

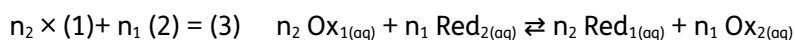
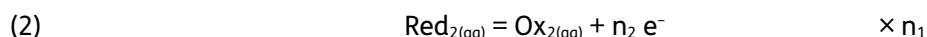
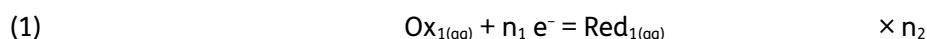
Cette séquence s'appuie sur la notion d'équilibre chimique (T^{le}STL.C2D)

Objectifs

- Calculer une constante d'équilibre à partir des potentiels standard.
- Prévoir le sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydo-réduction à l'aide des potentiels des couples mis en jeu ou de la valeur du quotient de réaction.
- Confronter des résultats expérimentaux aux prévisions pour repérer d'éventuels blocages cinétiques.

1. Constante d'équilibre redox

• On étudie la pile constituée de deux électrodes des couples redox $Ox_{1(aq)} / Red_{1(aq)}$ et $Ox_{2(aq)} / Red_{2(aq)}$, ainsi que d'un pont salin. On écrit les demi-équations redox des deux couples, puis on somme ces deux demi-équations pour écrire l'équilibre redox, n électrons étant échangés :



En notant E^0_1 et E^0_2 les potentiels standards de chacun des couples $Ox_{1(aq)} / Red_{1(aq)}$ et $Ox_{2(aq)} / Red_{2(aq)}$, la constante d'équilibre de la réaction redox $n_2 Ox_{1(aq)} + n_1 Red_{2(aq)} \rightleftharpoons n_2 Red_{1(aq)} + n_1 Ox_{2(aq)}$ vaut :

$$K = 10^{\frac{n}{0,06} \times (E^0_1 - E^0_2)}$$

Plus l'écart des deux potentiels normaux est important : plus K est grand \Leftrightarrow plus l'équilibre est déplacé dans le sens direct \Leftrightarrow plus la réaction est complète.

- Nombre d'électrons échangés : \hookrightarrow si $n_1 = n_2$ alors $n = n_1 = n_2$; \hookrightarrow si $n_1 \neq n_2$ alors $n = n_1 \times n_2$

2.1. Force d'un oxydant ; force d'un réducteur



• Si $E^0_1 > E^0_2$, alors la constante d'équilibre est $K \gg 1$. L'équilibre est très déplacé vers la droite et s'établit davantage dans le sens direct que dans le sens inverse. À l'équilibre, il y a majoritairement des produits dans le milieu réactionnel.

\hookrightarrow On peut dire que l'oxydant du couple $Ox_{1(aq)} / Red_{1(aq)}$ capte plus facilement les électrons que l'oxydant du couple $Ox_{2(aq)} / Red_{2(aq)}$. On dit que Ox_1 est un oxydant plus fort que Ox_2 .

Un oxydant est d'autant plus fort qu'il capte facilement les électrons.

\hookrightarrow On peut dire que le réducteur du couple $Ox_{2(aq)} / Red_{2(aq)}$ cède plus facilement les électrons que le réducteur du couple $Ox_{1(aq)} / Red_{1(aq)}$. On dit que Red_2 est un réducteur plus fort que Red_1 .

Un réducteur est d'autant plus fort qu'il cède facilement les électrons.

- Si $E^0_1 < E^0_2$, le raisonnement est symétrique et les conclusions sont identiques.

Dans les deux cas, l'équilibre s'établit dans le sens de la disparition de l'oxydant le plus fort avec le réducteur le plus fort. ($E^0_{\text{oxydant le plus fort}} > E^0_{\text{réducteur le plus fort}}$)

2.2. Échelle des potentiels standards

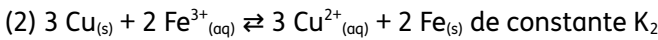
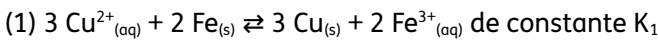
De ce qui précède, on déduit qu'un oxydant est d'autant plus fort que le potentiel standard de son couple est élevé ; un réducteur est d'autant plus fort que le potentiel standard de son couple est faible.

• Les couples redox peuvent être classés sur un axe vertical selon la valeur de leur potentiel standard E^0 croissant. Les oxydants les plus forts se placent vers le haut ; les réducteurs les plus forts vers le bas.

2.3. Exemples

• **Ex 1 :** On place du fer $Fe_{(s)}$ et du cuivre $Cu_{(s)}$ en présence d'une solution d'ions cuivre II $Cu^{2+}_{(aq)}$ et d'ions fer III $Fe^{3+}_{(aq)}$.

