

# Chapitre IV

## Oxydoréduction

En chimie ....., on étudie les hydrocarbures où chaque atome autre qu'un carbone ou un hydrogène est appelé hétéroatome. En chimie ....., on étudie les précipitations, les dissolutions et les structures cristallines des solides ioniques.

L'oxydoréduction est une branche de la chimie ..... où on étudie les transformations chimiques faisant intervenir des électrons et les équilibres qui leur sont associés.

### Première (spé)

- Transformation modélisée par une réaction d'oxydo-réduction.
- Oxydant, réducteur, couple oxydant-réducteur, **demi-équation électronique**.
- Établir une équation entre un oxydant et un réducteur, les couples oxydant-réducteur étant donnés.
- Réaction d'oxydo-réduction support du titrage.
- Modélisation d'une combustion par une réaction d'oxydo-réduction.

### Terminale (spé)

- Transformation spontanée modélisée par une réaction d'oxydo-réduction.
- **Pile**, demi-piles, pont salin ou membrane, tension à vide.
- Fonctionnement d'une pile ; **réactions électrochimiques aux électrodes**.
- Usure d'une pile, capacité électrique d'une pile.
- Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, le fonctionnement d'une pile.
- Oxydants réducteurs usuels : eau de Javel, dioxygène, dichlore, acide ascorbique, dihydrogène, métaux.
- Justifier le caractère réducteur des métaux du bloc s.
- Modéliser et schématiser les transferts d'électrons aux électrodes par des réactions électrochimiques.
- Citer des exemples des conversions et stockages d'énergie chimique (piles, **accumulateurs**).

### Grandeurs physiques :

Grandeur physique	Symbole	Unité du S.I.	Dimension
constante d'équilibre	$K$		
potentiel électrique	$E$		

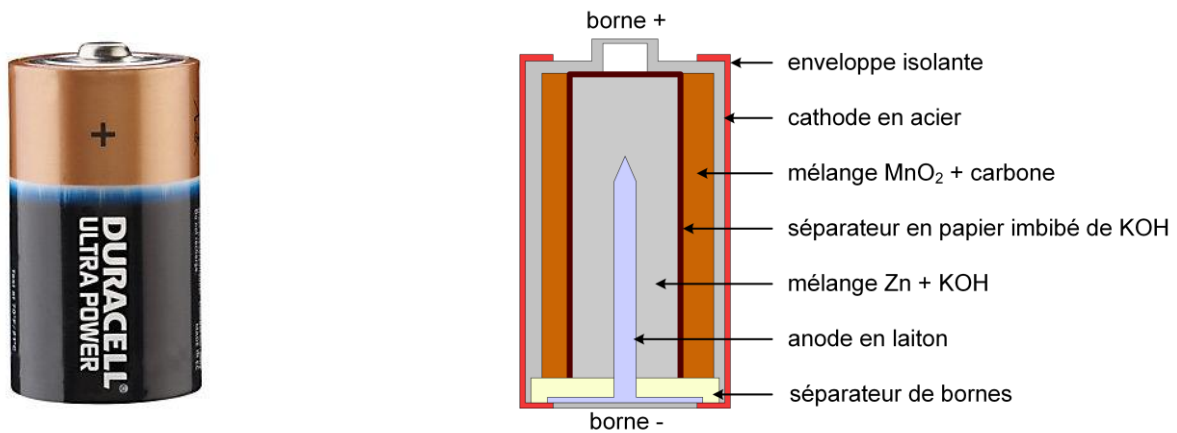
On ne se restreint plus aux **solutions aqueuses** où le solvant était  $H_2O$  pour lesquelles on modélisait la présence de protons libres  $H^+$  dans l'eau par la présence d'ions  $H_3O^+$  à cause de la ..... des molécules d'eau. Un milieu acide sera caractérisé par la présence d'ions  $H^+$  et non  $H_3O^+$  et un milieu basique par la présence d'ions  $HO^-$ .

## I. Les oxydants et les réducteurs

*Objectif* : Etudier les transformations chimiques associées au fonctionnement d'une pile alcaline pour en déduire les lois générales de l'oxydoréduction.

## A. La pile alcaline

On considère une pile alcaline selon le schéma suivant :



Dans une pile, la ..... est le pôle + et l'..... est le pôle –.

Au départ, la pile contient du zinc  $Zn_{(s)}$  et du dioxyde de manganèse  $MnO_{2(s)}$ .

Elle contient également un liquide appelé ..... : une solution *i.e.* un mélange homogène contenant des ions susceptibles de faciliter à la fois les réactions chimiques et conduction l'électricité. Pour la pile alcaline, l'électrolyte est de la potasse *i.e.* de l'hydroxyde de potassium  $K^+, HO^-$ . La présence de potassium qui est un ..... *i.e.* un membre de la famille du ..... explique l'appellation de pile **alcaline**.

Son fonctionnement est basé sur la pile Leclanché, la première pile  $Zn / MnO_2$  inventé en 1866 par l'ingénieur français éponyme (1839 – 1882).

### 1. Nombre d'oxydation

Soit le **nombre d'oxydation (NO)** .....

➤ Le zinc et le manganèse solide sont des structures métalliques monoatomiques neutres sous une forme ni oxydé, ni réduite donc on leur attribue la valeur de 0 :

➤ Le diazote, le dioxygène et le dichlore sont des molécules diatomiques neutres à un seul élément donc on leur attribue aussi la valeur de 0 :

**Les entités neutres à un seul élément appelés corps simples ont un NO .....**

➤ L'ion zinc (II) est un ion .....atomique chargé +2 donc on lui attribue la valeur ..... en chiffre romain : . Ion potassium : , ion chlorure : , ion plomb IV :

**Les ions monoatomiques possèdent.....**

➤ Le dioxyde de manganèse  $MnO_2$  est un solide **polyatomique** ..... mais l'oxygène est beaucoup plus **électronégatif** ( $\chi \approx 3,5$ ) que le manganèse qui est un métal ( $\chi \approx 1,6$ ) donc on attribue un NO de ..... à l'oxygène en lien avec l'ion qu'il est censé former lorsqu'il respecte la règle de l'octet : il doit gagner ... électrons pour acquérir la configuration du gaz noble le plus proche *i.e.* pour être stable. Pour respecter la neutralité de l'entité, on attribue alors un nombre d'oxydation de ..... au manganèse :

...

