

Chapitre **SA-PC&PSI.**

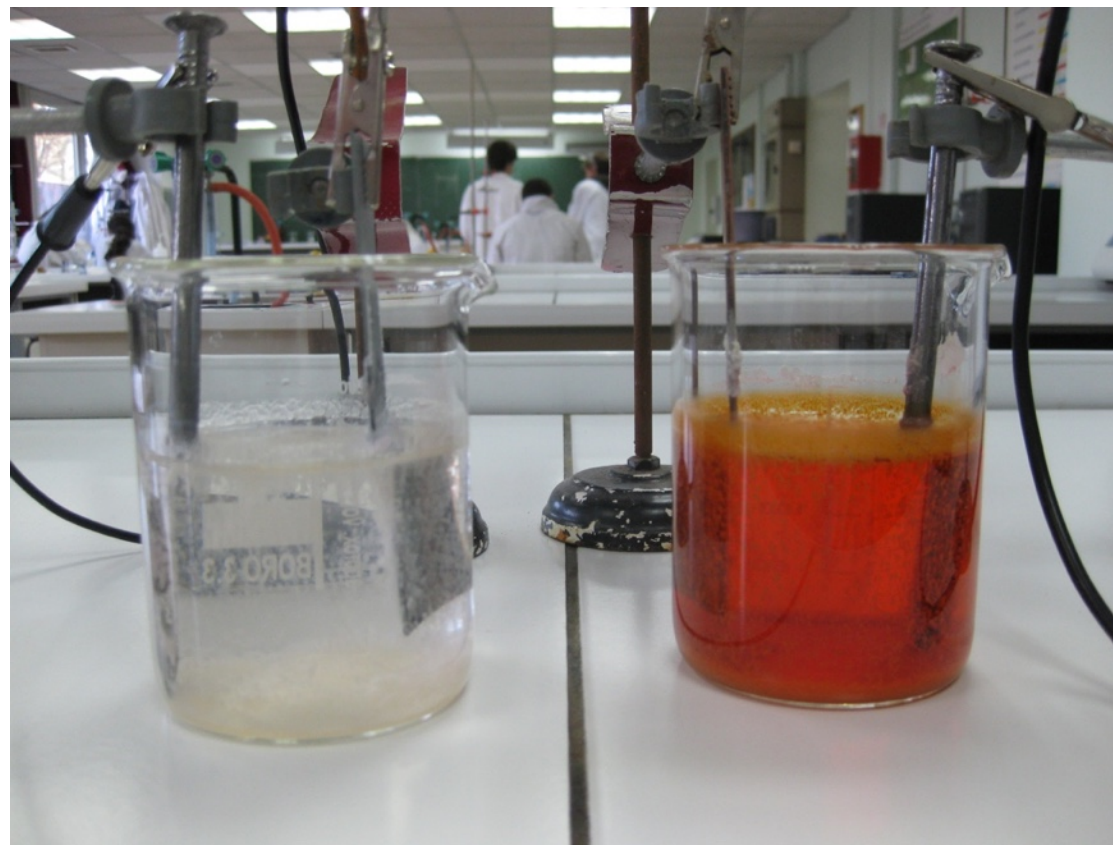
Oxydoréduction

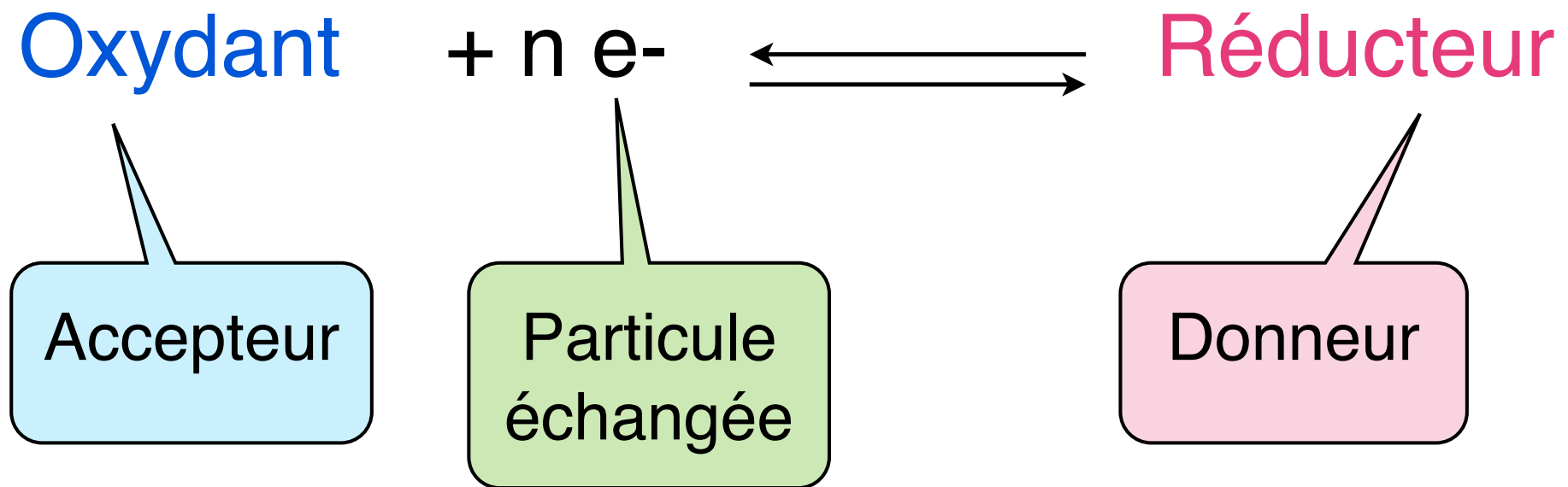




CORROSION

« Il en va pour les réactions rédox comme pour la vie : certaines réactions sont profitables alors que d'autres sont préjudiciables. »



