

# 07 Équilibres d'oxydoréduction

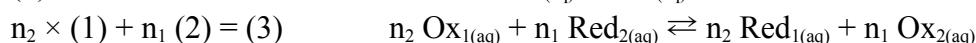
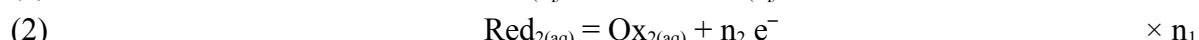
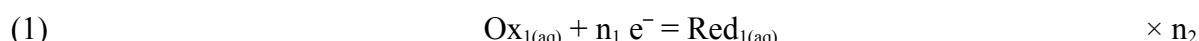
Cours

## 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.

## I. Constante D'équilibre

- On étudie la pile constituée de deux électrodes des couples redox  $\text{Ox}_{1(\text{aq})} / \text{Red}_{1(\text{aq})}$  et  $\text{Ox}_{2(\text{aq})} / \text{Red}_{2(\text{aq})}$ , 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 :



On note  $E_1^0$  et  $E_2^0$  les potentiels standards de chacun des couples  $\text{Ox}_{1(\text{aq})} / \text{Red}_{1(\text{aq})}$  et  $\text{Ox}_{2(\text{aq})} / \text{Red}_{2(\text{aq})}$ .

### Constante d'équilibre d'oxydoréduction

La constante d'équilibre de la réaction redox  $n_2 \text{Ox}_{1(\text{aq})} + n_1 \text{Red}_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons n_2 \text{Red}_{1(\text{aq})} + n_1 \text{Ox}_{2(\text{aq})}$  vaut :

$$K = 10^{\frac{n}{0,06} \times (E_1^0 - E_2^0)}$$

↳ 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.

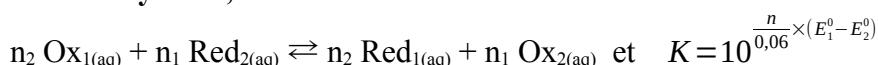
Nombre d'électrons échangés :

↳ si  $n_1 = n_2$  alors  $n = n_1 = n_2$  ;

↳ si  $n_1 \neq n_2$  alors  $n = n_1 \times n_2$

## II. Force Des Oxydants Et Des Réducteurs

### II.1. Force D'un Oxydant ; Force D'un Réducteur



- Si  $E_1^0 > E_2^0$ , 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.

↳ On peut dire que l'oxydant du couple  $\text{Ox}_{1(\text{aq})} / \text{Red}_{1(\text{aq})}$  capte plus facilement les électrons que l'oxydant du couple  $\text{Ox}_{2(\text{aq})} / \text{Red}_{2(\text{aq})}$ . On dit que  $\text{Ox}_1$  est un oxydant plus fort que  $\text{Ox}_2$ .

### Force d'un oxydant

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

↪ On peut dire que le réducteur du couple  $\text{Ox}_{2(\text{aq})} / \text{Red}_{2(\text{aq})}$  cède plus facilement les électrons que le réducteur du couple  $\text{Ox}_{1(\text{aq})} / \text{Red}_{1(\text{aq})}$ . On dit que  $\text{Red}_2$  est un réducteur plus fort que  $\text{Red}_1$ .

### ❤️ Force d'un réducteur

- 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.

### ❤️ Généralisation

- 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. ( $E^0_{\text{oxydant le plus fort}} > E^0_{\text{réducteur le plus fort}}$ )

## II.2. Échelle Des Potentiels Standards

### ❤️ Echelle de $E^0$

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.

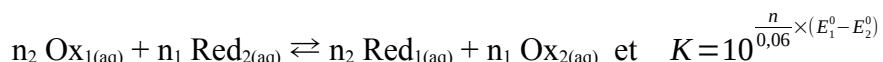
Half Reaction		potential
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$		+2.87 V
$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$		+1.67 V
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$		+1.36 V
$\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$		+0.80 V
$\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$		+0.77 V
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$		+0.34 V
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.00 V	
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$		-0.04 V
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$		-0.13 V
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$		-0.44 V
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$		-0.76 V
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$		-1.66 V
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$		-2.36 V
$\text{Li}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$		-3.05 V

### III. Évolution D'un Équilibre Redox

Comme pour tous les équilibres chimiques, les réactions d'oxydoréduction hors équilibre évoluent spontanément de 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  $Q_r > K$

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



On peut établir la relation suivante :  $E_1 - E_2 = \frac{0,06}{n} \times \log\left(\frac{K}{Q_r}\right)$

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  $E_2$  :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{n} \times \log\left(\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}\right) \text{ et } E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{n} \times \log\left(\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}\right)$$

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

#### ♥ Evolution spontanée

- ↪ 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  $E_1 < E_2$ .