exemple 6** : Dans  $\text{H}_2\text{O}_2$ , on a le nombre d'oxydation de l'hydrogène qui vaut  $+I$ . Pour que la somme des nombres d'oxydations soit nulle, il faut que  $n.o.(\text{O}) = -I$ . C'est un contre-exemple à connaître pour le nombre d'oxydation de l'oxygène.

**Exemple 7 :** Pour  $\text{HNO}_3$ , on a  $n.o.(H) = +I$  et  $n.o.(O) = -II$ . La charge globale de la molécule étant nulle, on a  $n.o.(H) + n.o.(N) + 3n.o.(O) = 0$  d'où  $n.o.(N) = +V$ .

**Application 3 :** Montrer que le nombre d'oxydation du soufre dans  $\text{SO}_4^{2-}$  vaut  $+VI$ , du manganèse dans  $\text{MnO}_4^-$  vaut  $+VII$  et du chrome dans  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  vaut  $+VI$ .

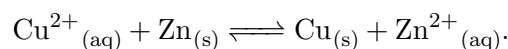
**Propriété.** Dans un couple rédox d'un élément donné, le nombre d'oxydation de cet élément dans l'édifice de l'oxydant est toujours plus élevé que dans celui du réducteur.

**Remarque :** Pour se souvenir de cette propriété, on peut par exemple se souvenir du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .

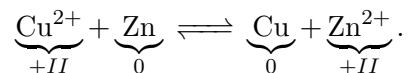
Le nombre d'oxydation permet de distinguer plusieurs formes d'une même espèce, ainsi l'ion fer *II* est l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  et l'ion fer *III* est l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 1.3.2 Interprétation

Pour bien comprendre la signification du nombre d'oxydation, regardons la réaction



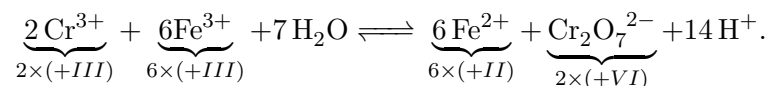
Deux électrons sont échangés lors de cette réaction. Le cuivre a gagné deux électrons alors que le zinc en a perdu deux.



On constate que le nombre d'oxydation du cuivre a diminué de deux alors que le nombre d'oxydation du zinc a augmenté de deux. Or lors de cette réaction, deux électrons ont été échangés. On peut donc retenir que :

**Propriété.** La variation du nombre d'oxydation lors d'une réaction d'oxydoréduction correspond au nombre d'électrons échangés lors de cette réaction.

**Exemple 8 :** Regardons les variations des nombres d'oxydation de Cr et de Fe de la réaction suivante



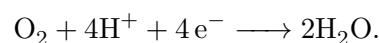
Le nombre d'oxydation total du chrome est passé de  $+VI$  à  $+XII$  soit une variation de  $+6$  et le nombre d'oxydation total du fer est passé de  $+XVIII$  à  $+XII$  soit une variation de  $-6$ . Il y a donc 6 électrons échangés. On peut vérifier que les nombres d'oxydation de H et O n'ont pas changés.

## 1.4 Les couples de l'eau

L'eau étant le solvant de toutes les réactions que nous allons étudier, son étude particulière est importante. L'eau est en effet présente dans deux couples rédox.

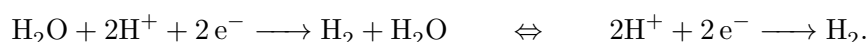
Dans la molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  :

▷ O est de  $n.o. = -II$ , il peut être oxydé en  $\text{O}_2$  de  $n.o. = 0$ . Donc l'eau peut être oxydée en  $\text{O}_2$  (ou  $\text{O}_2$  réduit en  $\text{H}_2\text{O}$ )



Dans le couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , l'eau est le réducteur.

▷ H est de  $n.o. = +I$ , il peut être réduit en  $\text{H}_2$  de  $n.o. = 0$ . Donc l'eau peut être réduite en  $\text{H}_2$



Dans le couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$ , l'eau, par intermédiaire de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  contenu naturellement dans l'eau et dont l'oxygène a le même nombre d'oxydation que dans  $\text{H}_2\text{O}$ , est l'oxydant.