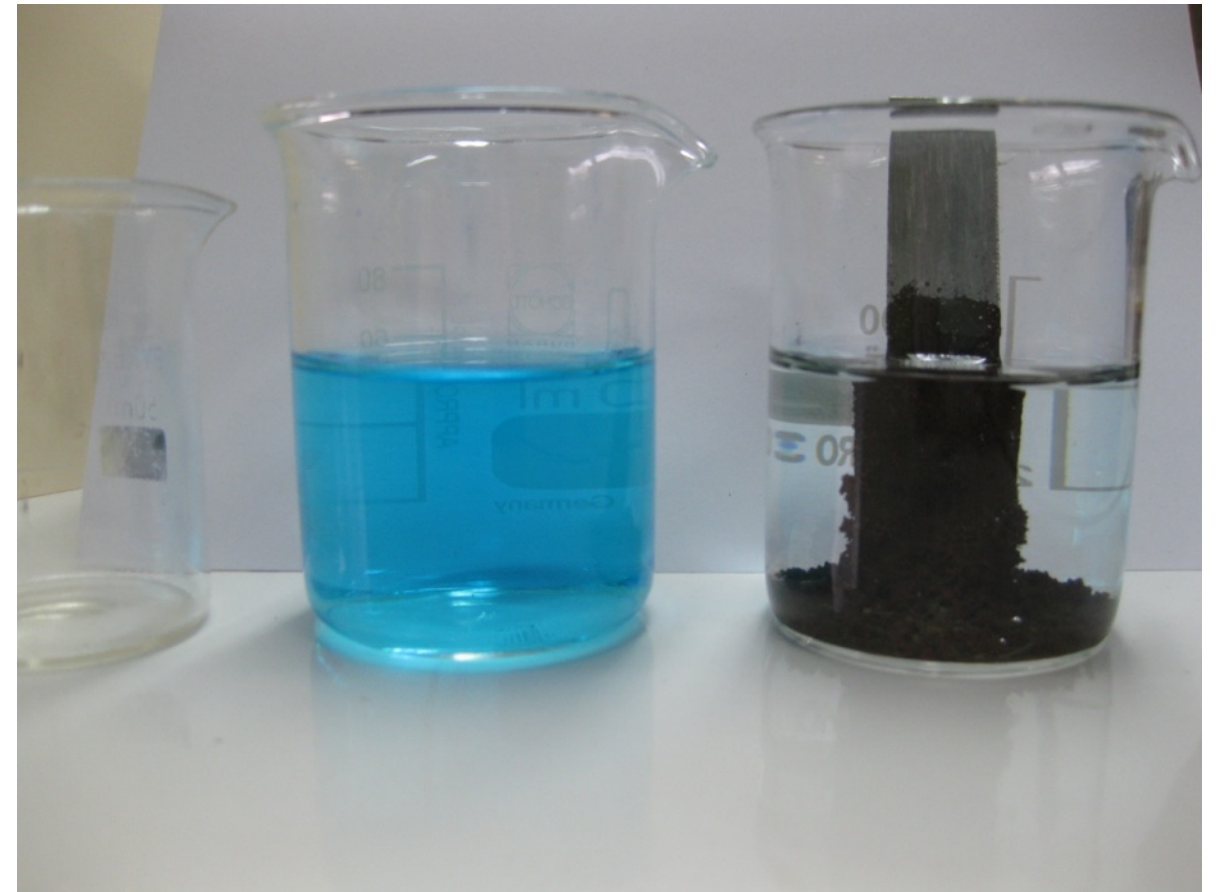


le zinc Zn donne des électrons, c'est un réducteur

le cuivre Cu²⁺ accepte des électrons, c'est un oxydant

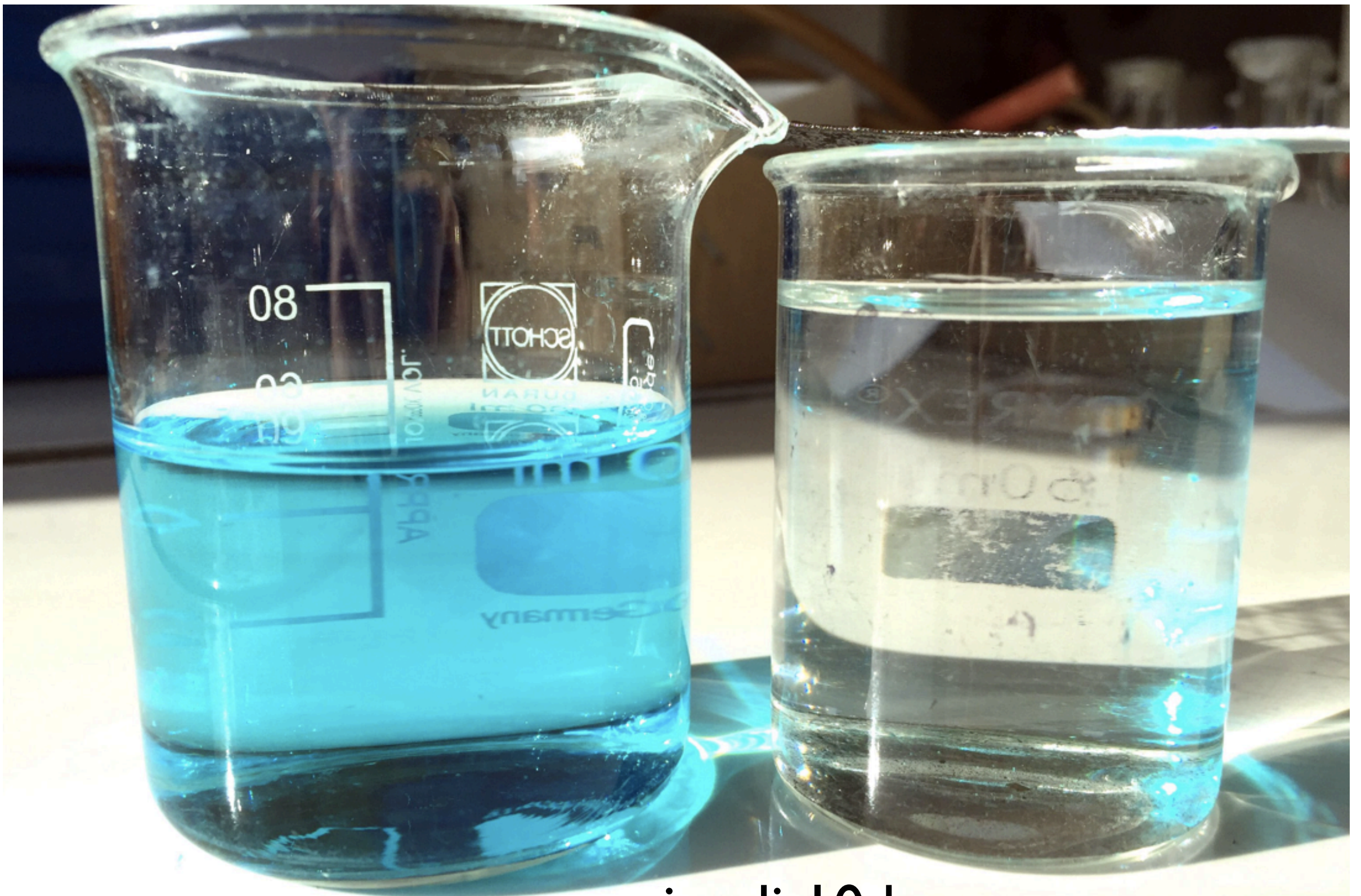


mercredi 10 h



jeudi 10 h





jeudi 10 h

pépites de cuivre



I. Le couple oxydant-réducteur

1. Oxydant et réducteur

1.1. Définition : le couple Ox/Red et la demi-équation électronique

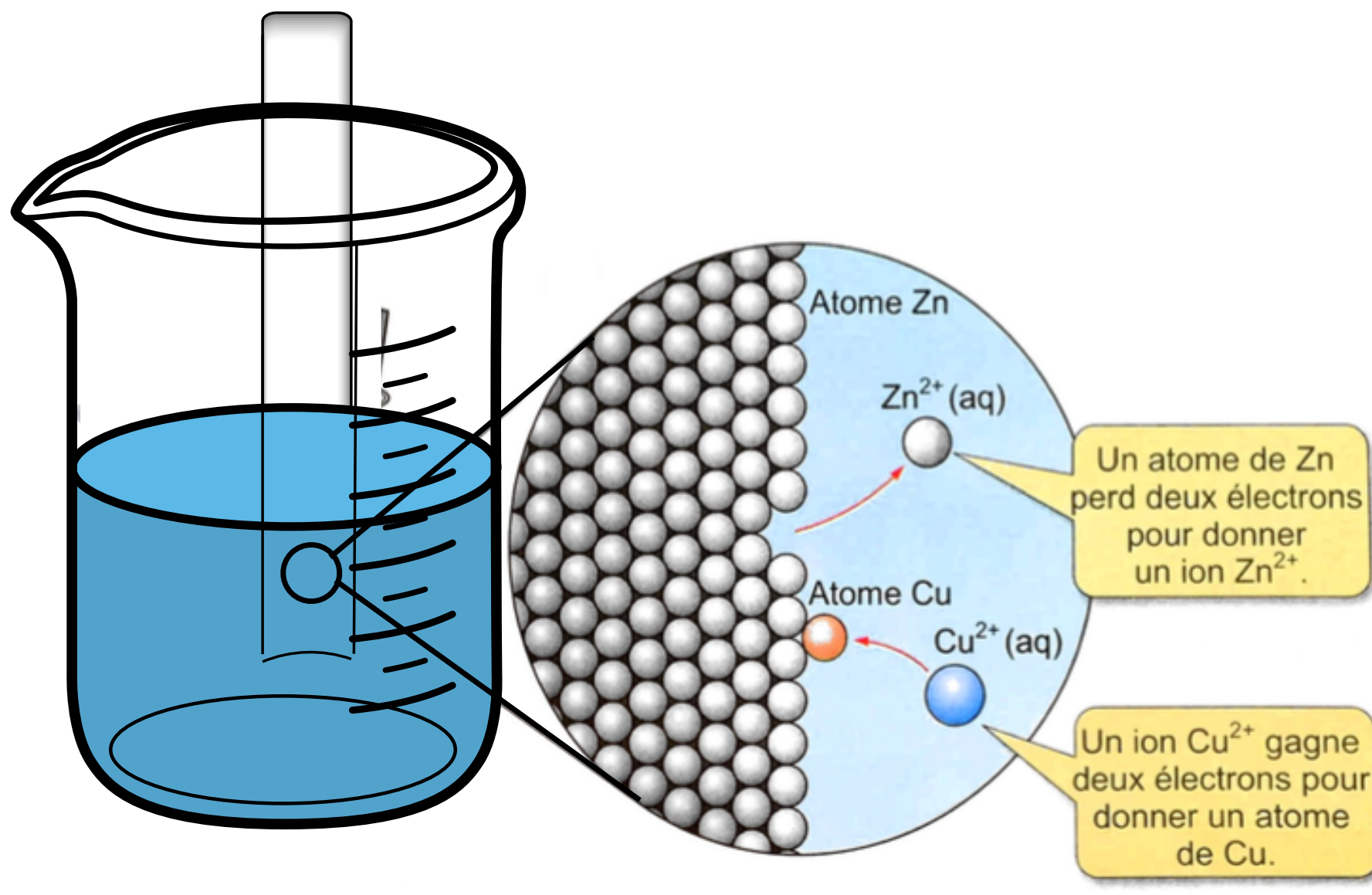
Un **oxydant Ox** est une espèce chimique qui peut **accepter** (capter) un ou plusieurs électrons.

Un **réducteur Red** est une espèce chimique qui peut **céder** (donner) un ou plusieurs électrons.

Ox et Red sont des espèces conjuguées. Ox et Red constituent un couple d'oxydo-réduction

le zinc Zn donne des électrons, c'est un réducteur

le cuivre Cu^{2+} accepte des électrons, c'est un oxydant



Mickael Faraday participa énormément au développement de l'électrochimie au XIXème siècle

JAMAIS

Couples en jeu : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$; $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$

1^{ère} demi-équation électronique : _____

2^{nde} demi-équation électronique : _____

Equation chimique : _____

b) OXYDATION DE L'ACIDE OXALIQUE $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ PAR LES IONS PERMANGANATE MnO_4^-

Couples en jeu : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$; $\text{CO}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

1^{ère} demi-équation électronique : _____

2^{nde} demi-équation électronique : _____

Equation chimique : _____

JAMAIS



il n'y a **JAMAIS** d'électron qui apparaissent dans une réaction d'oxydoréduction

JAMAIS

JAMAIS

JAMAIS

JAMAIS

JAMAIS

JAMAIS

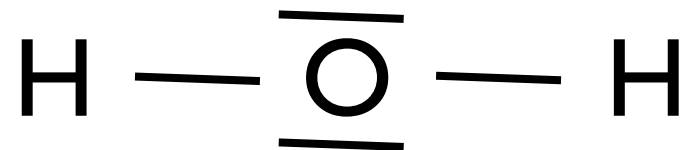
JAMAIS

2. Nombre d'oxydation, ou degré d'oxydation

2.1. Définition

Dans une réaction d'oxydoréduction, un élément chimique perd (**oxydation**) ou gagne (**réduction**) des électrons.

Le **nombre d'oxydation d'un élément** dans un édifice polyatomique est égal au nombre de charge (purement formel) qu'il porte si on attribue les doublets électroniques des liaisons aboutissant à cet élément à l'élément le plus électronégatif.

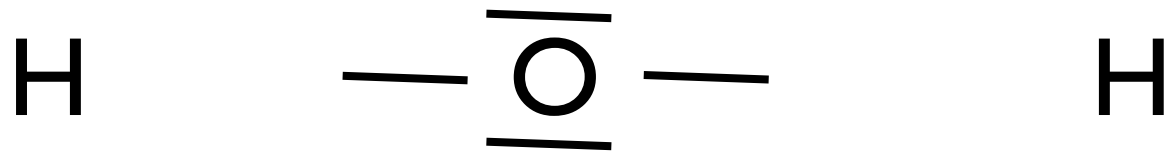


2. Nombre d'oxydation, ou degré d'oxydation

2.1. Définition

Dans une réaction d'oxydoréduction, un élément chimique perd (**oxydation**) ou gagne (**réduction**) des électrons.

Le **nombre d'oxydation d'un élément** dans un édifice polyatomique est égal au nombre de charge (purement formel) qu'il porte si on attribue les doublets électroniques des liaisons aboutissant à cet élément à l'élément le plus électronégatif.

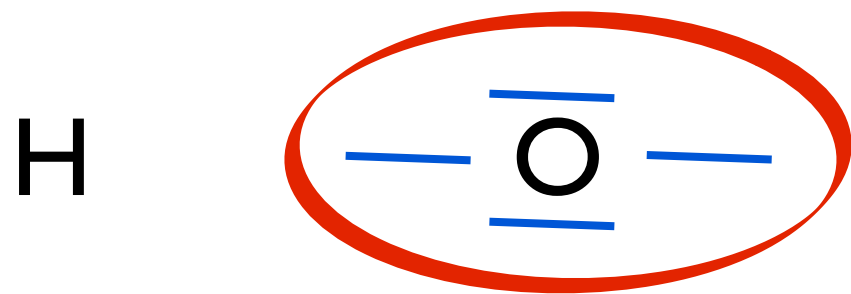


2. Nombre d'oxydation, ou degré d'oxydation

2.1. Définition

Dans une réaction d'oxydoréduction, un élément chimique perd (**oxydation**) ou gagne (**réduction**) des électrons.

Le **nombre d'oxydation d'un élément** dans un édifice polyatomique est égal au nombre de charge (purement formel) qu'il porte si on attribue les doublets électroniques des liaisons aboutissant à cet élément à l'élément le plus électronégatif.



