Réaction oxydo-réduction

1. Solubilité et produit de solubilité.

- **Certains sels ou hydroxydes sont peu solubles dans l'eau :**

$AgCl$; $PbCl_2$; $BaSO_4$; $Al(OH)_3$; $Ca(OH)_2$; $Ag(OH)$ ...

On parle alors d'un équilibre de dissolution où deux phases coexistent : la phase aqueuse qui contient les ions solvatés dissous et la phase solide.

• **Solubilité *s* (en mol.L^{-1}) : nombre maximal de moles** d'un sel pouvant être dissoutes dans un litre d'eau. On obtient alors une solution saturée ⇒ si on ajoute du solide : la solubilité reste inchangée.

$$\textit{Exemple} : AgCl_{(solide)} \underset{}{\overset{eau}{\rightleftharpoons}} Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

La constante de cet équilibre s'écrit :

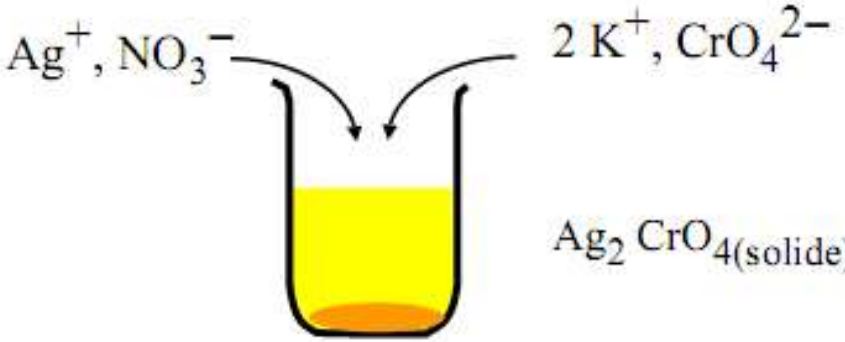
$$\mathbf{K_s} = \frac{a_{Ag^+} . a_{Cl^-}}{a_{AgCl\,(solide)}} \quad \text{d'où : } K_s = a_{Ag^+} . a_{Cl^-} \quad \text{car } a_{AgCl_{(s)}} = 1$$

soit $\boxed{K_s = [Ag^+]_{éq.}\ [Cl^-]_{éq.}}$ avec C° = 1 mol.L^{-1}

K_s
- produit de solubilité
- constante de l'équilibre de dissolution
- varie uniquement avec T (loi de Van t'Hoff)

$$\mathbf{K_s(AgCl) = 1{,}8.10^{-10} \text{ à } 25°C}$$

• **Condition de formation d'un précipité :**



$$Ag_2\,CrO_{4(solide)} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2\ Ag^+_{(aq)} + CrO^{2-}_{4(aq)}$$

$$K_s = [Ag^+]^2_{éq.}[CrO_4^{2-}]_{éq.} = 2.10^{-2}$$

- Si : $[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] < K_s$

$\Rightarrow$ pas de formation de précipité

- Si : $[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] \geq K_s$

$\Rightarrow$ Ag_2CrO_4 précipite

2. Relation entre K_s et s

Exemple 1 : $AgCl_{(solide)} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

t = 0	n_o	0	0
$t_{équilibre}$	$(n_o - s)_{solide}$	s	s

dans un litre de solution

$\downarrow$

ξ

$$K_s = [Ag^+]_{éq.}[Cl^-]_{éq.} = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} \text{ soit } \quad s = \sqrt{1{,}8.10^{-10}} = 1{,}3.10^{-5} mol.L^{-1}$$

Exemple 2 : $Al(OH)_{3(solide)} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Al^{3+}_{(aq)} + 3\ OH^-_{(aq)}$

t = 0	n_o	0	0
$t_{équilibre}$	$(n_o - s)$	s	3 s

dans un litre de solution

$$K_s = [Al^{3+}]_{éq.}\ [OH^-]^3_{éq.} = s\ (3s)^3 = 27\ s^4 = 3.10^{-34}$$

$$s = \left(\frac{K_s}{27}\right)^{1/4} = \left(\frac{3.10^{-34}}{27}\right)^{1/4} = 1{,}8.10^{-9} mol.L^{-1}$$

3. Effet de l'addition d'un ion commun sur la solubilité.

Soit un litre d'une solution saturée de AgCl : $\mathbf{AgCl_{(s)} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}}$

A cette solution on ajoute des ions Cl^- sous forme de NaCl solide (le volume reste 1 L).
D'après le principe de modération de Le Châtelier, l'équilibre se déplace dans le sens $-1 \Rightarrow$ vers la formation de $AgCl_{(s)} \Rightarrow$ la solubilité de AgCl en présence de NaCl va DIMINUER.

