

Fiche de cours Oxydo-réduction et diagrammes E-pH

Nombre d'oxydation, piles et potentiel d'électrode, relation de Nernst, aspect thermodynamique, diagrammes potentiel-pH

définitions · méthodes · démonstrations exigibles · pièges

1 OXYDANT, RÉDUCTEUR, COUPLE

Définition. Une **oxydation** est une perte d'électrons, une **réduction** un gain d'électrons. Un **oxydant** est une espèce capable de capter un ou plusieurs électrons, un **réducteur** une espèce capable d'en céder. Deux espèces échangeables l'une en l'autre par transfert de n électrons forment un **couple oxydant-réducteur** Ox/Red, de **demi-équation électronique**



Propriété — tableau périodique. Le caractère du corps simple se lit sur la position de l'élément : un **métal** (à gauche et au centre, faible électronégativité et faible énergie d'ionisation) cède ses électrons de valence, c'est un **réducteur** ; un **non-métal** du bloc p à droite (forte électronégativité) les capte, c'est un **oxydant**. Le caractère réducteur croît vers le bas et vers la gauche, le caractère oxydant vers le haut et vers la droite.

2 NOMBRE D'OXYDATION

Définition. Le **nombre d'oxydation** (n.o.) d'un élément dans une entité est la charge fictive qu'il porterait si toutes les liaisons étaient ioniques, les électrons de chaque liaison étant attribués à l'atome le plus électronégatif. Il s'écrit en *chiffres romains* signés.

Méthode — règles de calcul. (i) corps simple : n.o. = 0 ; (ii) ion monoatomique : n.o. = charge ; (iii) dans une entité, la somme des n.o. vaut la charge globale ; (iv) n.o.(O) = -II (sauf peroxydes, -I), n.o.(H) = +I (sauf hydrures métalliques, -I), n.o.(F) = -I. Dans la notation Ox/Red, l'oxydant s'écrit *toujours* en premier.

★ EXEMPLE — quatre calculs

$\text{MnO}_4^- : x + 4(-2) = -1$, n.o.(Mn) = +VII. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} : 2x - 6 = -2$, n.o.(S) = +II (valeur moyenne). H_2O_2 : peroxyde, n.o.(O) = -I. $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} : 4x - 12 = -2$, n.o.(S) = +V/2 : une n.o. moyenne peut être fractionnaire.

Propriété — reconnaître une réaction d'oxydo-réduction. Une transformation en est une *si et seulement si* le n.o. d'au moins un élément varie. L'élément dont le n.o. **augmente** est oxydé, celui dont le n.o. **diminue** est réduit, et le nombre d'électrons échangés par atome est la *variation* de son n.o.

Propriété — nombres d'oxydation extrêmes. Pour un élément d'un bloc principal, en notant N_v son nombre d'électrons de valence :

$$\text{n.o.}_{\text{max}} = +N_v \quad \text{et, pour un non-métal du bloc p,} \quad \text{n.o.}_{\text{min}} = N_v - 8.$$

En effet un élément ne peut pas céder plus que ses électrons de valence, ni en capter plus qu'il n'en manque pour saturer sa couche de valence à huit électrons. Exemples : S (colonne 16, $N_v = 6$) va de -II (H_2S) à +VI (SO_4^{2-}) ; Cl (colonne 17) de -I à +VII (ClO_4^-) ; Mn (colonne 7) jusqu'à +VII (MnO_4^-).

■ DONNÉES — Oxydants et réducteurs usuels à connaître — nom, nature, formule

- ion **thiosulfate** $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: **réducteur** ; couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (ion tétrathionate), $E^\circ = 0,09 \text{ V}$.
- ion **permanganate** MnO_4^- : **oxydant** fort, violet ; couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ en milieu acide, $E^\circ = 1,51 \text{ V}$.
- ion **hypochlorite** ClO^- : **oxydant** (principe actif de l'eau de Javel) ; couple ClO^-/Cl^- .
- peroxyde d'hydrogène** H_2O_2 : à la fois oxydant ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $E^\circ = 1,76 \text{ V}$) et réducteur ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, $E^\circ = 0,68 \text{ V}$) : l'oxygène y est au n.o. intermédiaire -I.