6é de valence
maintenant 8 é

H

charge = - 2

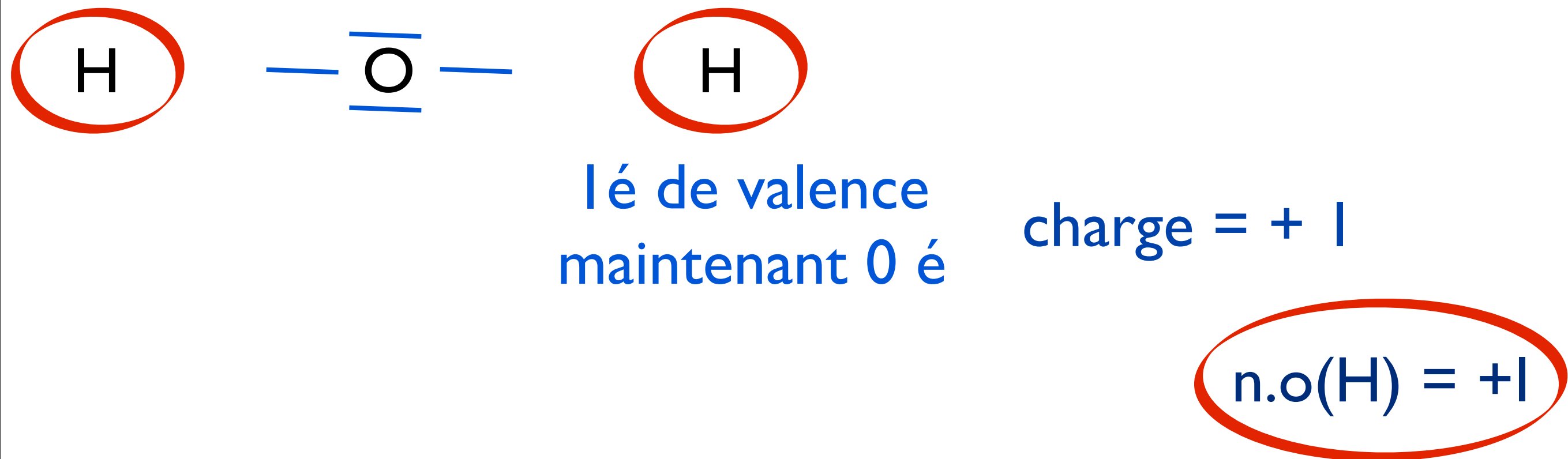

n.o(O) = - II

2. Nombre d'oxydation, ou degré d'oxydation

2.1. Définition

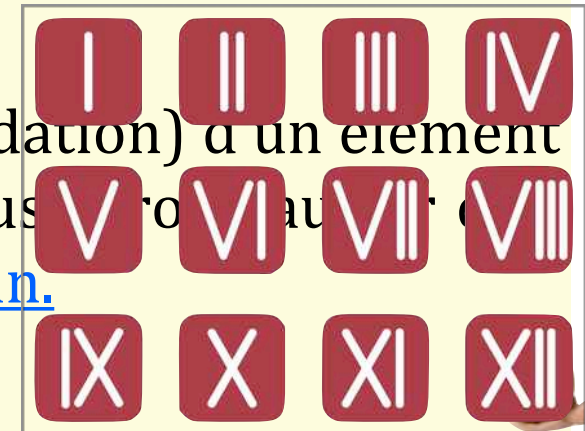
Dans une réaction d'oxydoréduction, un élément chimique perd (**oxydation**) ou gagne (**réduction**) des électrons.

Le **nombre d'oxydation d'un élément** dans un édifice polyatomique est égal au nombre de charge (purement formel) qu'il porte si on attribue les doublets électroniques des liaisons aboutissant à cet élément à l'élément le plus électronégatif.



2.2. Règles utilisées

Le calcul du nombre d'oxydation ("n.o" - on dit aussi degré d'oxydation) d'un élément repose sur quelques règles énoncées ci-dessous, et que nous illustrerons au fur et à mesure de l'avancement du cours. Le n.o est noté en chiffre romain.



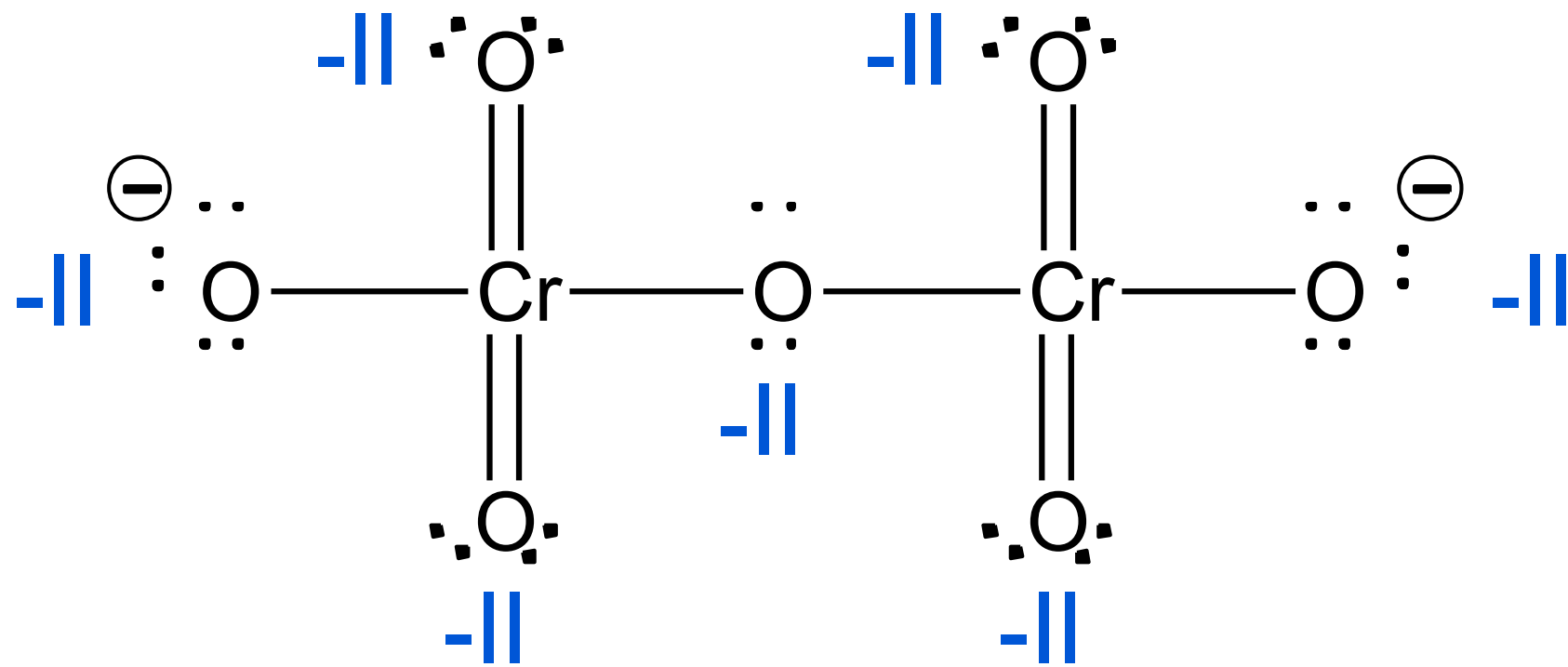
Règle 1 : *Dans tout corps simple, le n.o de l'élément est égal à 0.*

Ex : $\text{Na}_{(s)}$, $\text{Hg}_{(l)}$, $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{H}_{2(g)}$, $\text{F}_{2(g)}$, $\text{Cl}_{2(g)}$... : le nombre d'oxydation de l'élément vaut toujours 0.

Règle 2 : *A l'état d'ion monoatomique, le nombre d'oxydation de l'élément est égal à la charge de l'ion.*

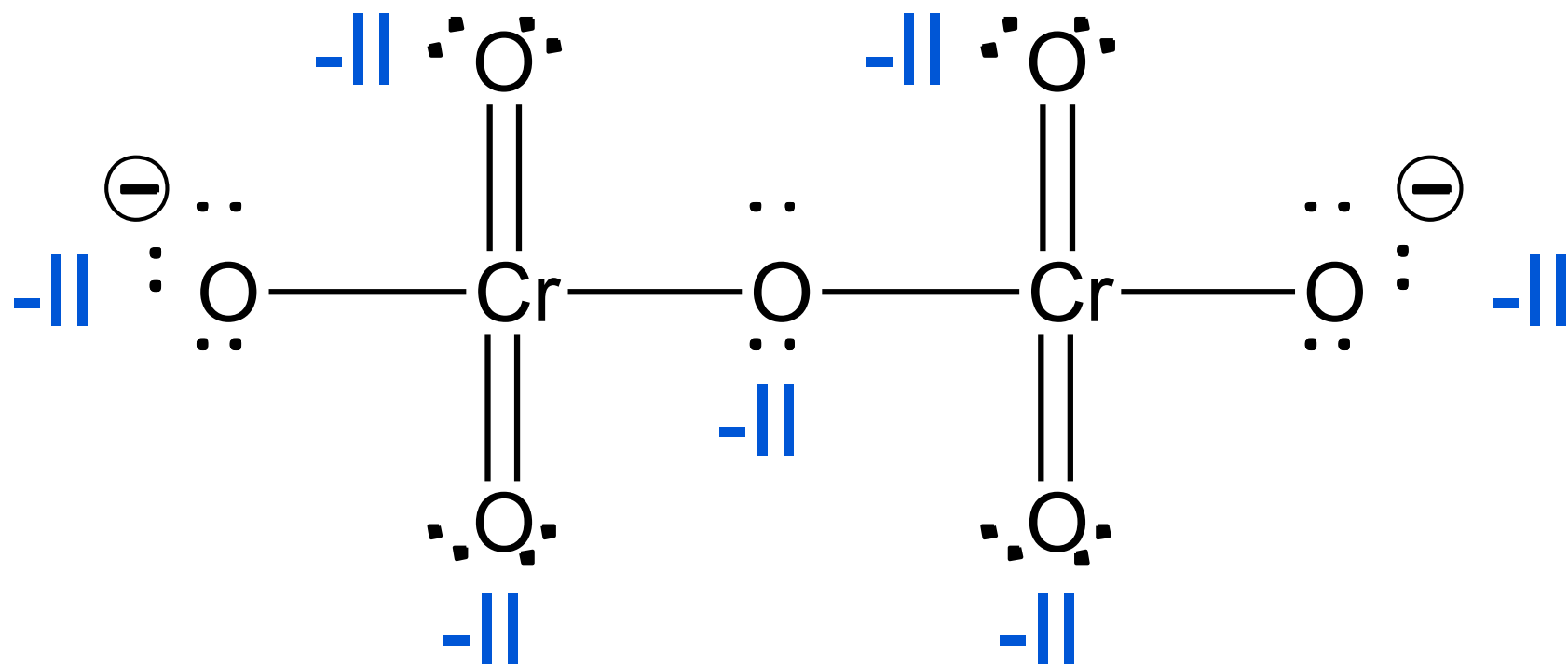
Ex Na^+ : n.o(Na) = **+I** Mg^{2+} : n.o(Mg) = **+II**