Exemple : **si on ajoute 10^{-2} mole de NaCl solide**

$$\mathbf{AgCl_{(solide)} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}}$$

t = 0	**n_o**	**0**	**10^{-2}**
$t_{équilibre}$	**$(n_o - s')$**	**s'**	**$(10^{-2} + s')$**

$$K_s = [Ag^+]_{éq.}[Cl^-]_{éq.} = s'(10^{-2} + s')$$

Or on a vu que dans l'eau la solubilité ***s*** de (AgCl) = $1{,}3.10^{-5}$ mol.L^{-1}.
Puisque s' < s , on peut négliger s' devant 10^{-2}

D'où : $K_s = s'.10^{-2} \Rightarrow s' = \dfrac{K_s}{10^{-2}} = \dfrac{1{,}8.10^{-10}}{10^{-2}} = 1{,}8.10^{-8}$ mol.L^{-1}

4. Influence du pH

Solubilité de $Mg(OH)_2$ dans un litre d'eau.

$$Mg(OH)_{2(solide)} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Mg^{2+}_{(aq)} + 2\ OH^-_{(aq)}$$

t = 0	n_o	0	0
$t_{équilibre}$	$(n_o - s)$	s	2s

$$K_s = [Mg^{2+}]_{éq}[OH^-]^2_{éq} = 1,5.10^{-11}$$

$$K_s = [Mg^{2+}]_{éq}[OH^-]^2_{éq} = s\,(2s)^2 = 4\,s^3$$

$$s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = 1,6.10^{-4}\ mol.L^{-1}$$

$$\Rightarrow [OH^-] \simeq 2s = 3,2\,10^{-4}\ \ mol.L^{-1}$$

Le milieu est basique (présence d'ions OH^-).
Les ions H_3O^+ et OH^- provenant de l'autodissociation de l'eau sont en quantités négligeables ($K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$)

Soit : pH = 14 + log [OH⁻] = 10,5

A toute variation du pH

↓

variation de [OH⁻]

↓

modification de la solubilité de l'hydroxyde $Mg(OH)_2$

Comment évolue la solubilité de $Mg(OH)_2$ dans un milieu moins basique ?
Si pH ↘ ⇒ [OH⁻] ↘ ⇒ l'équilibre de dissolution de $Mg(OH)_2$ se déplace dans le sens 1 ⇒ vers la dissolution de $Mg(OH)_2$ ⇒ **la solubilité augmente.**

pH ↘ ⇒ [OH⁻] ↘ ⇒ s' > s

A pH = 9 ⇒ $[OH^-] = 10^{-5}$ ⇒ $K_s = s'.(10^{-5})^2$
d'où $s' = 1,5.10^{-1}\ mol.L^{-1}$

Autre exemple :

- Calculer la solubilité du sulfate de baryum $BaSO_4$ solide dans 1 L d'eau.
- Comment évolue la solubilité de $BaSO_4$ dans une solution d'acide chlorhydrique HCl ?

$$\mathbf{K_s\ (BaSO_4) = 10^{-10}}$$

• Dans l'eau :

$$BaSO_{4(s)} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Ba^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

t = 0	$\mathbf{n_o}$	0	0
$\mathbf{t_{équilibre}}$	$\mathbf{n_o - s}$	**s**	**s**

$$K_s = [Ba^{2+}]_{éq}[SO_4^{2-}]_{éq} = s^2 = 10^{-10} \Rightarrow \mathbf{s = 10^{-5}\ mol.L^{-1}}$$

• $BaSO_4$ dans HCl : $\mathbf{HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-}$

Les ions H_3O^+ vont réagir avec SO_4^{2-} (base faible) selon la réaction :

$$H_3O^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2O$$

$\Rightarrow$ La concentration des ions SO_4^{2-} diminue $\Longrightarrow$ déplacement de l'équilibre de solubilité dans le sens 1 $\Rightarrow$ **la solubilité augmente $\Rightarrow$ s' > s**

CHAPITRE VIII - Equilibres d'Oxydo-Réduction

1. Définitions.

Oxydation : **perte d'électrons**

$$Cu_{(s)} \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$$

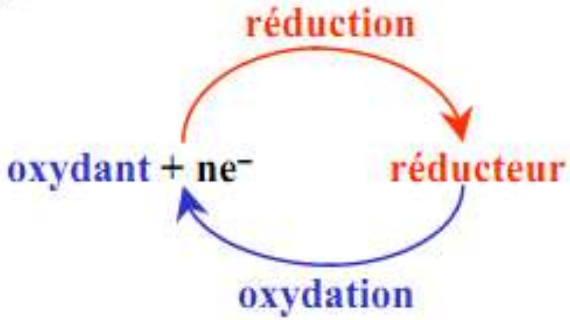
Réduction : **gain d'électrons**

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$$

Oxydant : **espèce susceptible de gagner des électrons**

Réducteur : **espèce susceptible de perdre des électrons**

Une réaction d'oxydo-réduction ou "redox" est le siège d'une transformation avec échange d'électrons :



➡ A chaque oxydant correspond un réducteur, et inversement. Ils forment ensemble **un couple oxydo - réducteur** ou couple redox noté oxydant/réducteur.

Exemple :

$$I_2 \,/\, I^-$$

oxydant ou forme oxydée — **réducteur ou forme réduite**

2. Nombre d'oxydation (NO).

2.1. Définitions.

- L'état ou le degré d'oxydation d'un élément est caractérisé par un nombre d'oxydation (NO).
- C'est un nombre entier positif, négatif ou nul, représenté en chiffres romains.
- Il indique l'importance de la perte ou du gain d'électrons de l'élément, par rapport à l'atome neutre.