On envisage les deux équilibres redox susceptibles de se produire :



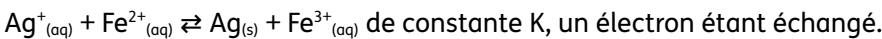
Avec : $E^0(Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}) = +0,34 V$, $E^0(Fe^{3+}_{(aq)} / Fe_{(s)}) = -0,04 V$ et $n = 6$ électrons échangés, les constantes de ces équilibres sont :

$$K_1 = 10^{\frac{n}{0,06} \times (E^0(Cu^{2+}/Cu) - E^0(Fe^{3+}/Fe))} \text{ soit } K_1 = 10^{\frac{6}{0,06} \times (0,34 - (-0,04))} \text{ d'où } K_1 = 10^{38}$$

$$K_2 = 10^{\frac{n}{0,06} \times (E^0(Fe^{3+}/Fe) - E^0(Cu^{2+}/Cu))} \text{ soit } K_2 = 10^{\frac{6}{0,06} \times ((-0,04) - 0,34)} \text{ d'où } K_2 = \frac{1}{K_1} = 10^{-38}$$

C'est donc l'équilibre (1) qui est totalement déplacé vers la droite alors que l'équilibre (2) n'est pas déplacé. Dans les deux cas, à l'équilibre, le système contient majoritairement du cuivre métallique $Cu_{(s)}$ et des ions fer III $Fe^{3+}_{(aq)}$. La réaction a lieu entre l'oxydant le plus fort $Cu^{2+}_{(aq)}$ (E^0 le plus élevé) et le réducteur le plus fort $Fe_{(s)}$ (E^0 le plus faible)

• **Ex 2 :** On réalise une solution aqueuse contenant les ions argent $Ag^+_{(aq)}$, fer II $Fe^{2+}_{(aq)}$ et fer III $Fe^{3+}_{(aq)}$. On étudie l'équilibre redox qui s'établit :



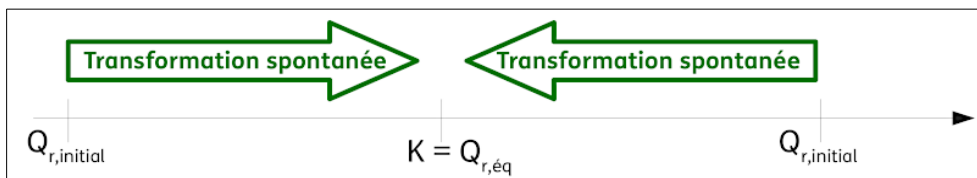
Avec : $E^0(Ag^+_{(aq)} / Ag_{(s)}) = +0,80 V$, $E^0(Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}) = +0,77 V$ et $n = 1$ électron échangé, la constante de cet équilibre vaut : $K = 10^{\frac{n}{0,06} \times (E_1^0 - E_2^0)}$ soit $K = 10^{\frac{1}{0,06} \times (0,80 - 0,77)}$ et $K = 10^{0,5} = 3,2$. La réaction est limitée et conduit à un équilibre chimique.

3. Évolution d'un équilibre redox

• Comme pour tous les équilibres chimiques, le système redox hors équilibre évolue spontanément en sorte que le quotient de réaction Q_r se rapproche de la constante d'équilibre K .

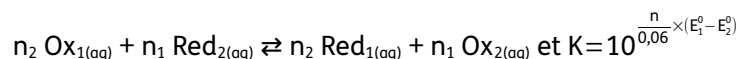
↳ En évoluant dans le sens direct si $Q_r < K$

↳ En évoluant dans le sens inverse si $Q_r > K$



Half Reaction	potential
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2.87 V
$Pb^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}$	+1.67 V
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.36 V
$Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.80 V
$Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.77 V
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.34 V
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.00 V
$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.04 V
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.13 V
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.44 V
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.76 V
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1.66 V
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.36 V
$Li^+ + 1e^- \rightleftharpoons Li$	-3.05 V

- Dans le cas des équilibres redox, la relation de Nernst permet de simplifier ce critère.



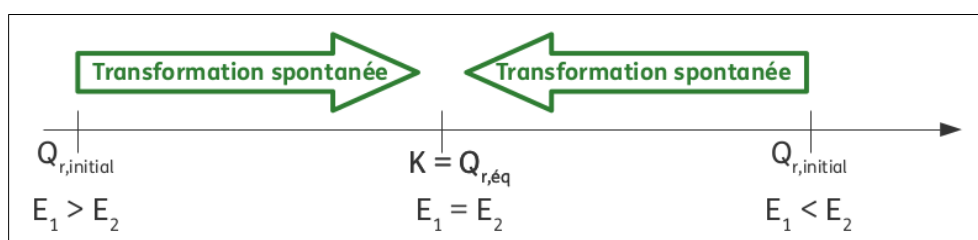
On peut établir la relation suivante :

$$E_1 - E_2 = \frac{0,06}{n} \times \log \frac{K}{Q_r}$$

où $n = n_1 \times n_2$ est le nombre d'électrons échangés entre les couples redox $\text{Ox}_{1(\text{aq})} / \text{Red}_{1(\text{aq})}$ et $\text{Ox}_{2(\text{aq})} / \text{Red}_{2(\text{aq})}$, de potentiels de Nernst hors équilibre E_1 et E_2 : $E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{n_1} \times \log \left(\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} \right)$ et $E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{n_2} \times \log \left(\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right)$.

- La condition d'équilibre et les critères d'évolution peuvent alors être reformulés :

- ↳ À l'équilibre, $Q_r = K$ devient $E_1 = E_2$.
- ↳ Le système évolue dans le sens direct lorsque $Q_r < K$, soit si $E_1 > E_2$.
- ↳ Le système évolue dans le sens indirect lorsque $Q_r > K$, soit si $E_1 < E_2$.



Remarques :

- ↳ Souvent, la comparaison des potentiels standards E^0 suffit pour prévoir le sens d'évolution du système.
- ↳ Une réaction spontanée n'est pas forcément observée si elle se déroule trop lentement.