3 ÉQUILIBRER

Méthode — une demi-équation en milieu aqueux acide. (1) équilibrer l'élément caractéristique ; (2) équilibrer l'oxygène avec H_2O ; (3) équilibrer l'hydrogène avec H^+ ; (4) équilibrer les charges avec les électrons, placés *du côté de l'oxydant* ; (5) contrôler : conservation de chaque élément et de la charge. En milieu basique, on remplace ensuite H^+ par H_2O et l'on ajoute autant de OH^- de l'autre côté.

Méthode — une équation d'oxydo-réduction. Écrire les deux demi-équations dans le sens où elles se produisent, les **multiplier** de sorte que les nombres d'électrons soient égaux, puis les additionner : *les électrons ne figurent jamais dans l'équation bilan*. Simplifier ensuite les H^+ et H_2O présents des deux côtés et contrôler élément par élément et en charge.

★ **EXEMPLE — permanganate et fer(II) en milieu acide**

$1 \times (MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- = Mn^{2+} + 4 H_2O)$ et $5 \times (Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-)$ donnent $MnO_4^- + 5 Fe^{2+} + 8 H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5 Fe^{3+} + 4 H_2O$. Contrôle : Mn 1/1, O 4/4, Fe 5/5, H 8/8 ; charges $-1 + 10 + 8 = +17$ et $+2 + 15 = +17$.

4 PILES ET POTENTIEL D'ÉLECTRODE

Définition. Une **pile** est constituée de deux **demi-piles** reliées par un **pont salin**, qui assure le passage du courant sans mélanger les solutions. La **tension à vide** U_0 (ou force électromotrice) est la tension entre les deux bornes *lorsqu'aucun courant ne circule*.

Définition. Le **potentiel d'électrode** E d'une demi-pile est la tension à vide de la pile qu'elle forme avec l'**électrode standard à hydrogène** (ESH : Pt, H_2 sous P° , H^+ d'activité 1), électrode de référence à laquelle on attribue conventionnellement $E = 0$ à toute température. Le **potentiel standard** E° d'un couple est son potentiel d'électrode lorsque *toutes* les espèces du couple sont dans leur état standard (activités égales à 1).

Propriété — fonctionnement d'une pile. $U_0 = E_+ - E_-$. L'électrode de *plus grand* potentiel est le pôle +, siège de la **réduction** (cathode) ; celle de plus petit potentiel est le pôle -, siège de l'**oxydation** (anode). Dans le circuit extérieur les électrons vont du pôle - vers le pôle +, le courant en sens inverse. La pile débite jusqu'à $E_+ = E_-$: elle est alors usée et le système chimique est à l'équilibre.

Notation. En pratique on mesure par rapport à une **électrode de référence** commode plutôt que l'ESH : l'électrode au calomel saturé (ECS), $E_{ECS} = 0,25 \text{ V}$ à 298 K, d'où $E_{ESH} = E_{ECS} + 0,25 \text{ V}$.

5 LA RELATION DE NERNST (ADMISE)

Théorème — relation de Nernst — admise en première année. Pour le couple de demi-équation $\alpha Ox + n e^- = \beta Red$, le potentiel d'électrode vaut

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \text{ (V, à 298 K)}.$$

Les activités sont celles du chapitre 12 ; n est le nombre d'électrons de la *demi-équation*, et *toutes* les espèces qui y figurent, H^+ compris, apparaissent dans le quotient.

✗ **ATTENTION — Trois réflexes**

L'oxydant est *au numérateur*. Le nombre n est celui de la demi-équation, jamais celui de l'équation bilan. Si H^+ figure dans la demi-équation, le potentiel dépend du pH — c'est toute l'origine des diagrammes potentiel-pH.