## 2 Présentation des piles

### 2.1 Exemple de la pile Daniell

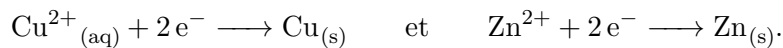
#### *Expérience 2 : La pile Daniell*

Prenons une plaque métallique constituée de Cu (ou de Zn) plongeant dans une solution contenant des ions  $\text{Cu}^{2+}$  (ou  $\text{Zn}^{2+}$ ). Les deux plaques métalliques sont reliées aux à travers une résistance et un ampèremètre.

Au départ, l'ampèremètre n'indique aucun courant. Les deux béchers sont ensuite reliés par un pont salin, c'est-à-dire une solution ionique. L'ampèremètre indique alors un courant.

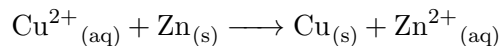
À l'aide d'un voltmètre, on constate que le potentiel électrique est plus élevé sur la plaque de cuivre.

Dans chacun des béchers, les deux demi-équations électroniques sont



Les deux solutions ne sont pas en contact, la réaction entre les deux couples ne peut pas avoir lieu.

En reliant à travers une résistance les deux plaques et en reliant les deux solutions à travers un pont salin, on autorise un déplacement des charges électriques, à savoir des électrons dans le fil et des ions dans le pont. Ainsi, il y a échange d'électron entre les deux plaques et la relation



correspond à l'équation chimique de la pile. Ce déplacement d'électron correspond au courant mesuré par l'ampèremètre, on a construit un générateur de courant électrique, c'est-à-dire une pile.

**Remarque :** Il faut que chaque bécher reste électriquement neutre. Donc tant que le pont salin ne ferme par le circuit, les électrons ne peuvent pas se déplacer. Dans le pont salin, ce sont des ions qui se déplacent pour fermer le circuit électrique.

Le fait que ce soit cette réaction chimique est non l'inverse est, pour le moment, une constatation expérimentale.

### 2.2 Schéma de principe d'une pile

**Définition.** On appelle **demi-pile** un ensemble constitué par les deux espèces Ox et Red d'un couple redox et un électrolyte en contact avec un conducteur, appelé **électrode**. L'**équation chimique** de la pile est l'équation chimique d'oxydo-réduction entre les deux couples. Une **pile** est donc l'association de deux demi-piles lorsque les électrodes sont reliées entre elles par un **pont salin**.

La figure 1 est la représentation schématique d'une pile.

**Définition.** L'électrode où a lieu la réduction est la **cathode**. L'électrode où a lieu l'oxydation est l'**anode**.

**Remarque :** Pour se souvenir des définitions :

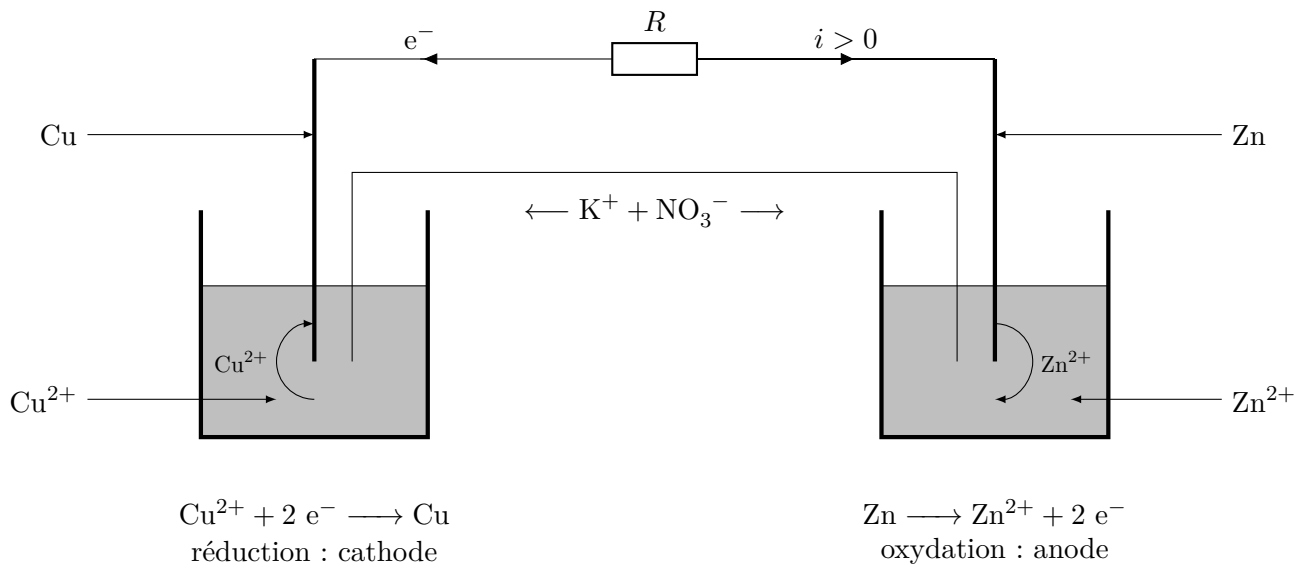
- ▷ cathode commence par un c et réduction par un r, soit deux consonnes ;
- ▷ anode commence un a et oxydation par un o, soit deux voyelles.