Br^- : n.o(Br) = **-I** O^{2-} : n.o(O) = **-II**

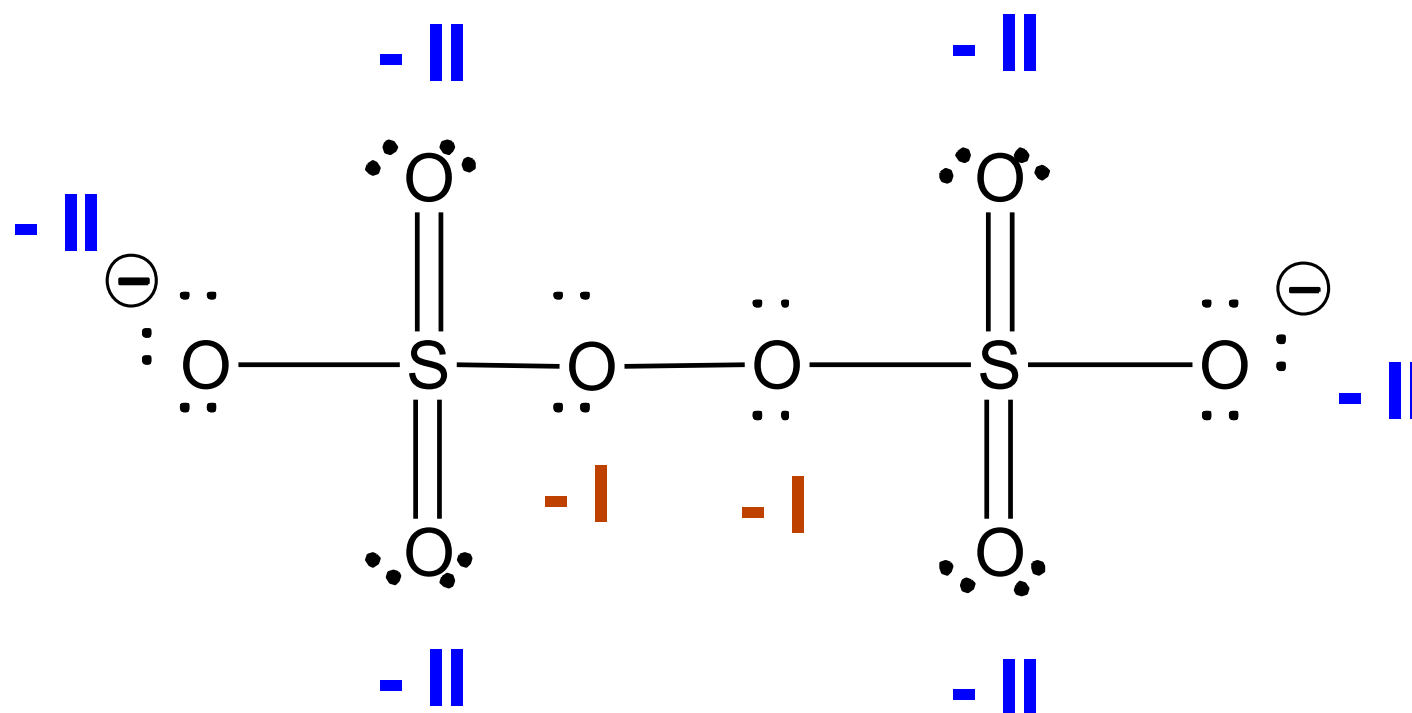



ion dichromate
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

$$-14 + 2 \text{ no}(\text{Cr}) = 0$$



no(Cr) = +VI



ion peroxodisulfate

Résultat important

Au cours d'une oxydation, le nombre d'oxydation de l'élément augmente.

Ex : Oxydation du fer métallique en ions ferreux Fe^{2+} : passage du n.o 0 au n.o +II.

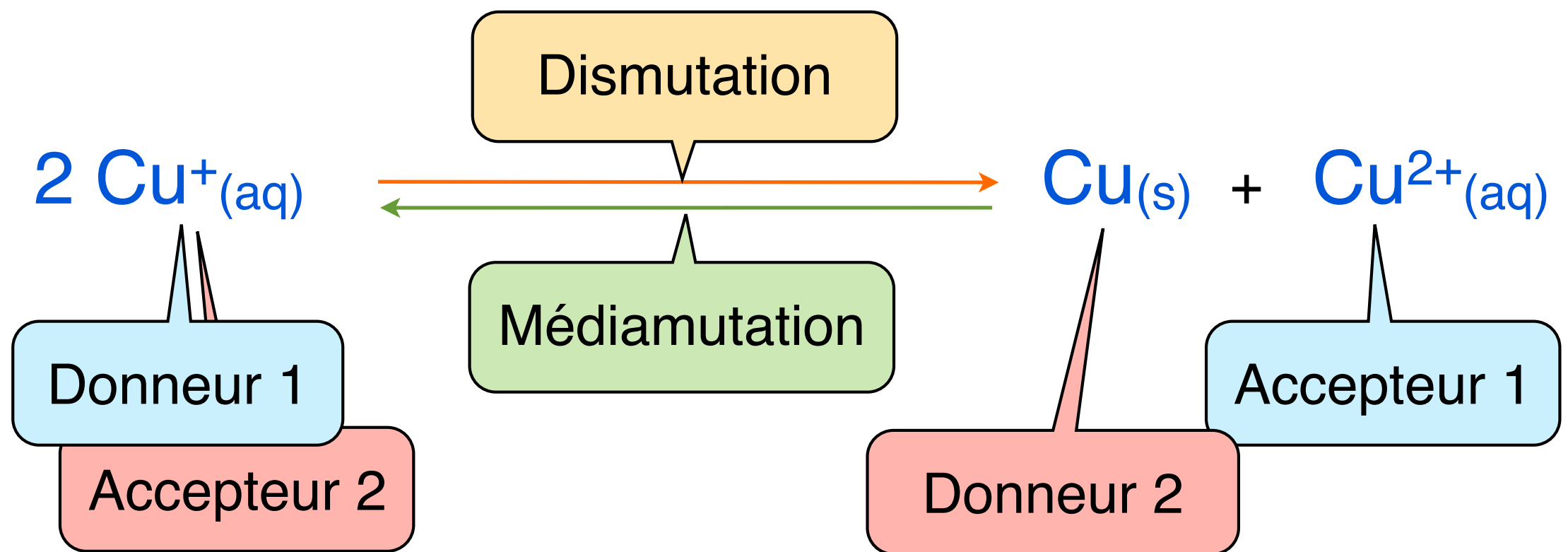
Au cours d'une réduction, le nombre d'oxydation de l'élément diminue.

Ex : Réduction des ions nitrate NO_3^- en monoxyde d'azote NO : N passe du n.o +V au n.o +II.

Exemples d'équilibrage de réaction d'oxydoréduction

Elément chimique						
	B	C	N	O	F	Ne
Configuration électronique externe	$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^6$
Nombre d'oxydation maximal	+ III	+ IV	+ V	« + VI »	*	0
Exemple	BF ₃	CO ₂	HNO ₃	*	*	*
Nombre d'oxydation minimal	-V	- IV	- III	- II	- I	0
Exemple		CH ₄	NH ₃	H ₂ O ; ClO ⁻	F ⁻	*

	Elément chimique					
	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Configuration électronique externe	$3s^2 3p^1$	$3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^3$	$3s^2 3p^4$	$3s^2 3p^5$	$3s^2 3p^6$
Nombre d'oxydation maximal	+ III	+ IV	+ V	+ VI	+ VII	0
Exemple	AlF ₃	SiO ₂	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄ ; SO ₃	HClO ₄	*
Nombre d'oxydation minimal	-V	- IV	- III	- II	-	0
Exemple		SiH ₄	PH ₃	H ₂ S ; S ²⁻	HCl ; Cl ⁻	*



Exemples d'équilibrage de réaction de dismutation

Exemple : dismutation du dibrome en milieu basique

Couples d'oxydo-réduction : Br_2/Br^- et $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$:

1^{ère} demi-équation électronique : _____

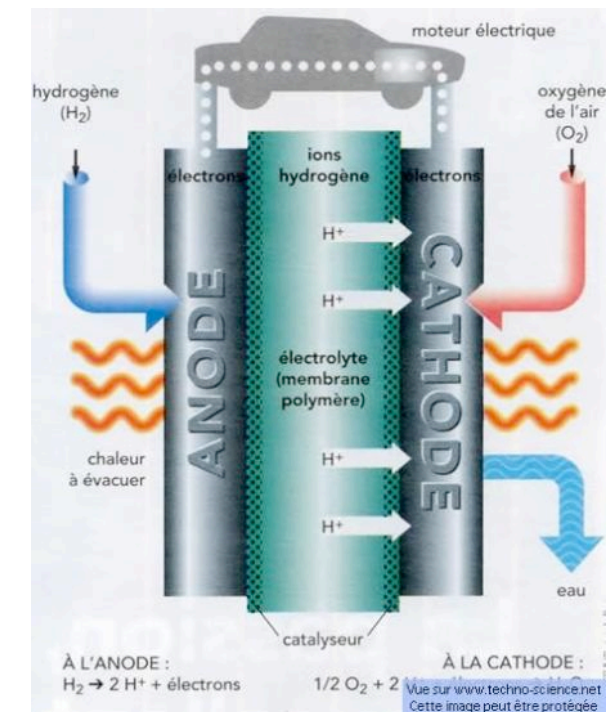
2^{nde} demi-équation électronique : _____

Equation chimique en milieu acide : _____

Equation chimique en milieu basique :

On compense les ions H^+ :

Les couples rédox de l'eau



pile à combustible H₂ / O₂

4.1. L'eau réductrice associée à O₂ oxydant

couple O_{2(g)} / H₂O_(l)

en milieu acide :

ou bien :

en milieu basique :

4.1. L'eau réductrice

associée à O₂ oxydant

couple O₂(g) / H₂O(l)



en milieu basique :



4.2. L'eau oxydante

couple $\text{H}_2\text{O}_{(l)} / \text{H}_{2(g)}$

en milieu acide : forme acide de l'eau : ion oxonium **$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$**

On utilisera la demi-équation :

qu'on pourra écrire en utilisant l'écriture

.....

Le couple $\text{H}^+_{(aq)} / \text{H}_{2(g)}$ représente le couple $\text{H}_2\text{O}_{(l)} / \text{H}_{2(g)}$: c'est le même.

en milieu basique : forme basique de l'eau : ion hydroxyde **$\text{OH}^-_{(aq)}$**

On utilisera la demi-équation :

.....

Formule chimique	nom	Produit le contenant	Espèce conjuguée (le plus souvent)
oxydant			
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$		Dichromate de potassium	Cr^{3+}
MnO_4^-		Permanganate de potassium	Mn^{2+}
H_2O_2		= peroxyde d'hydrogène	$\text{O}_{2(g)}$
ClO^-		Eau de Javel	Cl^-
réducteur			
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		Thiosulfate de sodium	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
SO_3^{2-}		Sulfite de sodium	SO_4^{2-}



Le dichromate de potassium doit être manipulé avec beaucoup de précautions : il est classé CMR

Une **électrode** désigne *un conducteur électronique* (le plus souvent un métal) qui est en contact avec *un électrolyte* (le plus souvent une solution aqueuse) contenant les formes **Ox** et **Red** d'un couple d'oxydoréduction.

Une **pile** (*ou cellule galvanique*) est une association de deux demi-piles. Elle fonctionne en générateur électrique.