2.2. Détermination du nombre d'oxydation.

Règles permettant de déterminer le NO d'un élément :	*Exemples*
i) **Atome isolé neutre : NO = 0**	**Na ; Al : NO = 0**
ii) **Combinaisons neutres formées d'un seul élément : NO = 0**	**Br_2 ; O_2 : NO = 0**
iii) **Ions monoatomiques : le NO = charge portée par l'ion**	**S^{2-} (-II) ; Sn^{4+} (+IV)**

iv) **La somme algébrique des NO des atomes constituant un groupement atomique = charge globale du groupement**

H_2O : $2\,NO(H) + NO(O) = 0$

MnO_4^- : $NO(Mn) + 4\,NO(O) = -1$

v) **Le NO du fluor** (élément le plus électronégatif) = –I (sauf dans F_2 : NO = 0)

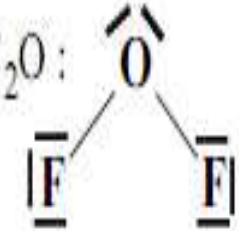
vi) **L'oxygène** (élément le plus électronégatif après le fluor) a un NO **= –II** sauf si des liaisons F–O ou O–O sont présentes.

Exemple : F_2O F(– I)

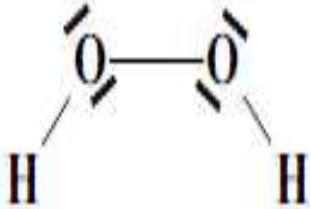
soit x le nombre d'oxydation de l'oxygène dans F_2O :

$2\,(-I) + x = 0$

$x = +II$ dans F_2O



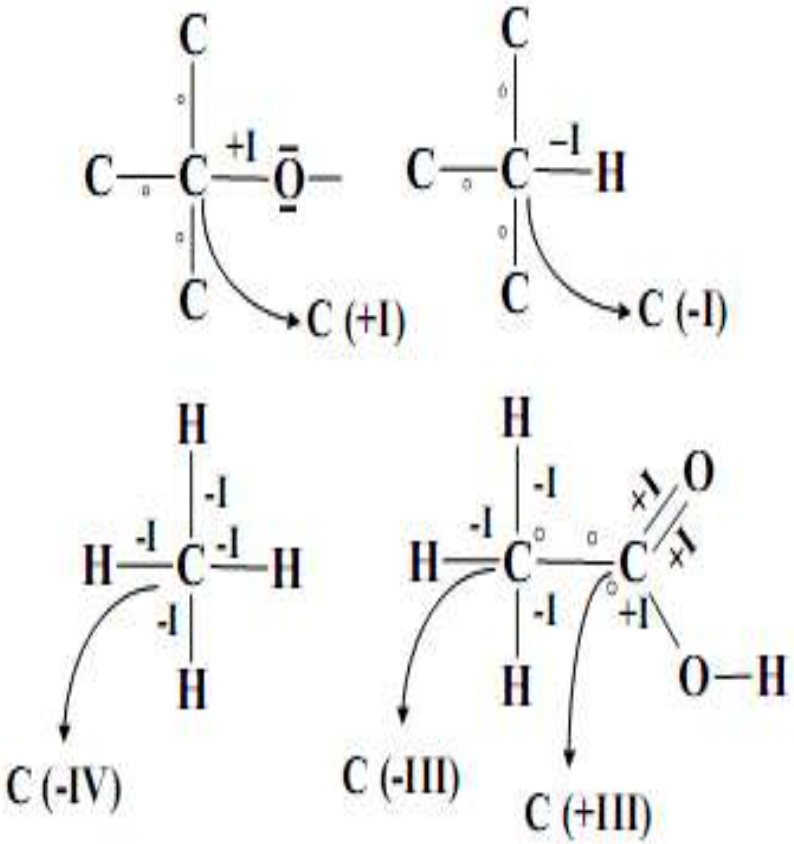
H_2O_2 : $2\,(+I) + 2x = 0 \Rightarrow x = -I$



vii) **Le NO de H = +I** sauf dans H_2 : NO = 0 et dans les hydrures NaH : NO(H) = **–I**

viii) Dans les molécules complexes (en particulier les molécules organiques) un même élément peut être présent dans différents états d'oxydation. Le nombre d'oxydation est alors le nombre d'électrons virtuellement "donnés" ou "captés" par un atome lié en comparaison avec son état fondamental.

Ce nombre est compté négativement lorsque l'atome considéré est plus électronégatif que l'atome auquel il est lié, positivement dans le cas contraire et nul si les deux atomes sont identiques.



3. Comment équilibrer une réaction d'oxydo-réduction ?

- Repérer les éléments oxydés et réduits et calculer leur NO. Dans un même couple, l'oxydant est celui ayant le NO le plus élevé.
- Ecrire les équations de demi-réaction redox mises en jeu pour chaque élément.
- Ajuster les coefficients multiplicatifs de façon à ce que le **nombre d'électrons** mis en jeu dans chaque demi-réaction **soit le même.**
- Ecrire la réaction globale en additionnant les deux équations de demi-réaction (les électrons doivent disparaître).
- Equilibrer les charges, si nécessaire, avec des ions H^+ (milieu acide) ou OH^- (milieu basique) et compléter avec H_2O.