★ **EXEMPLE — deux écritures**

Fe^{3+}/Fe^{2+} : $E = 0,77 + 0,06 \log ([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$. MnO_4^-/Mn^{2+} : $E = 1,51 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}](c^\circ)^8} = 1,51 + 0,012 \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - 0,096 \text{ pH}$.

6 ASPECT THERMODYNAMIQUE

Théorème — constante d'équilibre et potentiels standard. On fait réagir l'oxydant du couple 1 (E_1°) sur le réducteur du couple 2 (E_2°), avec échange de n électrons (ppcm des deux demi-équations). À l'équilibre $E_1 = E_2$; en écrivant les deux relations de Nernst et en identifiant,

$$\ln K^\circ = \frac{nF(E_1^\circ - E_2^\circ)}{RT} \quad \text{soit} \quad \log K^\circ = \frac{n \Delta E^\circ}{0,06} \text{ à 298 K, } \Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ.$$

Propriété — critère pratique. $\Delta E^\circ > 0 \iff K^\circ > 1$: la réaction est **favorisée**. Un écart de 0,06 V donne $K^\circ = 10^n$, donc **dès que ΔE° dépasse 0,25 V avec $n \geq 2$ la réaction est quantitative**. D'où la **règle du γ** : sur un axe de potentiels croissants, l'oxydant du couple le plus haut réagit sur le réducteur du couple le plus bas.

✖ ATTENTION — Favorisé n'est pas rapide

K° ne renseigne que sur l'état final : une réaction de constante 10^{36} peut rester imperceptible pendant des mois (peroxyde d'hydrogène, eau de Javel). Tout écart entre prévision thermodynamique et observation s'interprète en termes *cinétiques* (lenteur, passivation, surtension).

Définition. Une **dismutation** est une réaction où une *même* espèce joue le rôle d'oxydant et de réducteur : l'élément y figure au n.o. intermédiaire et évolue simultanément vers un n.o. plus grand et un n.o. plus petit. La réaction inverse est une **médiamutation** (deux espèces d'un même élément, de n.o. différents, donnent une espèce de n.o. intermédiaire).

Méthode — prévoir une dismutation. L'espèce intermédiaire X appartient à deux couples, X/Red de potentiel standard E_{bas}° et Ox/X de potentiel standard E_{haut}° . La dismutation est favorisée si et seulement si $E_{\text{bas}}^\circ > E_{\text{haut}}^\circ$ (couples « croisés »). Sur un diagramme potentiel-pH, cela se lit immédiatement : **l'espèce qui se dismute n'a pas de domaine** (ou en a un qui disparaît dans un certain intervalle de pH).

★ EXEMPLE — dismutation du peroxyde d'hydrogène

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $E^\circ = 1,76 \text{ V}$; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$: $E^\circ = 0,68 \text{ V}$. Comme $1,76 > 0,68$, la dismutation $2 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ est favorisée, avec $n = 2$ et $\Delta E^\circ = 1,08 \text{ V}$, soit $\log K^\circ = 36$. La solution commerciale n'en est pas moins conservable des mois : le blocage est cinétique (et l'ajout d'un catalyseur la fait mousser instantanément).

7 DIAGRAMMES DE PRÉDOMINANCE, D'EXISTENCE, ET DIAGRAMMES POTENTIEL-PH

Propriété — à pH fixé. Pour un couple de deux espèces *dissoutes*, la frontière $E = E^\circ$ sépare le domaine de **prédominance** de l'oxydant ($E > E^\circ$) de celui du réducteur ($E < E^\circ$) : c'est l'analogue exact du diagramme acido-basique autour de $\text{pH} = \text{p}K_A$. Si l'une des espèces est un *solide*, la frontière limite un domaine d'**existence**, dont la position dépend de la concentration de tracé. Deux espèces dont les domaines sont **disjoints** sont incompatibles : elles réagissent.

Définition. Un **diagramme potentiel-pH** (ou de Pourbaix) d'un élément est la carte, dans le plan (pH, E) , des domaines de prédominance ou d'existence de ses espèces. *Les conventions de tracé sont toujours précisées* : concentration de tracé c_t de l'élément dissous, et règle adoptée sur chaque frontière.