**Propriété.** Les électrons se déplacent de l'anode à la cathode. Le courant se déplace dans le sens inverse des électrons.

**Remarque :** Les électrons arrivent sur le lieu de la réduction, car ils apportent des « - », ils vont donc vers la cathode.

À ce stade, le lieu de la cathode et de l'anode est observée expérimentalement avec le sens du courant.

Par ailleurs, les électrons vont du potentiel électrique le plus faible vers le plus élevé. Ainsi, la cathode correspond au pôle + de la pile et l'anode au pôle -.



**Fig. 1** – Schéma de la pile Daniell

**Remarque :** L'énergie potentielle électrostatique vaut  $qV$  avec  $V$  le potentiel électrique. Or ici  $q = -e < 0$ , les électrons se dirigent vers les minimum de l'énergie potentielle  $-eV$ , à savoir les maxima de  $V$ .

**Propriété.** Schématiquement, la pile Daniell se note



D'abord l'anode, avec le métal de l'électrode puis l'électrolyte (le contenu de la solution), un double trait pour le pont salin puis, l'électrolyte de la cathode et le métal de son électrode.

## 2.3 Capacité d'une pile

**Définition.** On appelle  $\mathcal{F}$  la constante de Faraday valant

$$\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e \approx 96\,500 \text{ C/mol.}$$

Elle représente le nombre de charges électriques dans une mole d'électron.

**Définition.** Considérons une pile décrite par une équation rédox faisant intervenir un échange de  $n$  électrons. On note  $\xi_f$  l'avancement (en mole) final de la réaction chimique. Cette pile peut délivrer le courant électrique  $i$  pendant le temps  $\Delta t$ . On note la **capacité de la pile**  $Q$

$$Q = i\Delta t = n\xi_f\mathcal{F} \quad (2.1)$$

la quantité d'électricité, en Coulomb, disponible dans la pile.

**Application 4 :** Supposons que la réaction bilan de la pile Daniell est totale. On dispose de deux solutions de concentration  $C = 0.1 \text{ mol/L}$  et de volume  $V = 50 \text{ mL}$ . Déterminer la capacité de la pile.

## 3 Potentiel d'électrode

Chaque demi-pile est constituée d'une électrode. Le potentiel électrique de chaque électrode est important, car il détermine la tension aux bornes de la pile.

### 3.1 Electrode standard à hydrogène

On rappelle qu'il n'est possible de mesurer qu'une différence de potentiel. Or on aimerait pouvoir travailler uniquement avec le potentiel, pour que chaque demi-pile soit calibrée indépendamment des autres. Pour cela, les chimistes ont décidés de considérer une demi-pile dont le potentiel serait pris, par convention, égal à 0. Cette demi-pile est nommée **électrode standard à hydrogène (ESH)**.