Exemple :

Equilibrer la réaction suivante en milieu acide : $MnO_4^- + Br^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + Br_2$

Couple 1 : MnO_4^-/Mn^{2+} : $MnO_4^- + 5\,e^- + 8\,H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$

+VII +II

$\Delta NO = 5$ (5 e^- échangés)

MnO_4^- NO(Mn) + 4 NO(O) = –1
x + 4(–II) = –1; x = +VII

Couple 2 : Br_2 / Br^- : $Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\,Br^-$

O –I

$\Delta NO = -1$
(1 e^- échangé / 1 Br)

$$\begin{cases} [MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O] \times 2 \\ [2\,Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2\,e^-] \times 5 \end{cases}$$

$$2\,MnO_4^- + 10\,Br^- + 16\,H^+ \rightleftharpoons 2\,Mn^{2+} + 5\,Br_2 + 8\,H_2O$$

Le nombre des électrons capturés par l'oxydant est égal au nombre des électrons cédés par le réducteur :

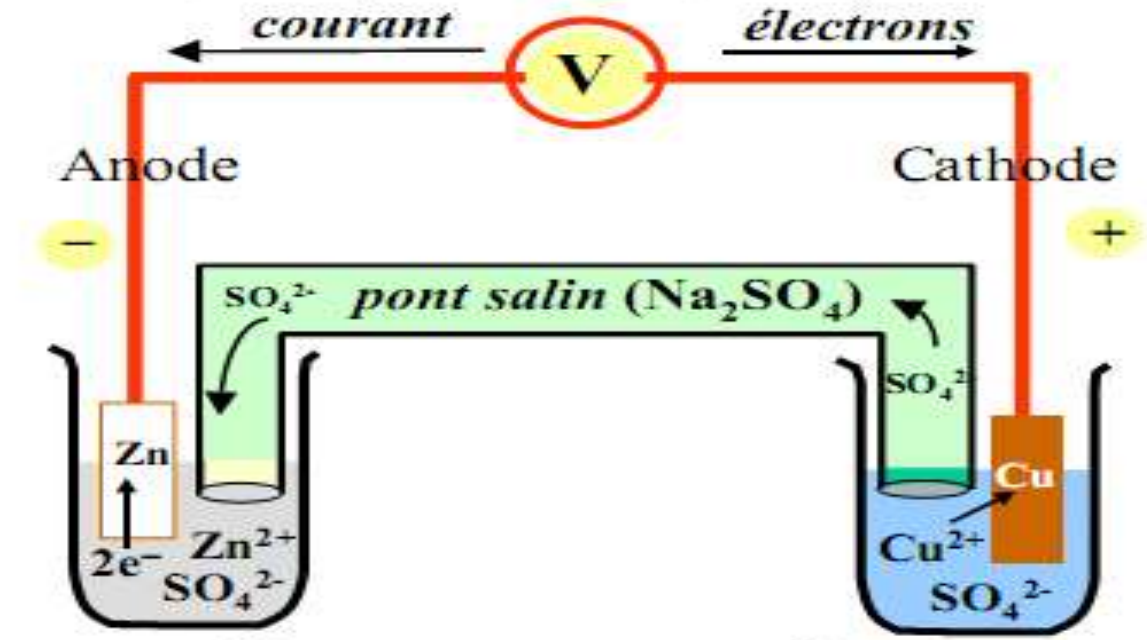
$$n_{ox}.C_{ox}.V_{ox} = n_{red}.C_{red}.V_{red} \Rightarrow 5\,C_{(MnO_4^-)}V_{(MnO_4^-)} = 1\,C_{(Br^-)}V_{(Br^-)}$$

avec : n_{ox} = nombre d'électrons fixés par une mole d'oxydant et

n_{red} = nombre d'électrons cédés par une mole de réducteur

4. Pile Daniell : Principe de la pile.

• Deux électrodes métalliques : Zn et Cu plongent respectivement dans une solution de Zn^{2+} ($ZnSO_4$) et de Cu^{2+} ($CuSO_4$).



$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

$$\ominus\ Zn|Zn^{2+}\,||Cu^{2+}\,|Cu\ \oplus$$

Rôle du pont salin : le pont salin assure le passage des ions SO_4^{2-} du compartiment cathodique vers le compartiment anodique.

- Le système constitue un générateur capable de faire circuler des électrons du ⊖ $\xrightarrow{e^-}$ ⊕ donc une circulation de courant électrique du ⊕ $\xrightarrow{i}$ ⊖
- **Au pôle ⊖**
  - Oxydation (perte d'électrons)
  - $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
  - Les ions Zn^{2+} passent en solution, les $2e^-$ restent sur la lame de Zn, qui se solubilise.
  - L'électrode de Zn est appelée ***anode*** car elle est le siège d'une ***oxydation***.
- **Au pôle ⊕**
  - Réduction (gain d'électrons)
  - $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$
  - Les ions Cu^{2+} se déposent sur l'électrode sous forme de Cu métallique.
  - L'électrode de Cu, siège d'une ***réduction***, est appelée ***cathode***.

L'anode et la cathode sont définies d'après la nature de la réaction qui s'y produit et non selon le signe de leur polarité.