On dit que le manganèse est ..... au degré IV par la présence d'oxygène.

Dans une entité polyatomique *i.e.* une molécule ou un ion,

- on attribue à **l'élément le plus électronégatif** de l'entité le nombre d'oxydation correspondant à .....
- On attribue les nombres d'oxydation aux autres éléments de l'entité ..... de sorte à ce que .....

*Salviati* : @**Sagredo** Plusieurs atomes d'un **même élément** peuvent avoir des charges formelles **différentes** mais tous les atomes d'un **même élément** ont le même NO.

*Quelques exemples dont quelques cas difficiles ou particuliers :*

- Molécule d'eau : ..... . En effet, il faut que  $2 \times 1 + (-2) = 0$ , charge totale nulle.
- Ion permanganate : ..... . En effet, ....., charge totale de  $-1$ .
- Ion dichromate : ..... . En effet, pour trouver le NO du chrome qu'on note  $x$ , on résout l'équation liée à la conservation de la charge : .....

➤ Molécule de difluore d'oxygène :

Le fluor est le **seul élément** plus électronégatif que l'oxygène dans le tableau périodique, on attribue donc d'abord un NO de ..... au fluor et on en déduit un NO de ..... pour l'oxygène dans ce cas très exceptionnel car  $O$  est en général à .....

➤ Molécule de peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée :  $H_2O_2$

Pour des entités particulières, il peut être intéressant de s'aider du schéma de Lewis :

@**Simplicius** Donner un NO de +II à l'hydrogène n'a pas de sens physique.

La présence d'une liaison  $O-O$  impose un NO particulier pour l'oxygène. Les hydrogènes sont au degré ..... donc pour conserver la charge totale, les oxygènes sont au degré ..... :

## 2. Etude de l'anode : l'oxydation

L'anode est parfois en laiton, un alliage de ..... et de ..... En contact avec l'anode, se trouve le zinc solide qui a comme la plupart des métaux une tendance à ..... ses électrons c'est-à-dire à ..... pour former de l'oxyde de zinc solide :

Le zinc passe donc d'un NO de 0 à un NO de +II, il va bien perdre 2 électrons :



### Méthode d'ajustement d'une demi-équation :

- 0) On ajuste si nécessaire la ..... de l'élément qui change de NO.
- 1) On ajuste les **nombre d'oxydation** de l'élément avec .....
- 2) On ajuste les ..... en ajoutant de l'eau  $H_2O$ .
- 3) On ajuste les **hydrogènes** en ..... de l'autre côté de l'eau ajoutée.
- 4) On vérifie que les ..... et les ..... sont ajustées.

5) Si le milieu est **basique**, c'est le cas ici avec la potasse comme électrolyte,

(a) On neutralise les  $H^+$  en rajoutant des  $HO^-$  puis (b) on élimine l'eau en trop :

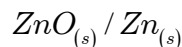


Cette **demi-équation** est donc une ..... *i.e.* une ..... d'électrons.

Le zinc est un ..... car il est .....

L'oxyde de zinc est l'..... conjugué au réducteur.

On définit alors le **couple redox** nécessaire au fonctionnement de la pile alcaline :



Par définition, l'oxydation a toujours lieu à l'..... (voyelles o/a pour s'en souvenir).

## 3. Etude de la cathode : la réduction

La cathode est en acier, un alliage de ..... et de ..... Puisque l'oxydation du zinc est une demi-équation, il convient de trouver l'autre demi-équation se trouvant à la cathode. Le dioxyde de manganèse qui est un **oxydant** va donc se **réduire** *i.e.* l'élément manganèse va ..... des électrons donc ..... son NO.

En effet, il forme en milieu basique la manganite :  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mn}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}(\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}})$

Le manganèse existe sous plusieurs formes oxydés :  $\overset{+II}{\text{Mn}}^{2+}$ ,  $\overset{+III}{\text{Mn}}^{3+}$ ,  $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Mn}}_2\overset{-II}{\text{O}}_3$ ,  $\overset{-II}{\text{Mn}}\text{O}_4^{2-}$ , etc...

Le manganèse passe donc d'un NO de +IV à un NO de +III :



Il n'est pas nécessaire de rajouter d'eau, ici, car l'élément oxygène était déjà ajusté.

Toutefois, il faut arranger la transformation pour considérer un milieu basique :

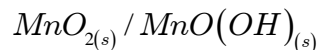


Cette **demi-équation** est donc une ..... *i.e.* un ..... d'électrons.

Le dioxyde de manganèse est un ..... car il est .....

La manganite est ..... conjugué à l'oxydant.

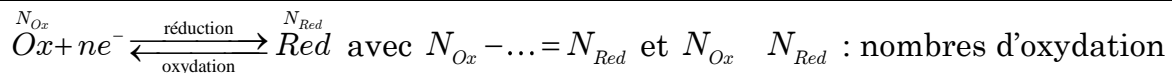
On définit alors le **couple redox** nécessaire au fonctionnement de la pile alcaline :



Par définition, la réduction a toujours lieu à la ..... (consonnes r/c pour s'en souvenir).

De façon générale, l'oxydant est réduit en son réducteur lors d'une réduction et le réducteur est ..... en son ..... lors d'une .....

Les électrons sont toujours du côté de l'oxydant dans la demi-équation :



**@Simplicius** Ne pas confondre la charge d'une entité avec le nombre d'oxydation qui sont souvent différents dans une molécule ou un ion polyatomique.

## B. Potentiel d'électrode

Les électrons libres ..... dans une solution aqueuse, en conséquence, les échanges électroniques nécessitent des **électrodes** pour respecter les demi-équations.