Méthode — lire un diagramme fourni. (1) les n.o. *élevés* sont en *haut* (milieu oxydant), les faibles en bas ; (2) à n.o. égal, les espèces les plus protonées sont à gauche (pH faible) ; (3) attribuer alors chaque domaine. Les frontières *verticales* séparent deux espèces de *même* n.o. (acido-basique ou précipitation, sans échange d'électrons), les autres séparent deux n.o. différents.

Théorème — pente d'une frontière. Sur la frontière entre deux espèces d'un couple de demi-équation $\alpha \text{Ox} + p \text{H}^+ + n \text{e}^- = \beta \text{Red} + q \text{H}_2\text{O}$, la relation de Nernst donne, les activités des deux espèces étant fixées par la convention de tracé,

$$E = \text{constante} - \frac{0,06 p}{n} \text{pH} : \quad \boxed{\text{pente} = -0,06 \frac{p}{n} \text{ V par unité de pH,}}$$

où p est le nombre de H^+ et n le nombre d'électrons de la demi-équation. La frontière est **horizontale** si $p = 0$ (aucun H^+ échangé).

Théorème — frontière verticale. Si les deux espèces ont le *même* n.o., aucun électron n'est échangé : leur frontière ne dépend pas de E , c'est une *droite verticale*. Sa position est fixée par la seule condition acido-basique ou de précipitation, à la concentration de tracé : $\text{pH} = \text{p}K_A$ pour un couple acide-base, et la condition $Q_r = K_s$ écrite avec c_t pour l'apparition d'un hydroxyde.

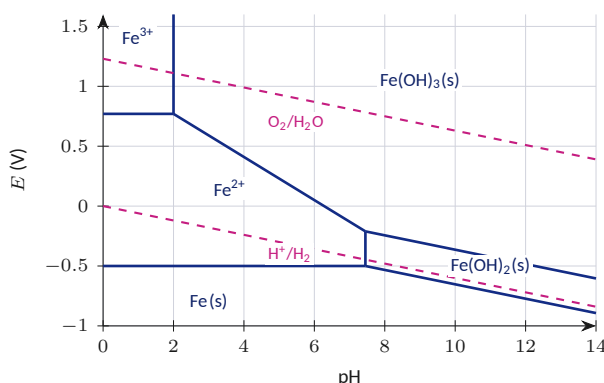


Figure 1 — Diagramme potentiel-pH du fer (traits pleins) superposé à celui de l'eau (tirets).

Convention : $c_t = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en élément fer dissous sur chaque frontière, $P = P^\circ$ pour les gaz.

★ EXEMPLE — lecture de la figure 1

Les cinq espèces se classent par n.o. décroissant du haut vers le bas : +III (Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$), +II (Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$), 0 (Fe) ; à n.o. égal, l'espèce acide est à gauche.

- frontière verticale $\text{pH} = 2,0$: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})_3$, même n.o. +III, fixée par K_s ;
- frontière $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$: $p = 3$, $n = 1$, pente $-0,18 \text{ V}$ par unité de pH ;
- frontière Fe^{2+}/Fe : $p = 0$, elle est horizontale.

Méthode — superposer deux diagrammes. Tracer les deux diagrammes sur les mêmes axes, puis regarder, au pH considéré, si les domaines des deux espèces mises en présence sont **disjoints**. S'ils le sont, les espèces sont *incompatibles* : la réaction est favorisée, et l'on lit les produits dans les domaines atteints. S'ils se **recouvrent**, les espèces coexistent.

8 LE DIAGRAMME POTENTIEL-PH DE L'EAU

Propriété — deux frontières de même pente. L'eau appartient à deux couples. Avec la convention $P_{O_2} = P_{H_2} = P^\circ$:



Les deux frontières ont pour pente $-0,06$ ($p/n = 4/4 = 2/2 = 1$) et délimitent une bande de hauteur $1,23 \text{ V}$: le **domaine de stabilité thermodynamique de l'eau**.