Il s'agit d'une solution de  $\text{pH} = 0$  dans laquelle on fait buller du  $\text{H}_2$  gazeux à la pression de 1 bar. On fait tremper dans cette solution une électrode de platine et l'ensemble est considéré à  $T = 298 \text{ K}$ . Le potentiel de l'ESH est le potentiel de l'électrode de platine. **Par convention, le potentiel de l'ESH vaut 0 V.**

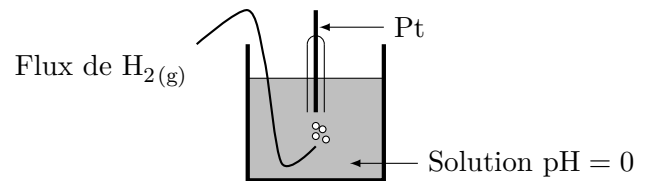


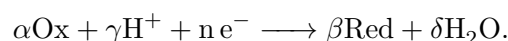
Fig. 2 – L'électrode standard à hydrogène.

Plus précisément, le potentiel de l'électrode, qui est le même que le potentiel de la solution, vaut 0 V. Ainsi, si on branche une autre demi-pile avec l'ESH, la tension mesurée avec un voltmètre sera  $u = E_D - E_{ESH} = E_D$ , soit le potentiel absolu de la demi-pile rajoutée.

| **Remarque :** Les ESH sont très chères et fragiles, nous ne les utiliserons pas en TP.

### 3.2 La formule de Nernst

On considère un couple Ox/Red. La demi-équation électronique est



Ox et Red peuvent représenter plusieurs espèces chimiques présentes. Cette notation sert à distinguer les constituants à gauche ou à droite de la flèche.

Le potentiel électrique en solution du couple Ox/Red est donnée par **la formule de Nernst** :

$$E(\text{Ox/red}) = E^0(\text{Ox/red}, T) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a(\text{Ox})^\alpha [\text{H}^+]^\gamma}{a(\text{Red})^\beta} \right)$$

où

- ▷  $E$  est le potentiel et s'exprime en volts ;
- ▷  $E^0$  est le potentiel standard du couple Ox/Red à la température  $T$ ,  $E^0$  ne dépend que de la température et du couple Ox/Red considéré ;
- ▷  $R$  est la constante des gaz parfaits  $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- ▷  $T$  est la température en K ;
- ▷  $n$  est le nombre d'électrons de la demi-équation électronique ;
- ▷  $\mathcal{F}$  est la constante de Faraday ;
- ▷ les coefficients  $a$  sont les différentes activités des constituants.

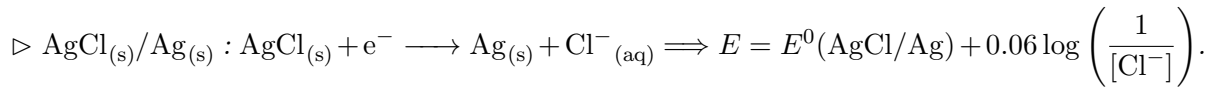
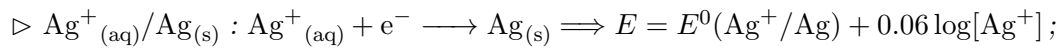
On utilise rarement la formule précédente mais souvent une formule approchée. En effet, à  $298 \text{ K}$ , on a  $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 \approx 0.06 \text{ V}$ .

**Propriété.** Le potentiel électrique d'une solution est donné par la **formule de Nernst** approchée à  $298 \text{ K}$

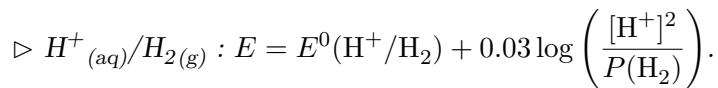
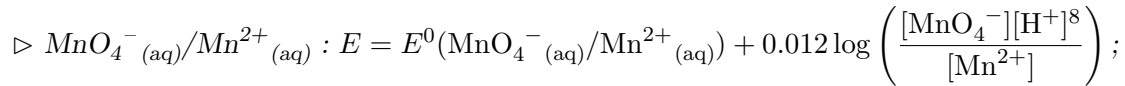
$$E(\text{Ox/red}) = E^0(\text{Ox/red}) + \frac{0.06}{n} \log \left( \frac{a(\text{Ox})^\alpha [\text{H}^+]^\gamma}{a(\text{Red})^\beta} \right).$$

**Remarque :** Attention, avec l'écriture de la demi-équation électronique, on écrit dans le logarithme l'activité des réactifs (Ox) divisée par l'activité des produits (Red), contrairement au quotient de réaction.