	Pile	Electrolyseur
Anode	⊖ **oxydation**	⊕ **oxydation**
Cathode	⊕ **réduction**	⊖ **réduction**

5. Loi de Nernst.

Pile Daniell :

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$$

Réaction globale : $Zn_{(s)} + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu_{(s)}$

si la pile débite un courant très faible ⇒ processus thermodynamiquement réversible

$$\Rightarrow \quad Zn_{(s)} + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu_{(s)}$$

Pour un état d'avancement donné on a : $\Delta_r G = \dfrac{\partial G}{\partial \xi} = -\, n\, \Im\, E$

n = nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction-bilan (ici n = 2)
E = force électromotrice (f.e.m.) de la pile

$\Im$ = charge d'une mole de charges élémentaires
$\Im = N_A . |e^-| = 6{,}02\ 10^{23} \times 1{,}6.10^{-19} \simeq 96500$ coulombs
$\Im$ = constante de Faraday

Remarque : D'où vient la relation : $\Delta_r G = -n\,\Im\,E$?

$$G = H - TS$$
$$G = U + PV - TS$$

à P, V et T constants :

$$dG = dU + d(PV) - d(TS) = dU + \cancel{PdV} + \cancel{VdP} - TdS - \cancel{SdT}$$
$$dG = dU - TdS = \delta W + \delta Q - TdS$$

or $\delta Q = TdS$ si le processus est réversible

d'où : $$\boxed{dG = \delta W}$$

le travail est dû ici aux transferts de moles d'électrons de l'électrode négative (Zn) vers l'électrode positive (Cu).
Pour un avancement $d\xi$ de la réaction il y a transfert de $n.d\xi$ moles d'électrons ayant une charge $-n\,\Im\,d\xi$, de Zn vers Cu.

On a alors : $dG = \delta W = -n\,\Im\,E\,d\xi$

$$\boxed{\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = -n\,\Im\,E}$$

Pour la réaction : $\mathbf{Zn_{(s)} + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu_{(s)}}$

on peut écrire :

$$\Delta_r G = \Delta_r G° + RT\,Ln\,\frac{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Cu}}{a_{Zn} \cdot a_{Cu^{2+}}} = \Delta_r G° + RT\,Ln\,\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad (a_{Zn(s)} = a_{Cu(s)} = 1)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G° + RT\,Ln\,\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \quad \left(a_{Zn^{2+}} = \frac{[Zn^{2+}]}{C^o}\ ;\ a_{Cu^{2+}} = \frac{[Cu^{2+}]}{C^o}\ ;\ C^o = 1\ mol.L^{-1}\right)$$

Comme : $\Delta_r G = -\,n\,\mathfrak{I}\,E \quad \Rightarrow E = -\frac{\Delta_r G}{n\,\mathfrak{I}} = -\frac{\Delta_r G°}{n\,\mathfrak{I}} - \frac{RT}{n\,\mathfrak{I}}\,Ln\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$

E° = constante caractéristique de la pile
E° = f.e.m. de la pile à l'état standard : $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1\ mol.L^{-1}$

On a alors : $E = E° - \frac{RT}{n\,\mathfrak{I}}Ln\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ Or : $\frac{RT}{n\,\mathfrak{I}}\,Ln\,x = \frac{0,06}{n}\,\log x$

logarithme décimal

$$\Longrightarrow \quad E = E° - \frac{0,06}{2}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

E = *f.e.m.* de la pile

Pour les solutions telles que : $\mathbf{[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1\ mol.L^{-1}}$
on a : **E° = 1,10 volt** (valeur expérimentale)
A partir de la relation de Nernst, et connaissant la valeur de E°, on peut calculer la force électromotrice de la pile pour des valeurs quelconques de $\mathbf{[Zn^{2+}]}$ **et** $\mathbf{[Cu^{2+}]}$

5. Loi de Nernst généralisée.

Soit la réaction d'oxydo-réduction : $\mathbf{a\ Ox_1 + b\ Red_2 \rightleftharpoons c\ Red_1 + d\ Ox_2}$

qui s'effectue spontanément. L'enthalpie libre $\Delta_r G$ est donnée par :

$$\Delta_r G = \Delta_r G° + RT\ Ln \frac{a^c_{Réd_1}.a^d_{Ox_2}}{a^b_{Réd_2}.a^a_{Ox_1}} \quad \Longrightarrow \quad E = -\frac{\Delta_r G°}{n\,\Im} - \frac{RT}{n\,\Im} Ln \frac{a^c_{Réd_1}.a^d_{Ox_2}}{a^b_{Réd_2}.a^a_{Ox_1}}$$

Soit : $$E = E° - \frac{0,06}{n} \log \frac{[Red_1]^c.[Ox_2]^d}{[Ox_1]^a.[Red_2]^b}$$

f.e.m. de la pile

6. Loi de Nernst, f.e.m. et potentiel d'électrode E.

E = f.e.m. d'une pile = différence entre deux potentiels d'électrode $\mathbf{E_1}$ **et** $\mathbf{E_2}$

$$\mathbf{E = E_1 - E_2\ (avec\ E_1 > E_2)}$$ soit : $E = E_{(Cu)} - E_{(Zn)}$ dans la pile Daniell

pôle ⊕ pôle ⊖

Ou :

$$E = \underbrace{\left(E^o_1 - \frac{0,06}{n}\log\frac{a^c_{Red1}}{a^a_{Ox1}}\right)}_{E_1} - \underbrace{\left(E^o_2 - \frac{0,06}{n}\log\frac{a^b_{Red2}}{a^d_{Ox2}}\right)}_{E_2}$$ avec : $E^o_1 = -\frac{\Delta_r G^o_1}{n\,\Im}$ et $E^o_2 = -\frac{\Delta_r G^o_2}{n\,\Im}$

On peut écrire : $E = E_1 - E_2$ avec : $E_1 = E_1^o + \frac{0,06}{n}\log\frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^c}$; $E_2 = E_2^o + \frac{0,06}{n}\log\frac{[Ox_2]^d}{[Red_2]^b}$

E_1^o : potentiel standard de l'électrode 1 et E_2^o : potentiel standard de l'électrode 2