Théorème — stabilité d'une espèce dans l'eau. Une espèce dont le domaine est entièrement *au-dessus* de la droite O_2/H_2O oxyde l'eau en O_2 ; entièrement *au-dessous* de la droite H^+/H_2 , elle réduit l'eau en H_2 . Elle est **stable dans l'eau** si son domaine recoupe la bande de stabilité. Prévisions purement thermodynamiques : beaucoup d'espèces « instables » se conservent faute de cinétique.

★ EXEMPLE — trois lectures de la figure 1

(a) Le domaine de $Fe(s)$ est entièrement sous la droite H^+/H_2 : le fer est instable dans l'eau, qu'il réduit en H_2 . (b) Les domaines de Fe^{2+} et de O_2 sont disjoints : O_2 dissous oxyde Fe^{2+} en $Fe(OH)_3$ dès que $pH > 2$. (c) Fe^{3+} et $Fe(s)$ ont des domaines disjoints : ils médiamutent selon $2Fe^{3+} + Fe \longrightarrow 3Fe^{2+}$.

9 SAVOIR-FAIRE, FORMULAIRE ET PIÈGES

► SAVOIR-FAIRE

- Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple ; relier la position d'un élément dans le tableau périodique au caractère du corps simple et à ses nombres d'oxydation extrêmes ; calculer un n.o. et reconnaître une réaction d'oxydo-réduction.
- Équilibrer une demi-équation puis une équation bilan, et contrôler élément par élément et en charge.
- Décrire le fonctionnement d'une pile (polarité, siège de l'oxydation, sens du courant, équation) à partir d'une tension à vide ou des potentiels d'électrode ; appliquer la relation de Nernst (donnée).
- Prévoir qualitativement (règle du γ) ou quantitativement (ΔE° , K°) le caractère favorisé d'une réaction ; prévoir une dismutation ou une médiamutation.
- Identifier les domaines d'un diagramme potentiel-pH fourni, déterminer la pente d'une frontière, justifier une frontière verticale, superposer deux diagrammes, lire la stabilité d'une espèce dans l'eau et interpréter un écart en termes cinétiques.

■ FORMULAIRE — Les relations à connaître par cœur

- Nernst : $E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta}$ (n = électrons de la demi-équation).
- Pile : $U_0 = E_+ - E_-$; oxydation au pôle $-$; pile usée $\Longleftrightarrow E_+ = E_- \Longleftrightarrow$ équilibre.
- Équilibre : $\log K^\circ = \frac{n \Delta E^\circ}{0,06}$; $\Delta E^\circ > 0 \Longleftrightarrow K^\circ > 1$.
- Pente d'une frontière : $-0,06 p/n \text{ V}$ par unité de pH ; frontière verticale si les n.o. sont égaux.
- Eau : O_2/H_2O $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$; H^+/H_2 $E = -0,06 \text{ pH}$; bande de $1,23 \text{ V}$.
- Constantes : $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\frac{RT \ln 10}{F} = 0,06 \text{ V}$ à 298 K ; $E_{ECS} = 0,25 \text{ V}$.

✗ PIÈGES

- Chercher à *établir* la relation de Nernst : elle est **admise** en première année.
- Oublier H_2O , H^+ ou la charge en équilibrant ; additionner deux demi-équations sans égaliser les électrons ; en laisser dans l'équation bilan.
- Écrire Nernst avec le réducteur au numérateur, oublier le n , ou prendre celui de l'équation bilan au lieu de la demi-équation ; oublier le terme en H^+ , dont dépend le pH.
- Confondre pôle $+$ et siège de l'oxydation : l'oxydation a lieu au pôle $-$ (anode).
- Conclure qu'une réaction favorisée est rapide : un écart à la prévision s'explique cinétiquement.
- Lire un diagramme sans ses conventions de tracé ; croire qu'une espèce sans domaine est « impossible » : elle se *dismute*.