Les activités des oxydants et des réducteurs dépendent de leurs états physiques (gaz, solide ou dilué).

**Exemple 9 :**

**Application 5 :** Montrer les relations ci-dessous pour les couples considérées :



**Remarque :** Pour l'ESH, on a  $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$  et  $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/L}$  et  $E = 0$  par convention donc on a  $E^0(\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V}$ .

### 3.3 Retour sur les piles

On reprend l'exemple de la pile Daniell.

- ▷ Compartiment de droite : solution de  $\text{Zn}^{2+}$  à la concentration  $c_1 = [\text{Zn}^{2+}]_0$ . On plonge dans cette solution un fil de zinc (électrode de mesure).
- ▷ Compartiment de gauche : solution de  $\text{Cu}^{2+}$  à la concentration  $c_1 = [\text{Cu}^{2+}]_0$ . On plonge dans cette solution un fil de cuivre (électrode de mesure).

On branche une résistance et un interrupteur sur la pile et à  $t = 0$ , on ferme l'interrupteur.

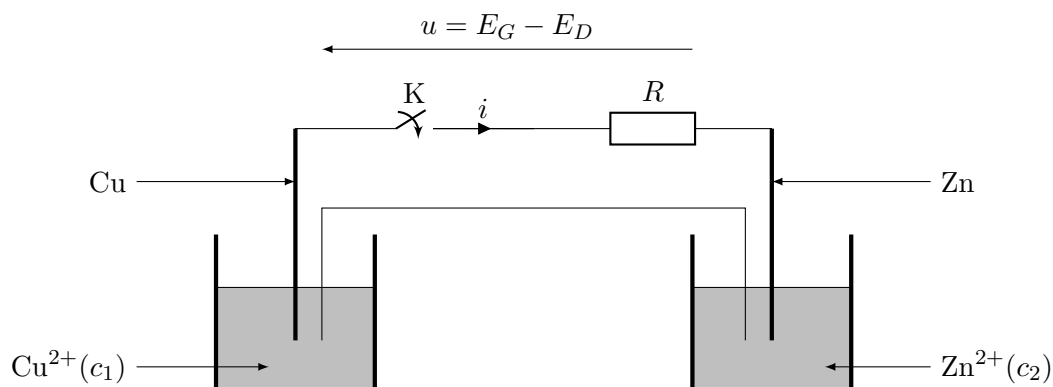
Tant que l'interrupteur est ouvert ( $t < 0$ ) :

$$u(t < 0) = \underbrace{E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}_{0.342 \text{ V}} + 0.03 \log(c_1) - \left( \underbrace{E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}_{-0.760 \text{ V}} + 0.03 \log(c_1) \right) = 1.102 \text{ V} > 0.$$

La polarité de la pile trouvée expérimentalement au paragraphe 2.1 trouve son explication dans la valeur du potentiel de chaque électrode donnée par la formule de Nernst.

**Remarque :** Cette polarité ne peut pas être inversée. Il faudrait en effet des rapports entre les concentrations de chaque espèces colossaux pour pouvoir changer le signe de la tension.

**Propriété.** La polarité des piles se déduit en calculant le potentiel d'électrode de chaque demi-pile à l'aide de la formule de Nernst. La borne + correspond au potentiel le plus élevé. On appelle **force électromotrice** d'une pile la différence entre les potentiels des deux électrodes. C'est la tension mesurée à vide aux bornes de la pile.