Les **électrodes**, cathode et anode, sont .....  
 ..... L'électricité va circuler dans des fils électriques à l'extérieur de la pile. A l'intérieur, ce sont les ions qui assurent le transport du courant.

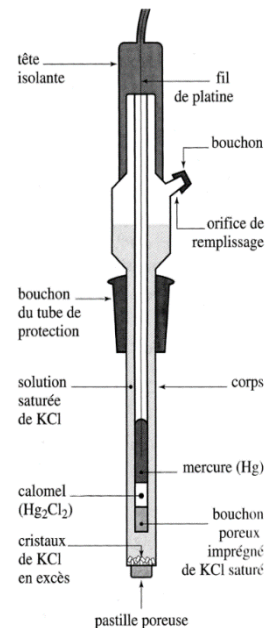
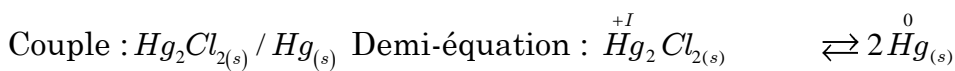
### 1. Types d'électrodes

Dans une pile alcaline, les électrodes sont de ..... car elles sont en acier ou en laiton ..... avec les éléments des couples  $\text{Zn}_{(s)} / \text{ZnO}_{(s)}$  et  $\text{MnO}_{2(s)} / \text{MnO}(\text{OH})_{(s)}$ .

3) Les électrodes de **3<sup>ème</sup> espèce** sont constituées d'un métal .....  
 ..... qui intervient dans la demi-équation d'oxydoréduction.

Une électrode de graphite *i.e.* en carbone plongeant dans une solution d'ions fer II et d'ions fer III, soit le couple  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  est de 3<sup>ème</sup> espèce car le métal de l'électrode n'a pas de lien avec la solution.

2) Les électrodes de **2<sup>ème</sup> espèce** sont constituées d'un métal .....  
 ..... par un solide ionique peu soluble dans l'eau en équilibre redox avec l'un de ses ions en lien direct avec le métal de l'électrode. Une électrode au calomel  $Hg_2Cl_{2(s)}$  saturée en  $KCl_{(s)}$  est une électrode de 2<sup>ème</sup> espèce car l'électrode est au mercure  $Hg_{(s)}$  et la solution est saturée par le chlorure de mercure *i.e.* le calomel.



1) Les électrodes de **1<sup>ère</sup> espèce** sont constituées d'un métal .....  
 ..... Ce sont les plus simples à distinguer.

La pile Daniell (1836) contient 2 électrodes de 1<sup>ère</sup> espèce :

- la cathode où  $Cu^{2+}$  est réduit : couple :  $Cu_{(aq)}^{2+} / Cu_{(s)}$ , demi-équation :
- l'anode où le zinc est oxydé : couple :  $Zn_{(aq)}^{2+} / Zn_{(s)}$ , demi-équation :

### *Schéma de fonctionnement d'une pile Daniell*

A la cathode, il y a **réduction** donc des électrons sont ..... par l'oxydant, les électrons rentrent de l'extérieur dans la pile par cette borne. Le courant étant en sens opposé des électrons, il sort donc par la ..... La cathode est le **pôle +** et l'anode le **pôle -**.

1<sup>ère</sup> espèce :2<sup>ème</sup> espèce :3<sup>ème</sup> espèce :

## 2. Potentiel de Nernst (prix Nobel de chimie 1920)

On sait qu'une pile délivre une certaine **tension**  $U$  en V qui est par définition une différence de potentiels entre 2 bornes + et - de sorte que  $U = V_+ - V_-$  où  $V_+, V_-$  sont les potentiels respectifs des bornes + et -. En chimie, on utilise la notation  $E_+, E_-$  :

tension d'une pile :  $U =$

➤ A la cathode,  $MnO_{2(s)} + e^- + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons MnO(OH)_{(s)} + HO_{(aq)}^-$

La formule de Nernst donne :  $E_{\text{cathode}} =$

avec :  $R = N_A k_B = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  la constante des gaz parfaits,

$F = \dots \dots \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  la .....

$T$  la température en K,

$n$  le ..... (à la cathode,  $n = 1$ )

Par habitude, on préfère utiliser le log de base 10 plutôt que le ln :

$E_{\text{cathode}} =$

avec  $\frac{RT \ln 10}{F} \approx 0,0\dots$

dans les conditions **normales** de température c'est-à-dire  $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ .

➤ A l'anode,  $Zn_{(s)} + 2HO_{(aq)}^- \rightleftharpoons ZnO_{(s)} + H_2O_{(l)} + 2e^-$

La formule de Nernst donne :  $E_{\text{anode}} =$

$\Rightarrow E_{\text{anode}} =$

De manière générale, pour un couple redox échangeant  $n$  électrons :  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$  :

avec  $v_i$  les coefficients stœchiométriques de chaque espèce intervenant du côté ..... de la demi-équation et  $v_j$  les coefficients du côté ..... Un potentiel  $E$  peut être défini à chaque instant d'une transformation comme le  $pH$  ou le quotient réactionnel  $Q_r$ .

La tension d'une pile alcaline, à vide *i.e.* non branché, est donc :

$$U =$$

$$=$$

$$E^\circ(Zn / ZnO) = -1,3 \text{ V}, \quad E^\circ(MnO_2 / MnO(OH)) = 0,3 \text{ V}$$

$$\text{D'où } U = \dots - (-\dots) = \dots \text{ V.}$$

C'est à **peu près** ce qui est indiqué par les constructeurs sur la pile : 1,5 V.