- Pour une électrode donnée, siège de l'équilibre : $\mathbf{a\ Ox + ne^- \rightleftharpoons c\ Red}$

$$E = E^o + \frac{0,06}{n}\log\frac{[Ox]^a}{[Réd]^c}$$

Formule de Nernst

Exemples : **Formule de Nernst pour une électrode :**

1) Couple Sn^{4+}/Sn^{2+} : $\mathbf{Sn^{4+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}}$

$$E = E^o_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{0,06}{2}\log\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$$

2) Couple Al^{3+}/Al : $\mathbf{Al^{3+} + 3\ e^- \rightleftharpoons Al_{(s)}}$

$$E = E^o_{Al^{3+}/Al^o} + \frac{0,06}{3}\log[Al^{3+}]$$

$(a_{Al(s)} = 1)$

3) Couple MnO_4^-/Mn^{2+} $E° = 1,51$ V $\mathbf{MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O}$

$$E = E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{5}\log\frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$(a_{H_20(solvant)} = 1)$

Résumé :

Formule de Nernst :

Cas d'un couple redox (équivalent à une électrode) :

$$\mathbf{a\ Ox + ne^- \rightleftharpoons c\ Red}$$

$$\boxed{E = E^o + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^c}}$$

Potentiel d'électrode

Loi de Nernst :

Cas d'une réaction d'oxydo-réduction entre deux couples redox (équivalent à une pile) :

$$\mathbf{a\ Ox_1 + b\ Red_2 \rightleftharpoons c\ Red_1 + d\ Ox_2}$$

$$\boxed{E = E^o + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_1]^a [Red_2]^b}{[Red_1]^c [Ox_2]^d}}$$

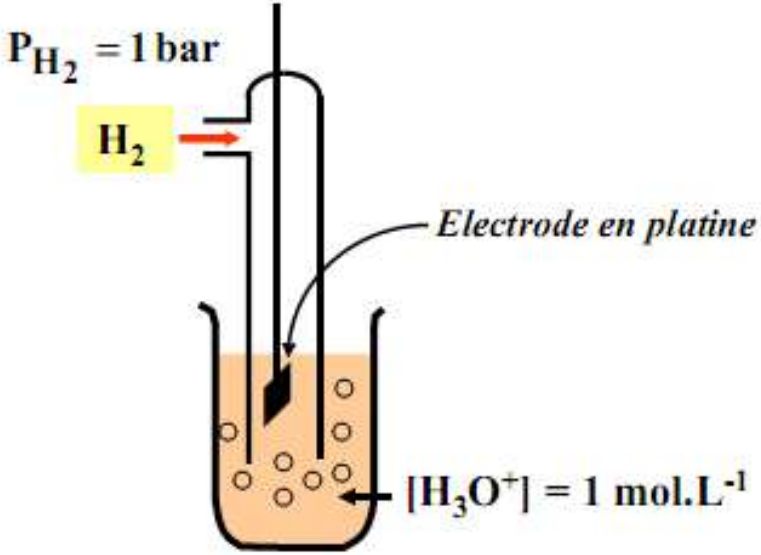
f.e.m. de la pile

$$\boxed{\begin{aligned} E &= E_1 - E_2 \\ E^o &= E_1^o - E_2^o \end{aligned}}$$

7. Différents types d'électrodes.

7.1. Electrode de référence :

Electrode standard à hydrogène : E° = 0 V.



Couple mis en jeu : H^+/H_2

$$2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$$

$$E = E°_{H^+/H_2} + 0{,}03\ \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

Pourquoi une électrode de référence ?

- Il est impossible de mesurer directement, avec un voltmètre, le potentiel d'une électrode.
- Par contre, on peut mesurer une différence de potentiel entre deux électrodes => nécessité d'une électrode de référence.
- Le potentiel standard d'une électrode = force électromotrice d'une pile constituée par cette électrode dans l'état standard et l'électrode standard à hydrogène (référence).

Par convention, on attribue à cette électrode le potentiel standard zéro :

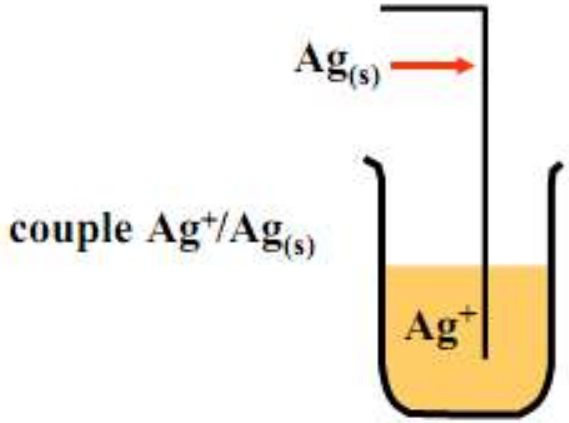
$$E^o_{H^+/H_2} = 0\ V \quad \Rightarrow \quad E = 0\ V,\ \text{si } [H^+] = 1\ mol.L^{-1} \text{ et } P_{H_2} = 1\ bar$$

Potentiels standard d'électrode de quelques couples redox, par rapport à l'électrode standard à hydrogène :