Une **a**node est une électrode à laquelle a lieu une **oxyd**ation

Une **c**athode est une électrode à laquelle a lieu une **r**éduction

METAL

phase conductrice
d'électrons

e-

ELECTROLYTE

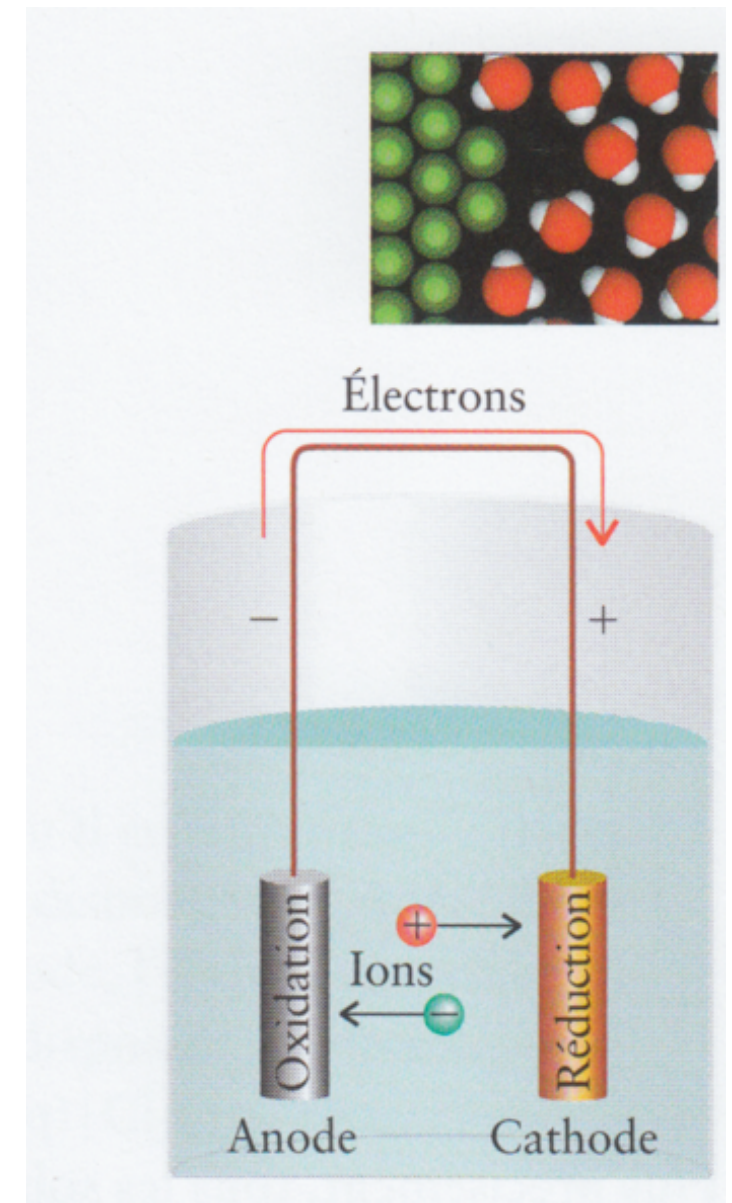
phase conductrice
d'ions

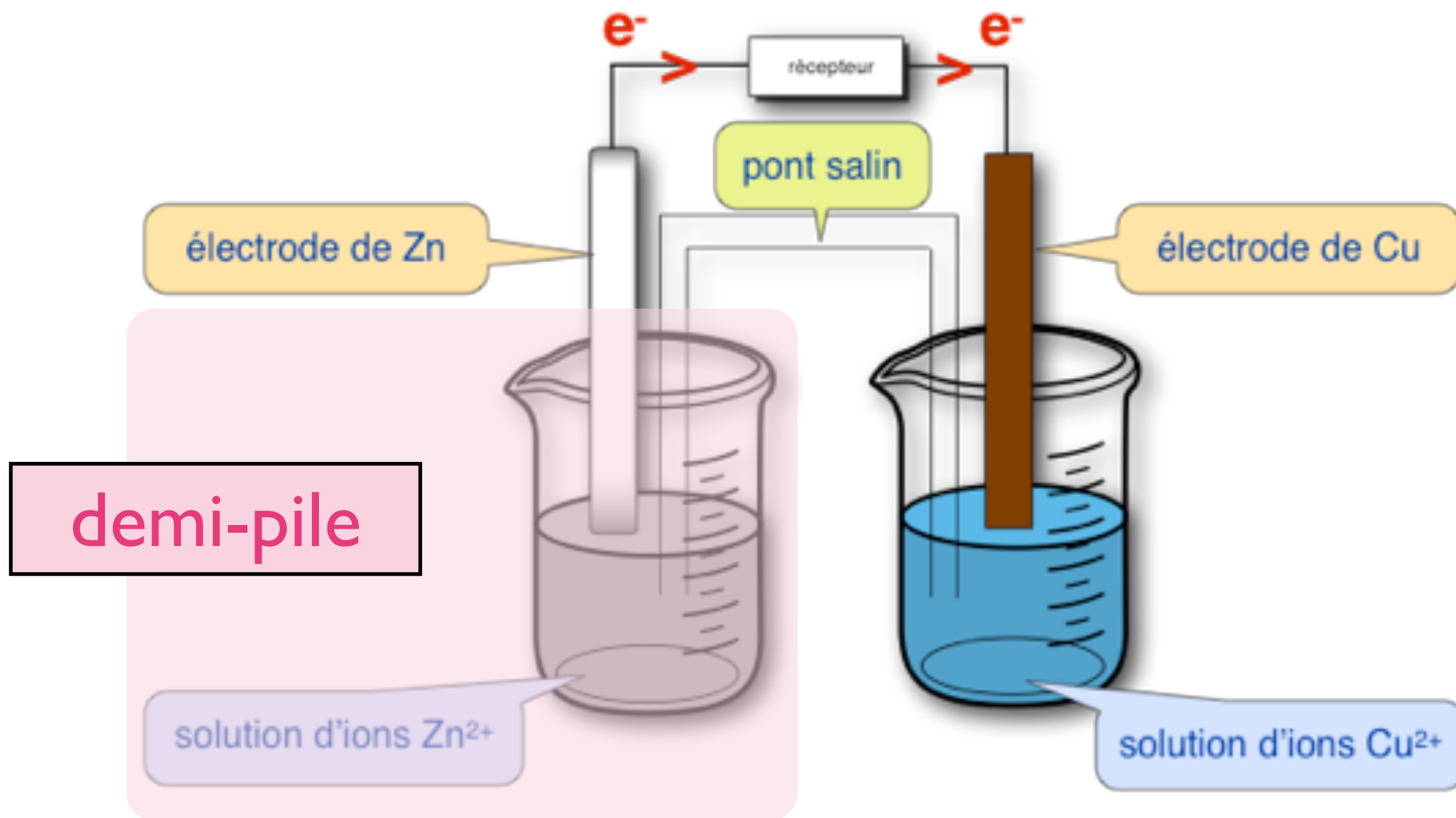
anion \ominus

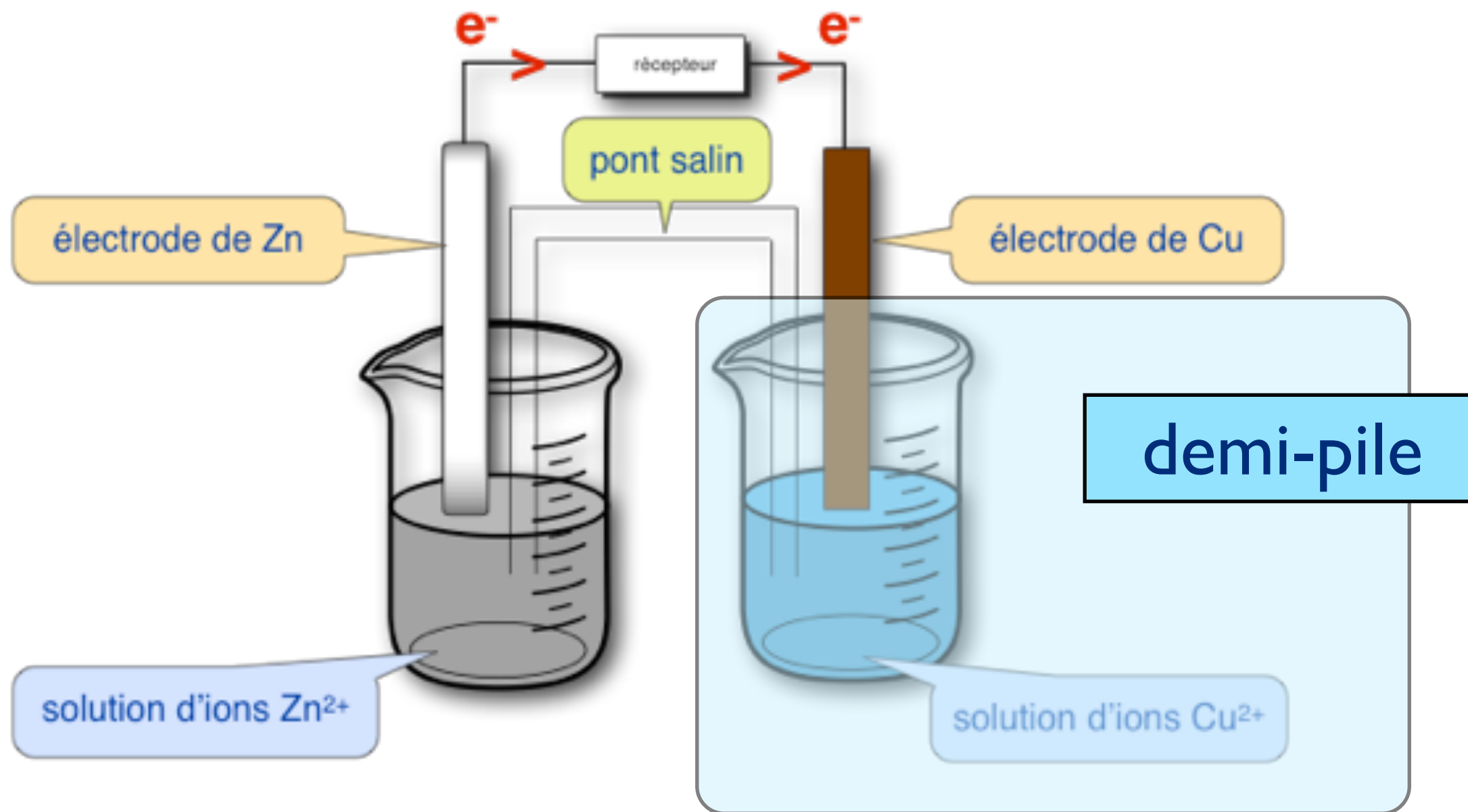
cation \oplus

les électrons circulent dans le
conducteur électronique (les fils)