### 3. Les potentiels standards $E^\circ$

Dans l'état standard, quelle que soit l'entité considérée, l'activité est égale à 1 et la pression vaut  $P^\circ = 1 \text{ bar}$  donc dans l'état standard, le potentiel est égal au **potentiel standard** :

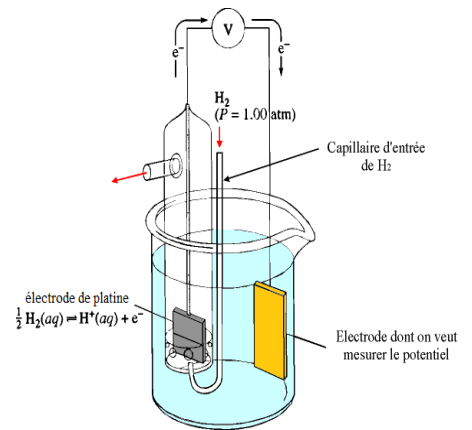
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i a_{Ox}^{v_i}}{\prod_j a_{Red}^{v_j}} = \dots \text{ car } \forall i, \forall j, a_{Ox}^{v_i} = a_{Red}^{v_j} = \dots \text{ dans l'état standard}$$

*Salviati* : Ce **potentiel standard** est en général donné dans l'énoncé ou c'est une grandeur à déduire à partir des données de l'énoncé, il s'agit d'une **constante** pour une certaine température et pour un couple redox comme le  $pK_a$  pour un couple acide/base :

*Sagredo* : Le potentiel  $V = E$  n'est défini qu'à une constante près, où est la masse du circuit pour fixer le zéro ?

*Salviati* : Pour le potentiel de référence, définir un point où le potentiel est nul  $V = 0$  comme la masse dans un circuit à l'intérieur de la pile n'a pas de sens dans les solutions.

Il est nécessaire de définir un potentiel de référence associé à un couple particulier que l'on a choisi comme étant la ..... et pour lequel  $E^\circ = 0$ .



C'est une **électrode au gaz** qui fixe le potentiel de référence comprenant un fil de platine plongeant dans une solution d'acide fort où on fait barboter du dihydrogène :



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{\dots} \log \left( \frac{\dots}{\dots} \right)$$

C'est le potentiel du couple  $H^+ / H_2$  ou  $H_2O / H_2$  qui constitue l'état standard de référence :

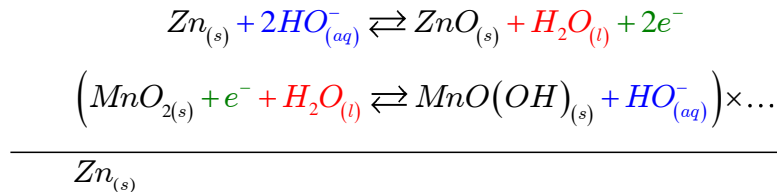
..... (ESH) : = = 0,00 V (à 25°C)



## C . Equilibre d'une pile

Les demi-équations conduisent à une **équation globale**.

Puisque les électrons n'existent pas en solution aqueuse, on élimine les électrons de l'équation globale en multipliant chaque demi-équation par un chiffre adapté :



Une perte d'électrons pour un réducteur ( $\text{Zn}$ ) qui s'oxyde conduit à un ..... d'électrons pour un ..... ( $\text{MnO}_2$ ) qui se ..... L'oxydation du réducteur et la réduction de l'oxydant conduisent à la formation de leurs conjugués lors de l'équation globale.

$$Q_r = \frac{a_{\text{ZnO}} \left( a_{\text{MnO}(\text{OH})} \right)^2}{a_{\text{Zn}} \left( a_{\text{MnO}_2} \right)^2 a_{\text{H}_2\text{O}}} \Leftrightarrow K = \frac{a_{\text{ZnO}}^{\text{éq}} \left( a_{\text{MnO}(\text{OH})}^{\text{éq}} \right)^2}{a_{\text{Zn}}^{\text{éq}} \left( a_{\text{MnO}_2}^{\text{éq}} \right)^2 a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{éq}}}$$

Toutes les activités concernent des solides ou l'eau et on peut penser qu'elles valent 1 or dans une pile alcaline, le milieu n'est pas ..... et l'état des solides n'est pas ....., elles ne valent donc pas 1. La relation trouvée est juste mais  $K \neq 1$ , il faut donc chercher une autre méthode pour déterminer la constante d'équilibre.

Lorsque la réaction a lieu dans la pile, on dit que la pile ..... du courant électrique car il y a échange d'électrons. C'est le cas lorsqu'elle est branchée dans un circuit fermé.

A la cathode,  $E_+$  = ..... et à l'anode,  $E_-$  = .....

Le dioxyde de manganèse ..... au fur et à mesure que la pile débite donc  $a_{\text{MnO}_2} \searrow$  et donc le potentiel  $E_+$  ..... au fur et à mesure. De même, le zinc ..... donc  $a_{\text{Zn}} \searrow$  et donc le potentiel  $E_-$  ..... Plus la pile est utilisée, plus sa tension  $U = E_+ - E_-$  .....

Tant que  $U > 0 \Leftrightarrow E_+ > E_-$ , la pile ....., il y a production d'électrons et donc de courant.

Si  $U = 0 \Leftrightarrow \dots = \dots$  alors .....

L'**usure** d'une pile dépend de nombreux facteurs : charge du circuit, équations parasites, aspect cinétique, etc... On ne s'intéresse ici qu'à la thermodynamique et on cherche à déterminer la **constante d'équilibre** qui correspond donc à une pile .....

$$E_+ = E_- \Leftrightarrow$$

Dans les conditions normales de température,  $\frac{RT \ln 10}{F} \approx \dots\dots$  d'où  $\log K =$

De manière générale, pour 2 couples redox échangeant  $n$  électrons :

$$\log K = \log K^\circ(25^\circ\text{C}) = \quad \Leftrightarrow K^\circ =$$

Pour la pile alcaline,  $K^\circ = 10^{\dots\dots} = 10^{\dots\dots} \approx 1$  (réaction quantitative).

A cause de la puissance de 10, les valeurs de  $K^\circ$  sont très souvent telles que  $K^\circ$

### D . Equilibre redox

On peut classer les oxydants et les réducteurs selon un axe vertical où on placera les oxydants à gauche et les réducteurs à droite. Dans un mélange de plusieurs couples redox, c'est l'**oxydant le plus fort** qui réagira avec le **réducteur le plus fort** :



Plus le potentiel est **grand**, plus l'oxydant est **fort** et plus il a tendance à se réduire.