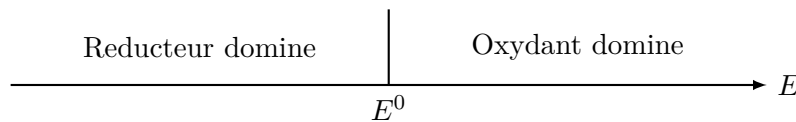
## 4 Les réactions d'oxydo-réduction

### 4.1 Diagramme de prédominance

Considérons une demi-équation électronique  $\text{Ox} + n\text{e}^- \longrightarrow \text{Red}$ . La formule de Nernst donne alors  $E(\text{Ox/red}) = E^0(\text{Ox/red}) + \frac{0.06}{n} \log \left( \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \right)$ .

Ainsi, si  $E > E^0$ , on a  $a(\text{Ox}) > a(\text{Red})$  et donc l'oxydant domine sur le réducteur. Inversement, si  $E < E^0$ , le réducteur domine.

**Propriété.** On peut définir, en solution aqueuse, le **diagramme de prédominance** d'un couple rédox en fonction du potentiel de la solution.

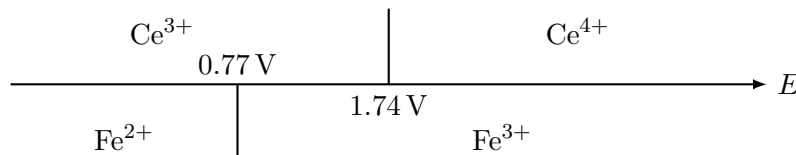


En particulier, pour  $E = E^0$ , on a égalité des activités.

**Remarque :** Si l'une des espèces est solide, on ne parle plus de diagramme de prédominance mais de diagramme d'existence. En effet, le solide « disparaîtra complètement » au profit de l'espèce en solution.

### 4.2 Aspect qualitatif : le sens de réaction

Considérons les couples rédox ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) et ( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ). Les diagrammes de prédominance de ces deux couples sont représentés ci-dessous :

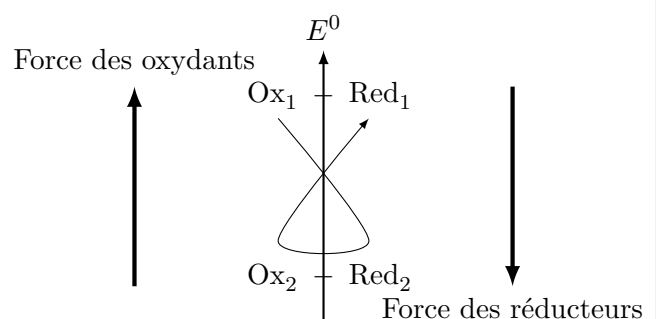
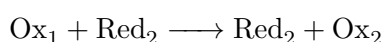


On remarque que les ions  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  ne peuvent pas coexister au même potentiel. Ainsi, si on les met en contact, ils vont réagir selon la réaction



**Propriété.** Au cours d'une réaction rédox, l'oxydant le plus fort (de potentiel standard le plus élevé) réagit avec le réducteur le plus fort (de potentiel standard le plus faible).

Cette règle se schématise avec la **règle du « gamma »** ci-contre.



**Fig. 3** – La règle du « gamma » pour prévoir les réactions rédox.

### 4.3 Aspect quantitatif : les constantes d'équilibres

Reprenons les deux couples précédents ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $E_1^0 = 0.77 \text{ V}$ ) et ( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ,  $E_2^0 = 1.74 \text{ V}$ ). Nous savons qu'elles vont réagir selon l'équation bilan (4.1).

Réalisons une pile avec ces deux espèces et considérons deux électrodes mesurant le potentiel électrique de chacune des espèces plongées dans deux solutions différentes. On a

$$E_1 = E_1^0 + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \text{et} \quad E_2 = E_2^0 + 0.06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} ;$$

La tension aux bornes de cette pile vaut la différence entre le potentiel du Césium et celui du Fer, car le potentiel le plus élevé étant situé au niveau de l'électrode de l'oxydant le plus fort (où a lieu la réduction, soit la cathode). Il vient

$$U = \Delta E = (E_1^0 - E_2^0) + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]}.$$

On reconnaît l'inverse du quotient de réaction dans le logarithme soit

$$U = (E_1^0 - E_2^0) + 0.06 \log \frac{1}{Q_r}.$$

À l'équilibre chimique, la pile ne débite plus, on a  $U = 0$  et aucun courant ne circule. Dans ce cas,  $Q_r = K$  la constante d'équilibre de la réaction.