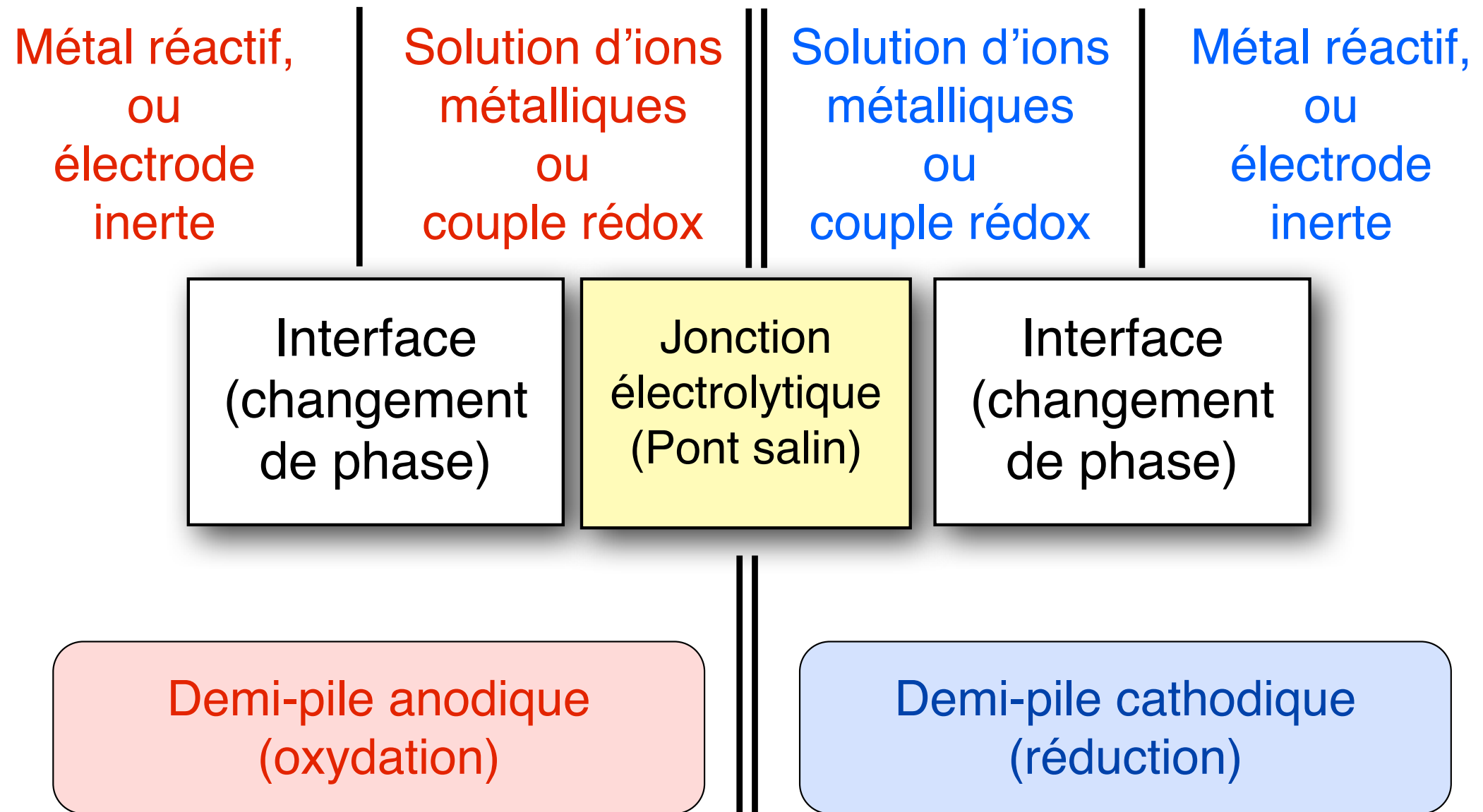
les ions circulent dans la solution
et dans le pont salin







Mouvement des électrons dans le circuit externe



L'électrode à laquelle a lieu une **réduction** est la **cathode**. C'est le pôle «+» de la pile, de potentiel électrique le **plus élevé**.

L'électrode à laquelle a lieu une **oxydation** est l'**anode**. C'est le pôle «-» de la pile, de potentiel électrique le **plus faible**.

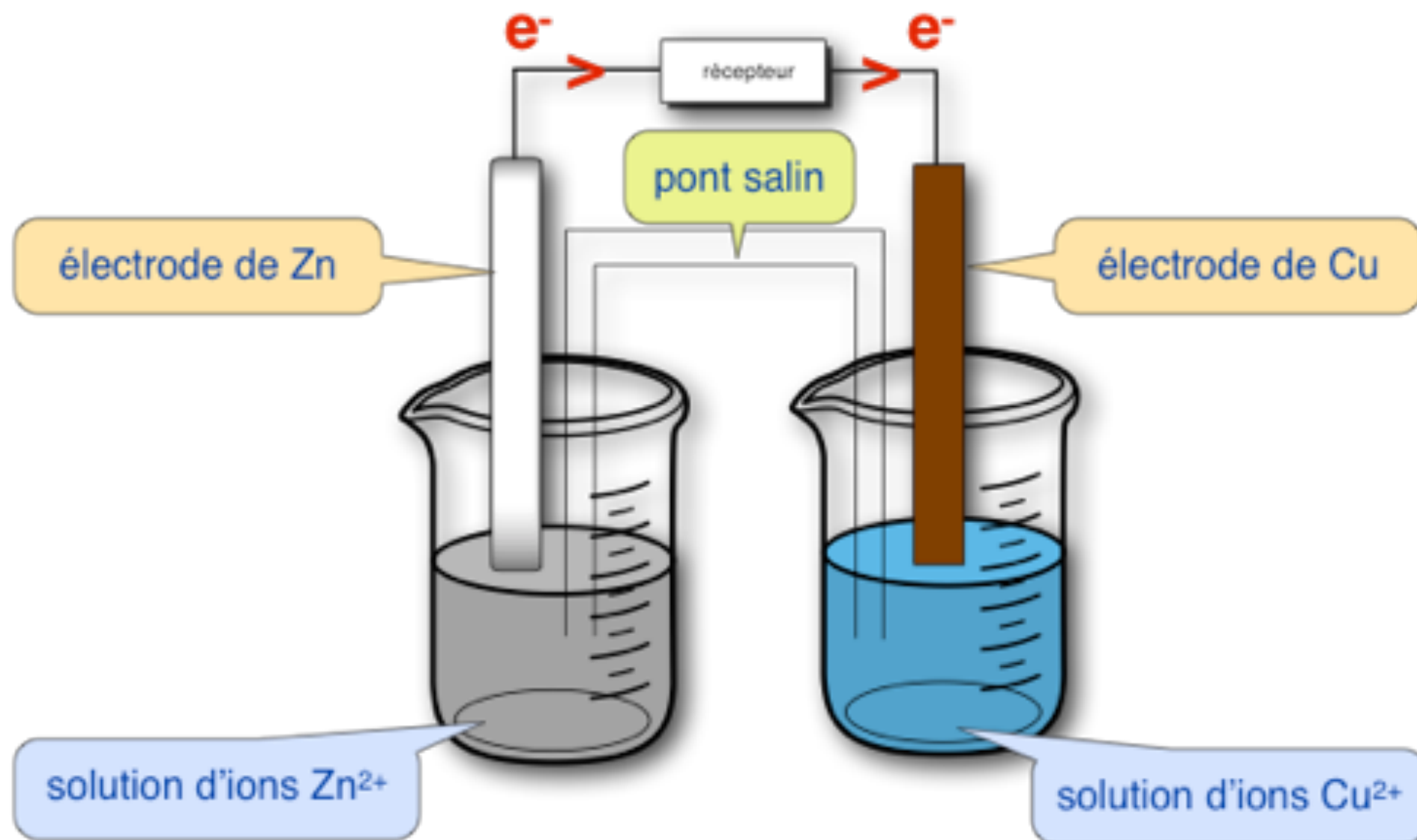
Rem :

Cathode : « *kata* » : descendre

Anode : « *ana* » : monter

- **Cations** : « ions qui descendent » : ions qui se dirigent vers la cathode
- **Anions** : « ions qui montent » : ions qui se dirigent vers l'anode

Le rôle du pont salin est de permettre le passage du courant grâce aux ions qu'il contient, et il permet d'avoir deux solutions électriquement neutres, et équipotentielles.

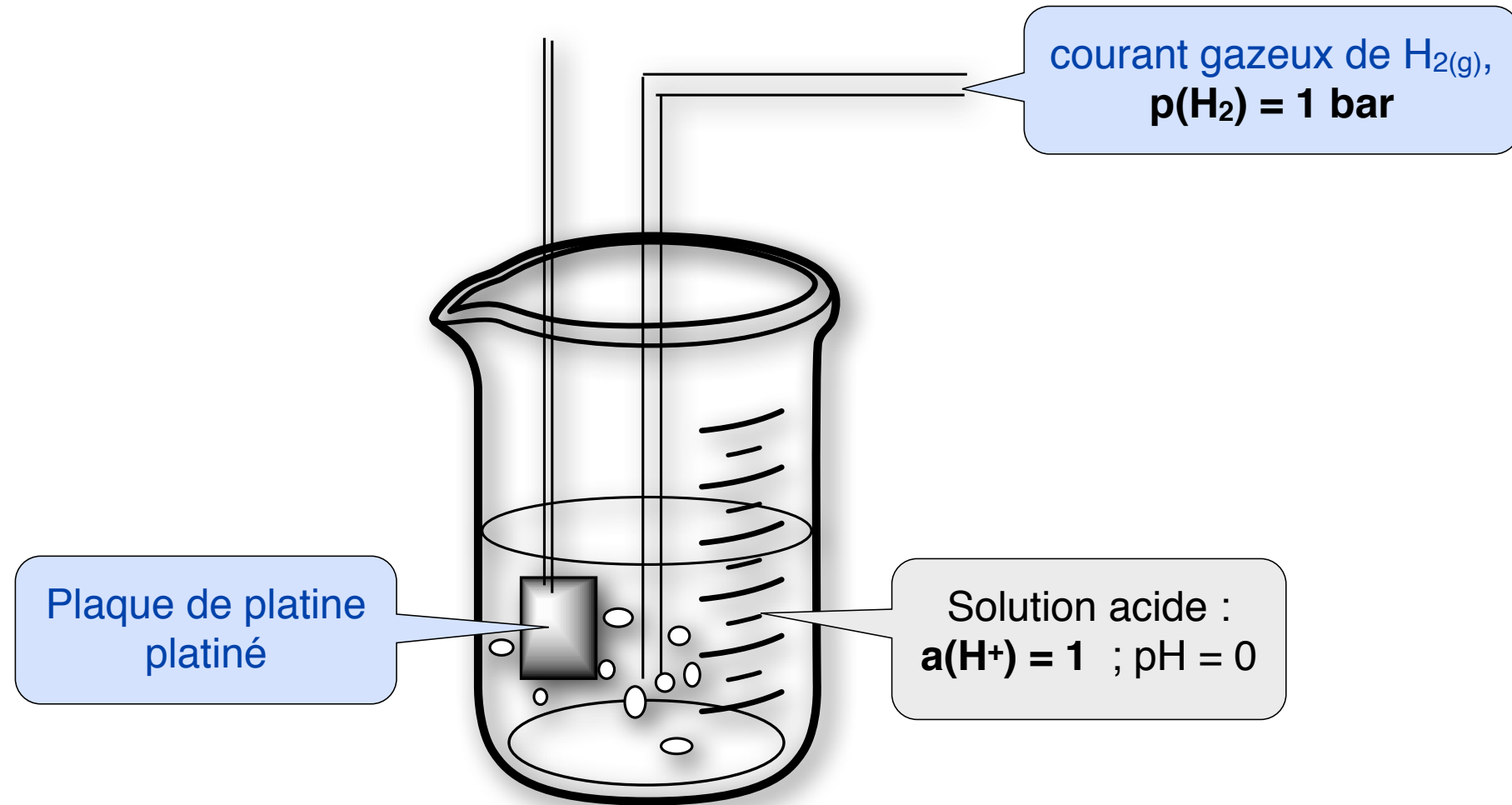


2. Potentiel d'oxydoréduction, ou potentiel d'électrode

2.1. L'électrode standard à hydrogène (E.S.H)

Représentation schématique de l'électrode standard à hydrogène, notée **E.S.H**

Couple :



c'est l'électrode de référence, mais elle n'est pas réalisable expérimentalement

2.2. Calcul du potentiel d'électrode : relation de Nernst

Prix Nobel en 1920

Hermann Walther Nernst

*En reconnaissance de ses travaux en
thermochimie.*

(Briessen, 1864 – Bad Muskau, 1941)