Pouvoir oxydant

Couple redox	E°(volts)
F_2/F^-	2,87
$HClO/Cl_{2(g)}$	1,63
Cl_2/Cl^-	1,36
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	1,33
$O_{2(g)}/H_2O$	1,23
$Ag^+/Ag_{(s)}$	0,80
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,77
$Cu^{2+}/Cu_{(s)}$	0,34
Cu^{2+}/Cu^+	0,17
H^+/H_2	0
$Sn^{2+}/Sn_{(s)}$	– 0,14
$Fe^{2+}/Fe_{(s)}$	– 0,44
$Zn^{2+}/Zn_{(s)}$	– 0,76
$Li^+/Li_{(s)}$	– 3,03

7.2. Electrode type métal^{x+} / métal$_{(s)}$.



$$Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)}$$

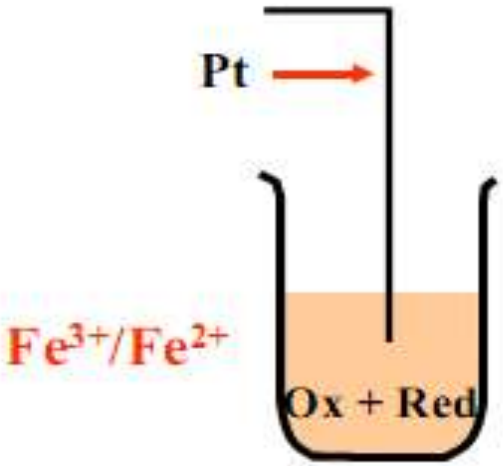
$$E = E^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} + \frac{0,06}{1} \log \frac{a_{Ag^{+}}}{a_{Ag(s)}}$$

comme : $a_{Ag(s)} = 1$ et $a_{Ag^{+}} = [Ag^{+}]$

$$\boxed{E = E^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} + 0,06 \log [Ag^{+}]}$$

7.3. Electrode métal inerte/couple redox.

La tige métallique de ce type d'électrode est chimiquement inerte (platine); elle plonge dans une solution contenant à la fois la forme oxydée et la forme réduite du couple redox : Pt/Ox.Red

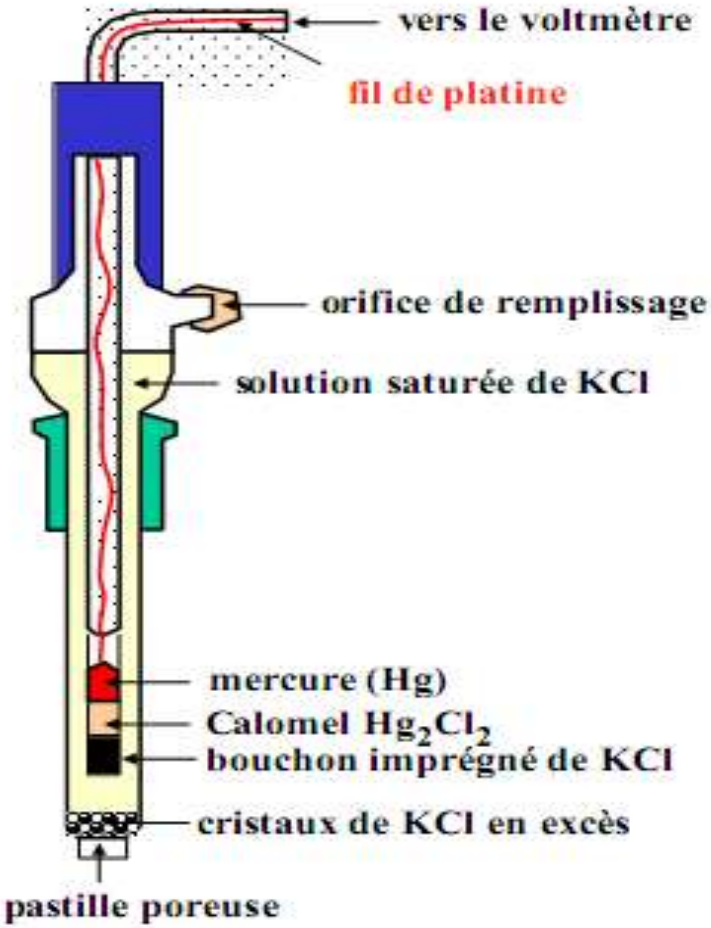


$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$E = E^o_{Ox/Red} + \frac{0,06}{n}\log\frac{[Ox]^a}{[Red]^c}$$

$$E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,06}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

7.4. Electrode au calomel Hg_2Cl_2 : une électrode de référence très stable.



couple $Hg_2Cl_{2(s)}/Cl^-_{(aq)}$

Electrode au calomel Hg_2Cl_2 : réactions mises en jeu.

Cette électrode implique le couple (Mercure(+I)/ Mercure(0)liquide) en présence d'ions Cl^- :

$$Hg^{2+}_{2(aq)} + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Hg_{(liq)} \quad (1) \Rightarrow \boxed{E = E^o_1 + \frac{0,06}{2}\log\frac{a_{Hg^{2+}_{2(aq)}}}{a^2_{Hg(liq)}} = E^o_1 + 0,03\log[Hg^{2+}_{2(aq)}]}$$

$$Hg_2Cl_{2\,(solide)} \rightleftharpoons Hg^{2+}_{2(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)} \quad \mathbf{(2)} \Rightarrow \boxed{K_s = [Hg^{2+}_{2(aq)}].[Cl^-_{(aq)}]^2}$$

$$Hg_2Cl_{2\,(s)} + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Hg_{(liq)} + 2\,Cl^-_{(aq)} \quad \mathbf{(3)}$$