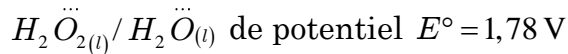
Plus le potentiel est **petit**, plus le réducteur est **fort** et plus il a tendance à s'oxyder.

Après avoir tracé le diagramme de potentiel verticalement, la **règle du gamma** permet de reconnaître rapidement qui réagit avec quoi, dans quel sens va la transformation.

## 1. Médiamutation et dismutation de l'eau oxygénée

Que se passe-t-il lorsqu'on laisse une bouteille d'eau oxygénée ouverte ?

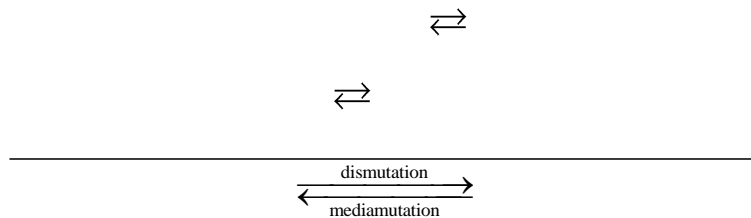
L'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène possède 2 couples redox :



⚠ Ne pas confondre les couples de  $H_2O_2$  avec ceux de l'eau page 13 ⚠

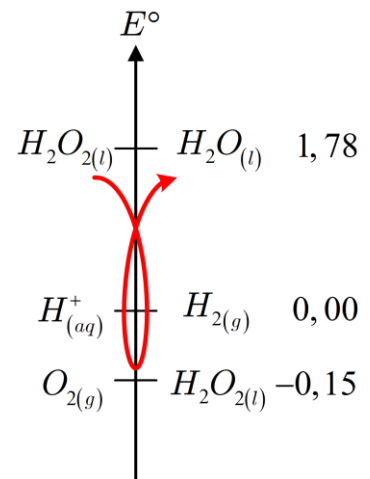
Dans ces 2 couples, l'oxygène existe sous 3 formes d'oxydation 0, -I, -II.

D'après le diagramme et la règle du gamma, l'eau oxygénée doit réagir avec elle-même pour former de l'eau et du dioxygène.



Cette réaction est une ..... car l'eau oxygénée est à la fois oxydant et réducteur. La réaction inverse est appelée ..... L'eau oxygénée est **instable** :

$$K^\circ = 10^{\frac{2(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}} \approx 10^{64} \gg 1 \text{ (réaction quantitative)}$$



Mais cinétiquement, la réaction est très lente :  $t_{1/2} \approx 15 \text{ min}$  (temps de demi-réaction)

Lorsque la bouteille reste fermée, la ..... en dioxygène est maintenue à une certaine valeur empêchant sa formation lors de la transformation. Lorsque la bouteille est ouverte, le dioxygène formé peut s'échapper de la bouteille et au bout de quelques ....., il n'y a plus que de ..... dans la bouteille, le peroxyde d'hydrogène a subi une dismutation.

**Dismutation : on part d'un NO "moyen" pour arriver à des .....**

**Médiamutation : on part des ..... pour arriver à un NO "moyen".**

## 2. Diagramme de prédominance

On considère le couple  $Mn^{3+} / Mn^{2+}$  de potentiel standard :  $E^\circ = 1,54 \text{ V}$

La demi-équation s'écrit :

(on se place en milieu aqueux).

Le potentiel de Nernst vaut donc :

- Lorsque  $[Mn^{3+}] = [Mn^{2+}]$  alors  $E =$
- Lorsque  $[Mn^{3+}] \gg [Mn^{2+}]$  soit  $[Mn^{3+}] > 10[Mn^{2+}]$  alors  $E > E^\circ + 0,06 = \dots\dots V$ , on peut considérer que  $Mn^{3+}$  est  $\dots\dots\dots$ , la concentration en  $Mn^{2+}$  est négligeable.
- Lorsque  $[Mn^{2+}] \gg [Mn^{3+}]$  soit  $[Mn^{2+}] > 10[Mn^{3+}]$  alors  $E < E^\circ - 0,06 = \dots\dots V$ , on peut considérer que  $Mn^{2+}$  est  $\dots\dots\dots$ , la concentration en  $Mn^{3+}$  est négligeable.
- Entre  $\dots\dots V$  et  $\dots\dots V$ , les deux ions sont du **même**  $\dots\dots\dots$ . Si  $E > E^\circ$ ,  $Mn^{3+}$  prédomine, si  $E < E^\circ$ , c'est  $Mn^{2+}$  qui prédomine.

### Analogies acide/base et oxydoréduction :

réaction	acidobasique	oxydoréduction
échange		
celui qui perd		
celui qui gagne		
constante du couple		
grandeur associé	$pH$	potentiel $E$

Plus  $pK_a$  est grand, plus  $\dots\dots\dots$

Plus  $E^\circ$  est grand, plus  $\dots\dots\dots$

## II. Diagrammes potentiel-pH

Marcel Pourbaix propose en 1938 de regrouper l'ensemble des transformations d'oxydoréduction d'un élément, sous ses formes oxydées ou non comme beaucoup de métaux comme le manganèse ou le zinc, dans un diagramme  $E = f(pH)$ .

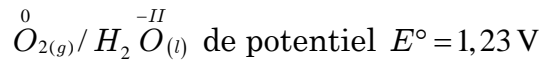
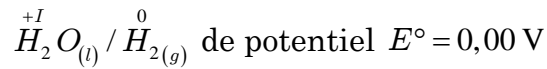
De cette façon, on peut lire l'évolution de cet élément en fonction de ses propriétés **acidobasiques** (grâce aux  $pK_a$ ), en fonction de ses propriétés de  $\dots\dots\dots$  (grâce aux  $pK_s$ ) et en fonction de ses propriétés d'**oxydoréduction** (grâce aux  $E^\circ$ ).