Dans l'exemple, on a

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}[\text{Ce}^{3+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}[\text{Ce}^{4+}]_{\text{eq}}} = 10^{(E_2^0 - E_1^0)/0.06}. \quad (4.2)$$

**Remarque :** La méthode employée est à réutiliser pour chaque réaction chimique, aucune formule n'est à connaître par cœur.

Si la réaction rédox a lieu selon la règle du gamma, alors  $K > 1$ . Par ailleurs, si  $K > 10^3$ , la réaction peut être considérée comme totale. On remarque que cette propriété est vérifiée pour des potentiels redox très différents. Si ce n'est pas le cas, il faut étudier l'équilibre chimique.

**Propriété.** Si l'écart entre les potentiels redox est supérieur à 0.2 V, alors la réaction peut être considérée comme totale.

#### 4.4 Méthode pour traiter les exercices d'oxydo-réduction

Avant toute chose, au début de chaque exercice de chimie, il faut se poser la question du type de réaction (acide-base, précipitation ou rédox). Pour cela, il faut lire en détail l'énoncé et surtout regarder les données de l'énoncé. En particulier, des constantes d'acidité ou des  $pK_a$  impliquent des réactions acide-base tandis que des potentiels impliquent des réactions redox.

#### Méthode pour étudier les exercices d'oxydoréduction :

1. identifier les couples rédox présents et écrire leurs demi-équations ;
2. réaliser une règle du gamma pour prévoir le sens de la réaction ;
3. écrire la réaction d'oxydo-réduction liée à ce sens de réaction ;
4. en déduire la constante d'équilibre de la réaction globale puis répondre aux questions.

#### 4.5 Exemples et applications

**Application 6 :** Trouver les réactions entre les couples suivant et donner leurs constantes d'équilibres :

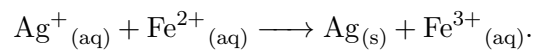
$$\triangleright (\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})} / E^0 = 0.52 \text{ V}) \text{ et } (\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})} / E^0 = -0.44 \text{ V});$$

$$\triangleright (\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})} / E^0 = 0 \text{ V}) \text{ et } (\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})} / E^0 = -0.76 \text{ V});$$

$$\triangleright (\text{Ag}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Ag}^+_{(\text{aq})} / E^0 = 1.98 \text{ V}) \text{ et } (\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} / E^0 = 1.23 \text{ V}).$$

**Exemple 10** : Dans une solution de chlorure de fer (III) à  $5 \times 10^{-2}$  mol/L, on plonge un fil d'argent. Quelle est la composition finale du système ? En déduire le potentiel rédox des couples en solution. On donne :  $E^0(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = 0.77 \text{ V}$  ;  $E^0(\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) = 0.80 \text{ V}$ .

Tout d'abord, on prévoit la réaction avec la règle du gamma :



On en déduit la constante d'équilibre  $K = 10^{(0.80-0.77)/0.06} = 3.1$ . La réaction n'est pas totale et est donc équilibrée. C'était prévisible car l'argent est apporté sous forme solide, soit un produit de la réaction. La réaction qui a lieu n'est pas celle la plus favorisée.

On dresse le tableau d'avancement (en concentration)

	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}_{(\text{s})}$	$+$	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$
Etat initial	0		0		excès		$c_0$
Etat final	$-\xi_{\text{eq}}$		$-\xi_{\text{eq}}$		excès		$c_0 + \xi_{\text{eq}}$

On se doute que  $\xi_{\text{eq}} < 0$ .

À l'équilibre, il vient  $K = (c_0 + \xi_{\text{eq}})/\xi_{\text{eq}}^2$ . On résout cette équation en  $\xi_{\text{eq}} = -4.4 \times 10^{-2}$  mol/L (on ne garde que la solution négative).

Pour déduire le potentiel final de la solution, on utilise une des deux formules de Nernst, soit celle de l'argent qui est plus simple :  $E = 0.80 + 0.06 \log(-\xi_{\text{eq}}) = 0.72 \text{ V}$ .