électrode au calomel

$$\Downarrow$$

$$\boxed{E = E^o_{cal} + \frac{0,06}{2}\log\frac{a_{Hg_2Cl_{2(s)}}}{a^2_{Hg(liq)}\,a^2_{Cl^-_{(aq)}}} = E^o_{cal} + 0,03\log\frac{1}{[Cl^-_{(aq)}]^2}}$$

$$(3) = (1) + (2) \quad \Rightarrow \Delta_r\mathbf{G}^o_3 = \Delta_r\mathbf{G}^o_1 + \Delta_r\mathbf{G}^o_2$$

$$\Rightarrow -2\,\Im\,E^\circ_{cal.} = -2\,\Im\,E^\circ_1 - RT\,Ln\,K_s$$

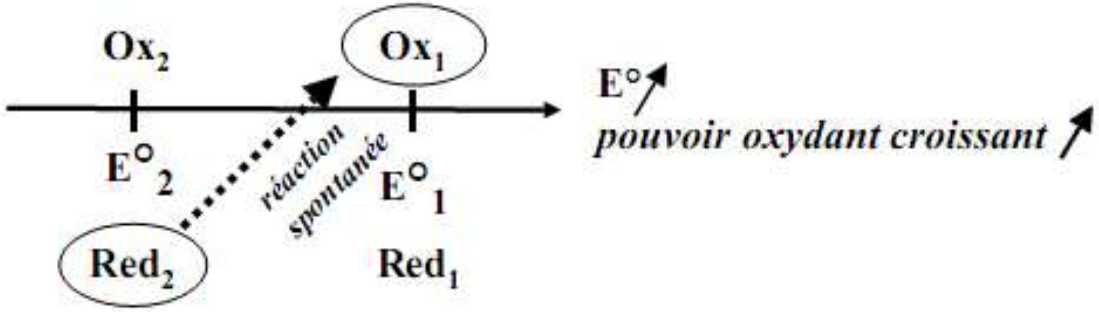
$$\Rightarrow E^\circ_{cal.} = E^\circ_1 + \frac{RT}{2\,\Im}Ln\,K_s = E^\circ_1 + 0,03\log K_s = 0,28\ V$$

8. Prévision du sens des réactions : utilisation des potentiels standard des couples redox.

8.1. Utilisation des potentiels standard E°.

On considère la réaction : $\mathbf{Ox_1 + Red_2 \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Red_1 + Ox_2}$

Dans quel sens cet équilibre est-il déplacé ?



- **Si $E°_1 > E°_2 \Rightarrow K > 1 \Rightarrow$ l'équilibre est déplacé dans le sens 1.**
  L'oxydant le plus fort Ox_1 (ayant le E° le plus élevé) **réagit** (ou oxyde) **sur la forme réduite du couple 2.**
- **Si $E°_1 < E°_2 \Rightarrow K < 1 \Rightarrow$ l'équilibre est déplacé dans le sens –1.**

Remarques :
- **La règle ci-dessus basée sur la comparaison des potentiels *standard*, peut être mise en défaut si ceux-ci sont très proches, car alors le terme relatif aux concentrations dans la relation de Nernst : log[Ox]/[Red] peut inverser l'ordre des potentiels des deux couples.**
- **Le potentiel peut aussi dépendre du pH dont la variation peut également inverser l'ordre des potentiels.**

8.2. Relation entre $\Delta_r G°$ et E° d'un couple redox.

Nous avons vu que pour une réaction entre 2 couples redox, on a

$$\Delta_r G = - n \Im E$$

où E est la différence de potentiel entre les 2 couples considérés.

• Pour une demi-réaction : $\mathbf{Ox + ne^- \rightleftharpoons Red}$

et sous réserve d'associer ce couple redox, de potentiel standard E°, au couple de référence H^+/H_2 (E° = 0 V), on peut considérer une enthalpie libre standard de réaction :

$$\mathbf{Ox + ne^- \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Red} \qquad \boxed{\Delta_r G° = - n \Im E°} \qquad \text{(sens 1)}$$

8.3. Evaluation de la constante d'équilibre K à partir des E°.

$$\mathbf{Ox_1 + ne^- \rightleftharpoons Red_1} \qquad \Delta_r G_1^\circ = -\, n\, \mathfrak{I}\, E_1^\circ$$

$$\mathbf{Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + ne^-} \qquad \Delta_r G_2^\circ = -\,(-\, n\, \mathfrak{I}\, E_2^\circ)$$

$$\mathbf{Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2} \qquad \Delta_r G^o = \Delta_r G_1^o + \Delta_r G_2^o = -\, n\, \mathfrak{I}\, (E_1^o - E_2^o)$$: réaction globale

$$\Delta_r G^o = -\, n\, \mathfrak{I}\, (E_1^o - E_2^o) = -RT \operatorname{Ln} K$$

$$\Rightarrow \quad E_1^o - E_2^o = \frac{RT}{n\mathfrak{I}} \operatorname{Ln} K \quad = \quad E_1^o - E_2^o \simeq \frac{0,06}{n} \log K$$

soit : $\log K = \dfrac{n}{0,06}\,(E_1^o - E_2^o) \Rightarrow$ $K = 10^{\frac{n}{0,06}(E_1^o - E_2^o)}$

à l'équilibre, le potentiel des 2 couples redox est le même : $E_1 = E_2$