### Conventions de tracé nécessaires à la construction des diagrammes potentiel-pH :

- La concentration **totale** en espèce dissoute de l'élément étudié donc autres que  $H_{(aq)}^+$  ou  $H_3O_{(aq)}^+$  est égale à  $C_T$  une **concentration de tracé**, égale à  $10^{-n} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $n \in \mathbb{N}$ .
- Les pressions partielles des gaz intervenant dans les demi-équations sont prises à  $P_T$  une **pression de tracé** égale en général à la pression standard  $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .

## A. Diagramme de l'eau

L'eau possède 2 couples redox :



**@Simplicius** Ne pas confondre les couples de  $H_2O_2$  page 11 avec ceux de l'eau

➤ L'équilibre où l'eau est l'oxydant s'écrit :

En milieu acide, on retrouve l'équilibre déjà rencontré, l'eau s'élimine de l'équation :

(a)

(b)

$E =$  \_\_\_\_\_ avec la convention :  $P_{H_2} = P_T = 1 \text{ bar}$ .

D'où  $E =$  \_\_\_\_\_, équation d'une ..... de pente ....., d'ordonnée  
à l'origine  $E^\circ = 0,00 \text{ V}$  *i.e.* lorsque le pH est nul donc un milieu très ..... :  $E =$

On remarque qu'à  $pH = 14$ , le potentiel du couple aura diminué et vaudra .....

Pour un pH donné, si  $P_{H_2} > P_T$  alors  $E < E(H_2O / H_2)$ . En dessous de la droite du couple  $H_2O / H_2$ , l'eau ..... stable. A  $pH = 7, E = -1 \text{ V}$ , il se forme  $H_2$  car

➤ L'équilibre où l'eau est le réducteur s'écrit :  $O_{2(g)} + 4H_{(aq)}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$

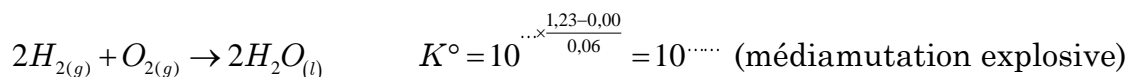
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log \frac{\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right) [H^+]^4}{1} = E^\circ + 0,06 \log [H^+] \text{ avec la convention : } P_{O_2} = P_T = 1 \text{ bar .}$$

D'où  $E =$  , équation d'une ..... de pente ....., d'ordonnée à l'origine  $E^\circ = 1,23 \text{ V}$  i.e. lorsque le pH est nul donc milieu très acide :  $E =$

On remarque qu'à  $pH = 14$ , le potentiel du couple aura diminué et vaudra .....

Pour un pH donné, si  $P_{O_2} > P_T$  alors  $E > E(O_2/H_2O)$ . Au-dessus de la droite du couple  $O_2/H_2O$ , l'eau n'est pas stable. A  $pH = 7, E = +1 \text{ V}$ , il se forme  $O_2$  car

On trace le **diagramme de l'eau** représenté par ces 2 droites parallèles de même pente. L'eau est stable dans un domaine précis de valeurs de potentiel appelé **domaine d'**..... **de l'eau** ou **domaine de** ..... Les domaines du dihydrogène et du dioxygène étant ....., ils réagissent entre eux pour former de l'eau :



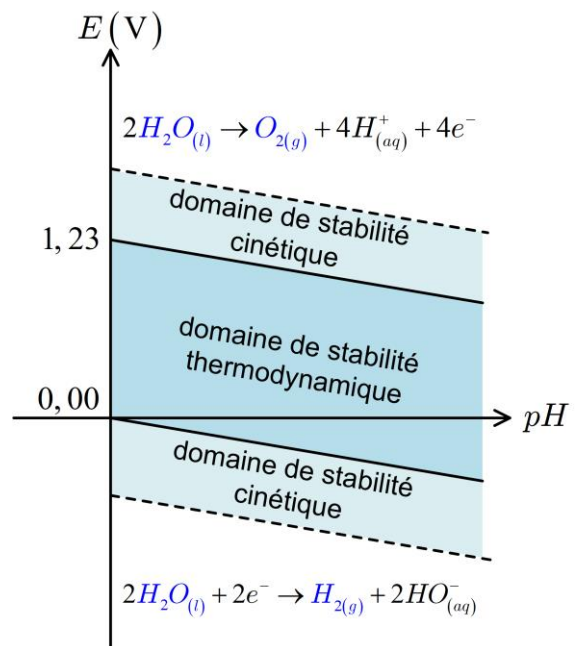
### Immunité cinétique de l'eau :

La limite du diagramme de Pourbaix est la ..... des transformations. On peut savoir qui réagit avec quoi mais pas à quelle ..... L'eau oxygénée est **thermodynamiquement instable**, elle doit se dismuter mais la vitesse de dismutation est faible donc cela revient à dire que l'eau oxygénée est ..... **stable**.

Il en est de même pour l'eau.

Pour que l'eau s'oxyde en dioxygène ou se réduise en dihydrogène, il **ne suffit pas** d'être au-dessus ou en dessous des droites déterminées car l'oxydation ou la réduction seront trop .....