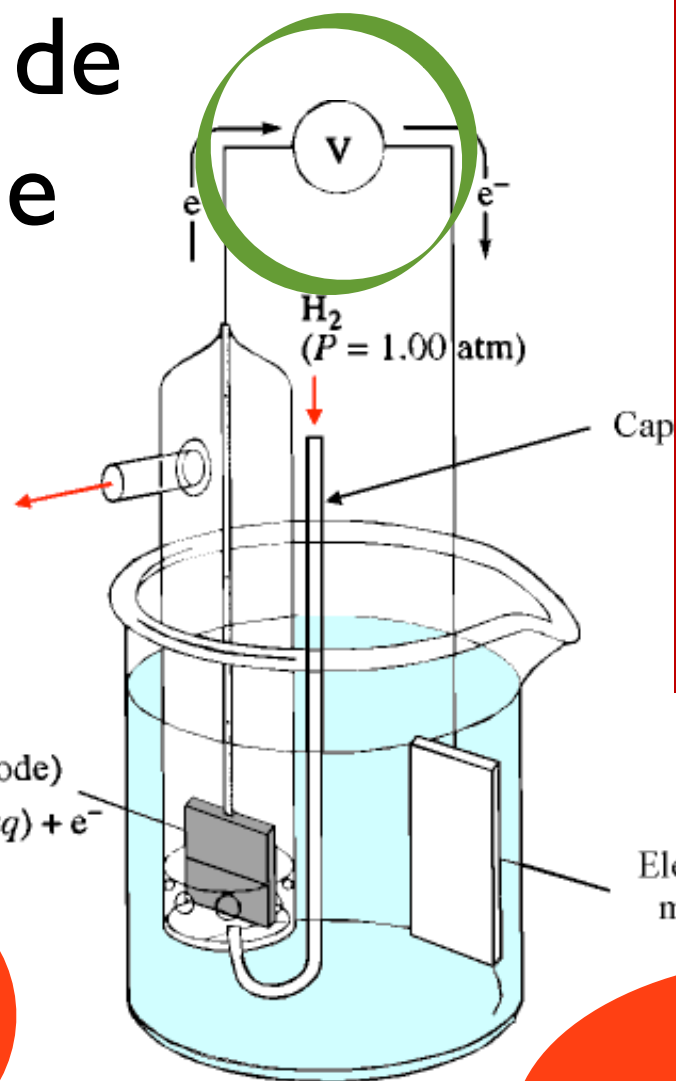


The Nobel Prize in Chemistry 1920

"in recognition of his work in thermochemistry"



fém e de
la pile



ESH

le couple

Définition

Potentiel d'électrode

■ Le **potentiel d'électrode** ou **potentiel d'oxydoréduction** d'un couple Ox/Red est égal à la f.é.m de la pile constituée :

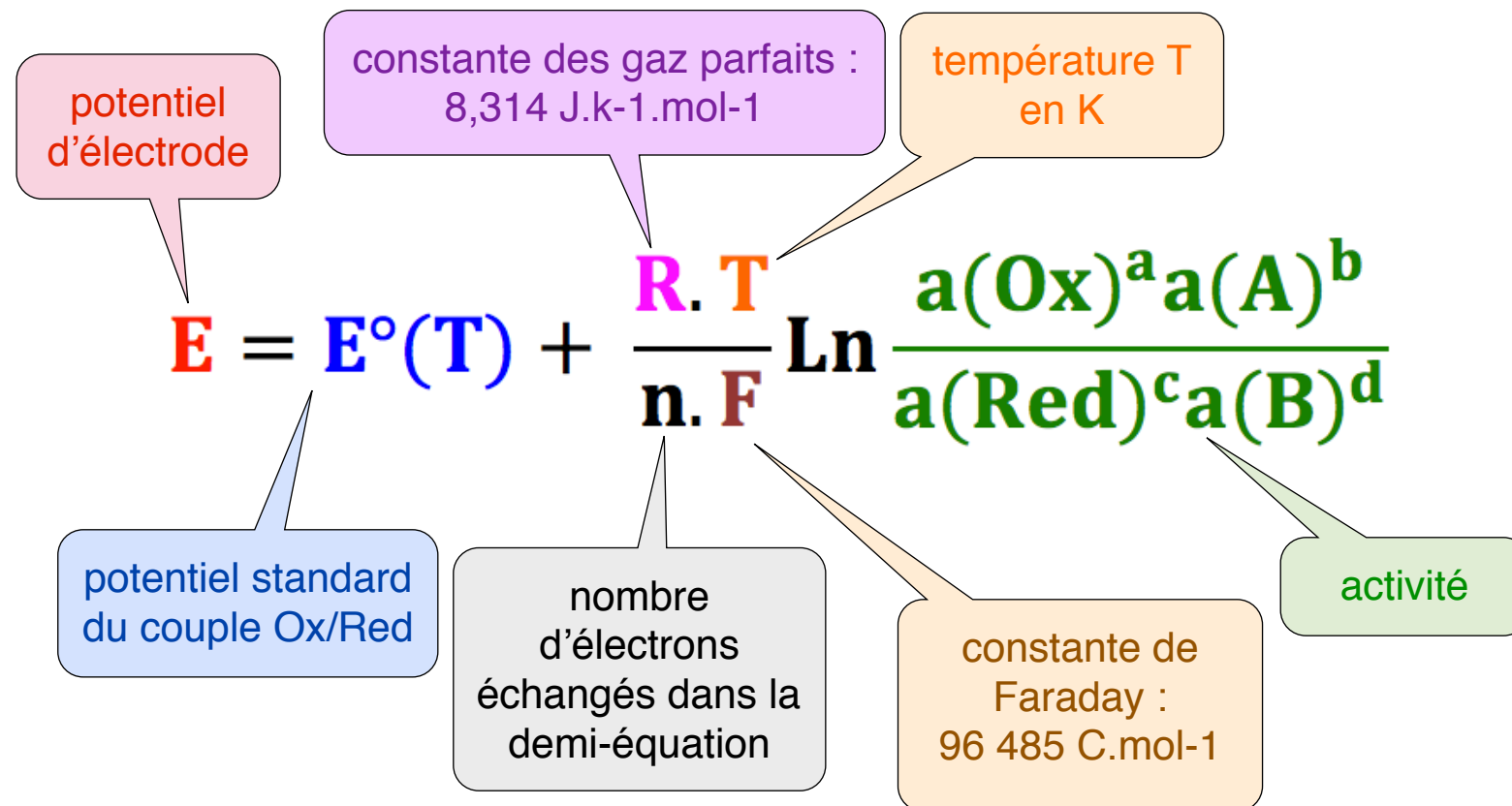
■ *à droite* : de la demi-pile mettant en jeu l'électrode et le couple Ox/Red

■ *à gauche* : de la demi-pile mettant en jeu l'électrode de référence, qui est l'**é**lectrode **s**tandard à **h**ydrogène (notée E.S.H).

Le potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydo-réduction d'un couple Ox/Red est égal à la force électromotrice (fém) de la pile constituée :

- à gauche : de l'Electrode Standard à Hydrogène
- - droite : de l'électrode et du couple Ox/Red étudiés.

Ce potentiel standard s'exprime en Volt.



les électrons circulent dans le conducteur électronique

les électrons circulent dans le conducteur électronique

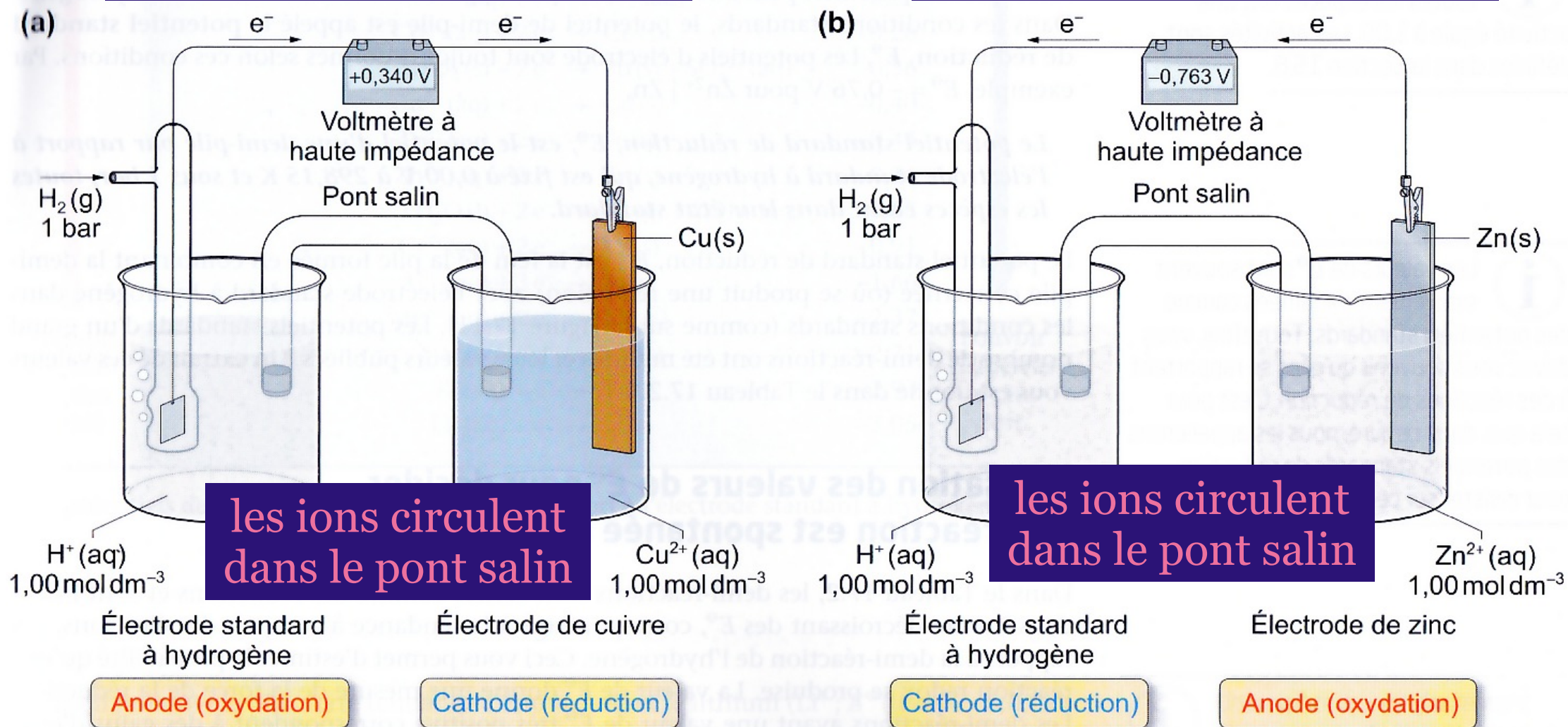


Figure 17.11 Mesure des potentiels d'électrode par rapport à l'électrode standard à hydrogène. Pour (a), l'électrode standard à hydrogène est l'anode, de telle sorte que Cu^{2+} est réduit. Pour (b), l'électrode standard à hydrogène est la cathode, et Zn est oxydé. Les flèches indiquent le sens suivant lequel les électrons se déplacent dans le circuit extérieur mais, si la résistance du voltmètre est très importante, les électrons ne circulent pratiquement pas.