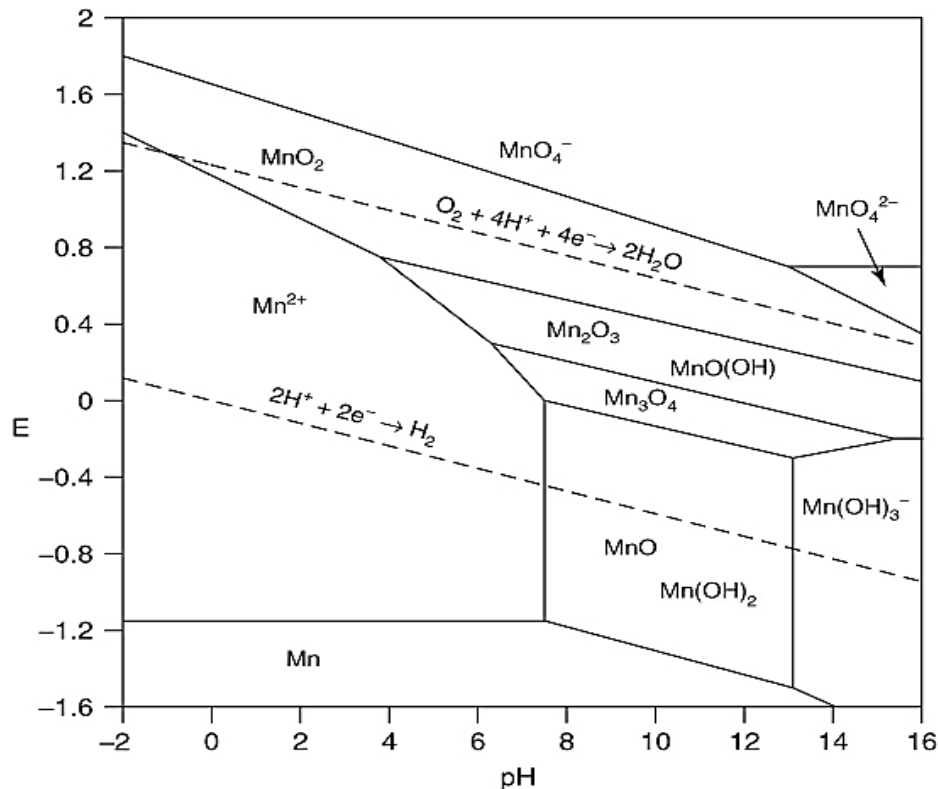
Il faut être en réalité ..... car l'eau est une espèce chimique très stable et il existe donc une **zone d'**..... **cinétique** qui agrandit son domaine de stabilité électrochimique dans le diagramme potentiel-pH grâce à la cinétique.



## B. Diagramme du manganèse

Soit le diagramme potentiel-pH du manganèse qui l'on superpose immédiatement à celui de l'eau en pointillés. L'objectif est de déterminer les pentes de quelques frontières.

On impose une concentration pour les espèces dissoutes donc  $[Mn^{2+}]_{\text{éq}} = C_T = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .



On reconnaît certaines formes déjà étudiées comme  $MnO_2$ .

D'autres comme la manganite  $MnO(OH)$  ou l'oxyde de manganèse  $MnO$  apparaissent dans un même domaine car il s'agit de formes hydratées :

Ces transformations étant des **hydratations** ne faisant pas intervenir d'ions ni d'électrons, leurs domaines se superposent, ce ne sont bien sûr pas des couples redox.

### 1. Frontière horizontale

On considère le couple  $Mn^{2+} / Mn$  de potentiel standard  $E^\circ = -1,19 \text{ V}$  :

$$E = \quad \quad \quad \text{car } [Mn^{2+}] = C_T = 1 \text{ mol.L}^{-1}.$$

L'équilibre de ce couple ne dépend pas du  $pH$  donc la frontière de ce couple est une droite **horizontale**. On remarque que si  $[Mn^{2+}] > C_T$  alors  $E > E(Mn / Mn^{2+})$ , on sera dans la zone de ..... sinon on sera dans la zone .....

Dans un diagramme E-pH, plus le potentiel **E augmente**, plus on rencontre d'espèces  
.....

## 2. Frontière verticale

On considère le couple  $Mn^{2+} / Mn(OH)_2$ . Ce n'est .....

En effet, le manganèse a le même degré d'oxydation +II que l'hydroxyde or un couple redox doit faire apparaître deux entités n'ayant ..... NO pour l'un des éléments.

On cherche le **pH de précipitation** à partir de l'équilibre de **dissolution** de  $Mn(OH)_{2(s)}$  :



$$Q_r = \quad \text{avec} \quad \boxed{[Mn^{2+}] = [Mn^{2+}]_{\text{éq}} = C_T}$$

$$\text{pour} \quad [Mn^{2+}] = C_T = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Tant que  $Q_r < K_s \Rightarrow$

Tant que le  $pH$  est ..... à la valeur  $pH_{\text{éq}}$ , le précipité  $Mn(OH)_2$  .....  
car la réaction se fait en sens direct  $\rightarrow$  donc dans le sens de .....

Dès que  $\boxed{Q_r > K_s} \Rightarrow$

Dès que le  $pH$  est ..... à la valeur  $pH_{\text{éq}}$ , il y a ..... et formation de  $Mn(OH)_2$  car la réaction se fait en sens inverse  $\leftarrow$  donc si  $\boxed{Q_r > K_s}$  alors :

$\Rightarrow$  ..... A l'aide du produit ionique de l'eau :

$\Rightarrow$

Le précipité  $Mn(OH)_{2(s)}$  **existe** pour  $pH > \dots$  *i.e.* le domaine d'existence de  $Mn(OH)_{2(s)}$  commence à partir de  $pH = pH_{\text{éq}} = \dots$ . C'est une **frontière verticale** qui va délimiter les domaines de  $Mn^{2+}_{(aq)}$  et de  $Mn(OH)_{2(s)}$ , cette frontière ne dépend pas du .....

Dans un diagramme E-pH, plus le **pH augmente**, plus on rencontre d'espèces  
.....

## 3. Frontières obliques

Pour déterminer les autres frontières, par exemple, celle du couple  $MnO_{2(s)} / Mn^{2+}_{(aq)}$



1) On écrit la demi-équation du couple :

$$E^\circ = 1,224 \text{ V}$$

2) On écrit le potentiel de Nernst :

$$\text{avec la convention } [Mn^{2+}] = C_T = 1 \text{ mol.L}^{-1}.$$

3) On en déduit l'équation de droite :

La pente est ... **fois plus importante** en valeur absolue que les pentes des droites de l'eau ce qui est cohérent avec le diagramme représenté page 15.

**Déterminer la pente du couple  $MnO_4^{+VII} / MnO_2^{+IV}$  :**

1)

2)

$$\text{avec } [MnO_4^-] = C_T = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

3)

Il suffit de comparer les coefficients stœchiométriques des protons et des électrons pour avoir une idée de la pente très souvent négative ou nulle de la frontière :

Si  $v_{H^+} = v_{e^-}$  alors la pente sera .....

Si  $v_{H^+} > v_{e^-}$  alors la pente sera .....

Si  $v_{H^+} < v_{e^-}$  alors la pente sera .....

### C . Superposition de diagrammes

En superposant les diagrammes de Pourbaix de différents éléments, on peut prédire les transformations chimiques qui auront lieu, simplement en observant les domaines.

**Si deux espèces chimiques ont des domaines ..... alors elles .....**

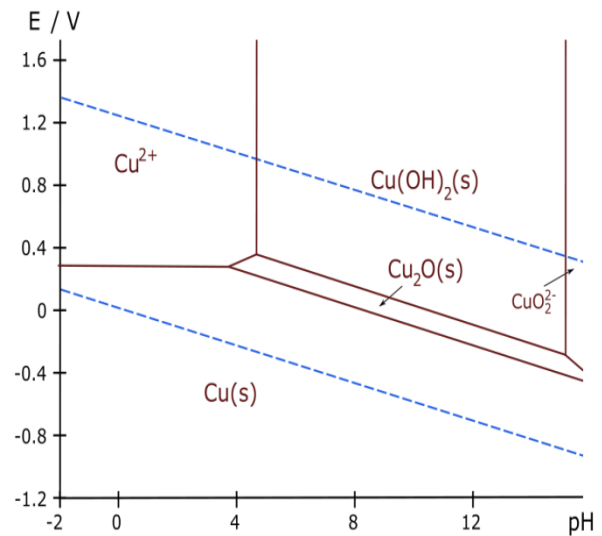
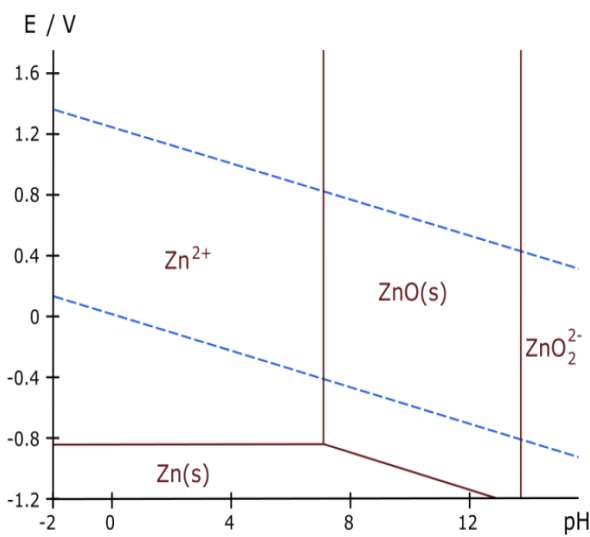
**Si deux espèces ont des domaines ..... alors elles réagissent entre elles.**

Le manganèse  $Mn_{(s)}$  a un domaine ..... de celui de l'eau.

Il est donc ..... dans l'eau *i.e.* en milieu aqueux et va ..... en réduisant l'eau car son domaine d'**existence** correspond à des potentiels faibles alors que le domaine de l'eau se trouve entre les frontières en pointillés sur le diagramme page 15 :

(réaction globale)

Les droites en pointillés ci-dessous représentent le diagramme E-pH de l'eau :



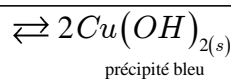
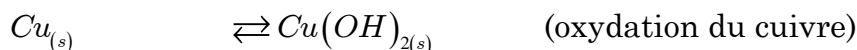
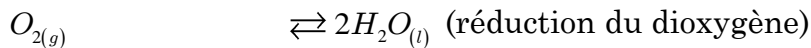
Le zinc s'oxyde aussi facilement dans l'eau et n'est donc .....

Le cuivre et l'eau ont des domaines ..... donc il peut .....

**Culture scientifique :**

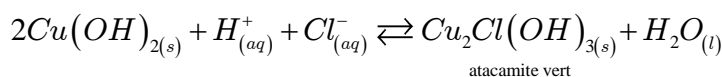
On utilise des casseroles en cuivre dans les cuisines des grands restaurants pour leur bonne conductivité thermique mais aussi parce qu'elles ne sont pas corrodées par l'eau.

Le cuivre a un domaine ..... **du dioxygène** contenu dans l'air donc le cuivre va ..... pour former du vert-de-gris sous l'effet de l'eau de mer à proximité :



**Culture scientifique :**

Au fil du temps, avec les ions chlorure dus à la salinité de l'eau de mer :



La statue de la Liberté faite en **cuivre** a subi une oxydation au cours du temps pour arriver à sa couleur actuelle vert-de-gris.

La 2<sup>nd</sup>e image montre ce à quoi elle devrait ressembler si elle avait été entretenue au fil des années, avec une solution acide par exemple.

## Table des matières

I . Les oxydants et les réducteurs .....	1
A . La pile alcaline .....	2
1 . Nombre d'oxydation .....	2
2 . Etude de l'anode : l'oxydation.....	4
3 . Etude de la cathode : la réduction.....	4
B . Potentiel d'électrode .....	5
1 . Types d'électrodes .....	5
2 . Potentiel de Nernst (prix Nobel de chimie 1920).....	7
3 . Les potentiels standards $E^\circ$ .....	8
C . Equilibre d'une pile .....	9
D . Equilibre redox .....	10
1 . Médimutation et dismutation de l'eau oxygénée.....	11
2 . Diagramme de prédominance.....	11
II . Diagrammes potentiel-pH.....	12
A . Diagramme de l'eau .....	13
B . Diagramme du manganèse .....	14
1 . Frontière horizontale .....	15
2 . Frontière verticale .....	16
3 . Frontières obliques .....	16
C . Superposition de diagrammes .....	17
Table des matières.....	19