potentiel
d'électrode

constante des gaz parfaits :
8,314 J.k-1.mol-1

température T
en K

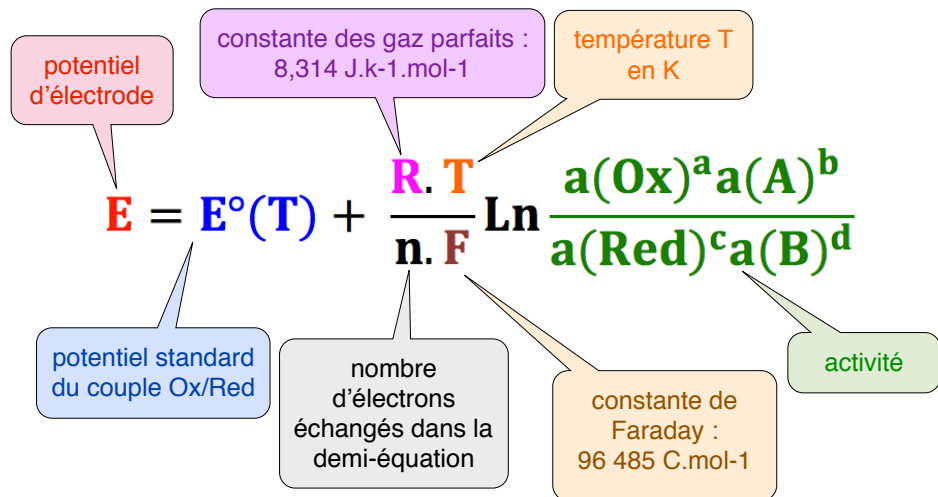
$$E = E^\circ(T) + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a(\text{Ox})^a a(\text{A})^b}{a(\text{Red})^c a(\text{B})^d}$$

potentiel standard
du couple Ox/Red

nombre
d'électrons
échangés dans la
demi-équation

constante de
Faraday :
96 485 C.mol-1

activité




Nous ferons la transformation mathématique suivante :


$$\frac{RT}{F} \text{Ln}(x) = \frac{RT \text{Ln}10}{F \text{Ln}10} \frac{\text{Ln}(x)}{\text{Ln}10} = \frac{RT \text{Ln}10}{F} \text{Log}(x)$$


Et alors, à 298 K (et en prenant $F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$) :

$$\frac{RT \text{Ln}10}{F} \text{Log}(x) = \mathbf{0,06} \text{Log}(x) \text{ exprimé en } V$$

2.3. Exemples d'expressions du potentiel d'électrode

 Couple $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$:

 Couple $\text{MnO}_4^{-}_{(\text{aq})} / \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$:

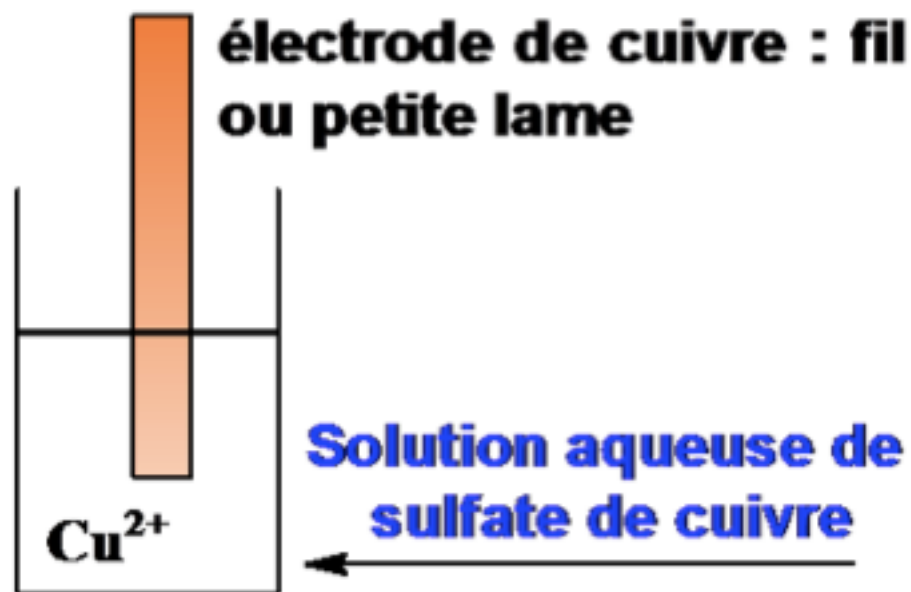
 Couple $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}$:

 Couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})} / \text{Hg}_{(\text{l})}$:

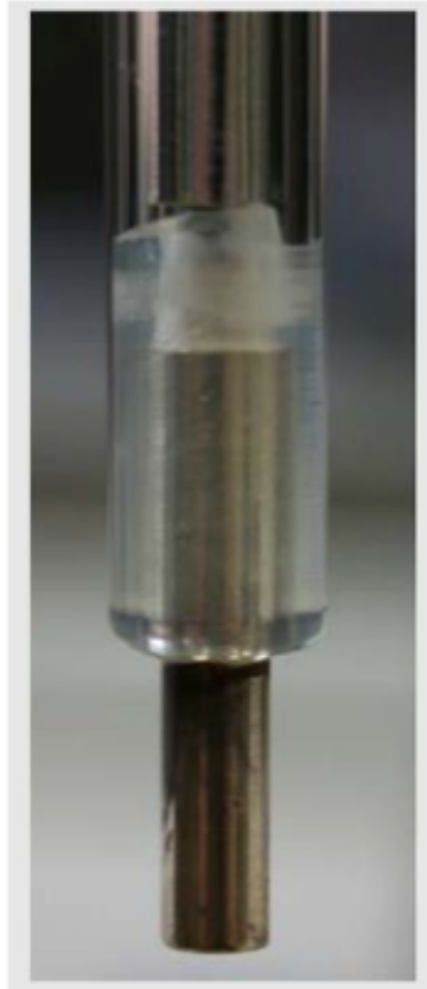
3.1. Electrode de première espèce

➤ elle est constituée d'un métal qui plonge dans une solution contenant un de ses ions.

Ex : Une lame de cuivre qui plonge dans une solution de cuivre(II) :



$$E_{\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}} + \frac{0,06}{2} \text{Log}[\text{Cu}^{2+}]$$



On les appelle aussi "électrodes indicatrices" car elles permettent d'accéder à la concentration en ions M^{n+} dans la solution en contact avec le métal M.

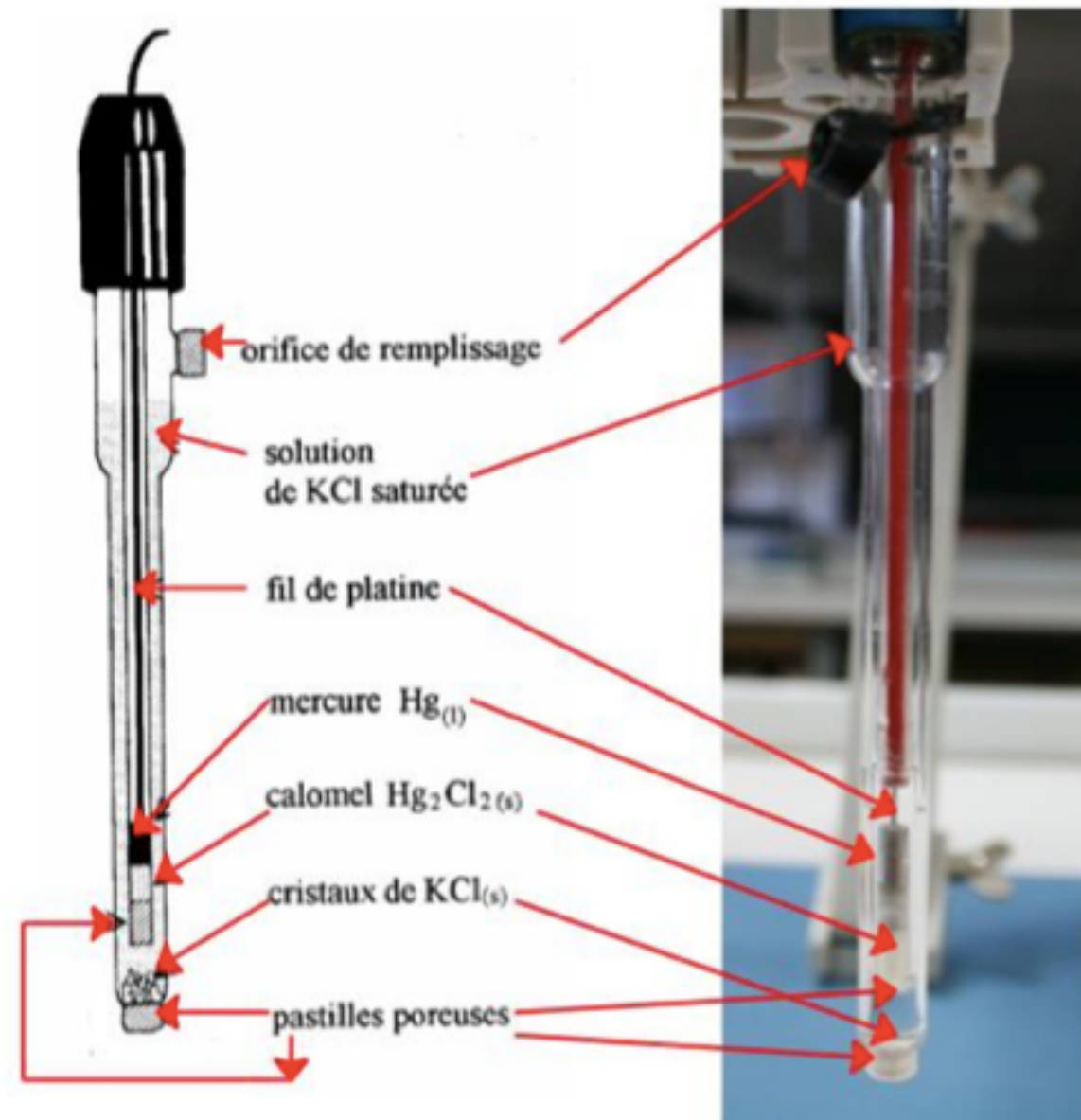
Autres exemples :

■ Electrode d'argent indicatrice de la concentration en ions Ag^+ de la solution **photo ci-contre**

■ Electrode de zinc indicatrice de la concentration en ions Zn^{2+} de la solution.

3.2. Electrode de seconde espèce : l'électrode au calomel saturée par exemple

■ C'est une électrode constituée d'un métal (Hg par exemple) recouvert d'un sel peu soluble de l'un de ses ions ($Hg_2Cl_{2(s)}$ calomel) au contact d'une solution à anion commun (*chlorure* de potassium par exemple).

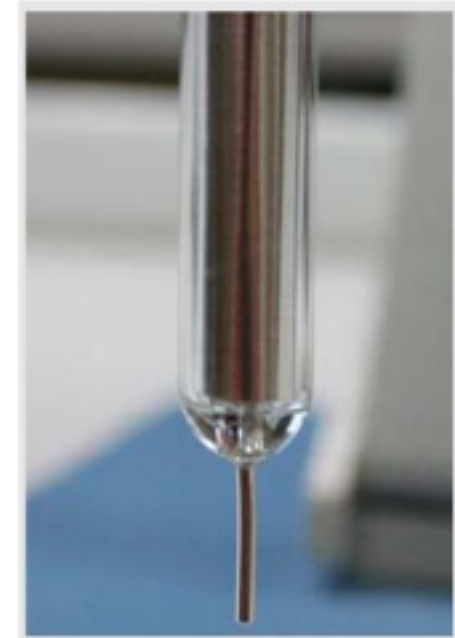
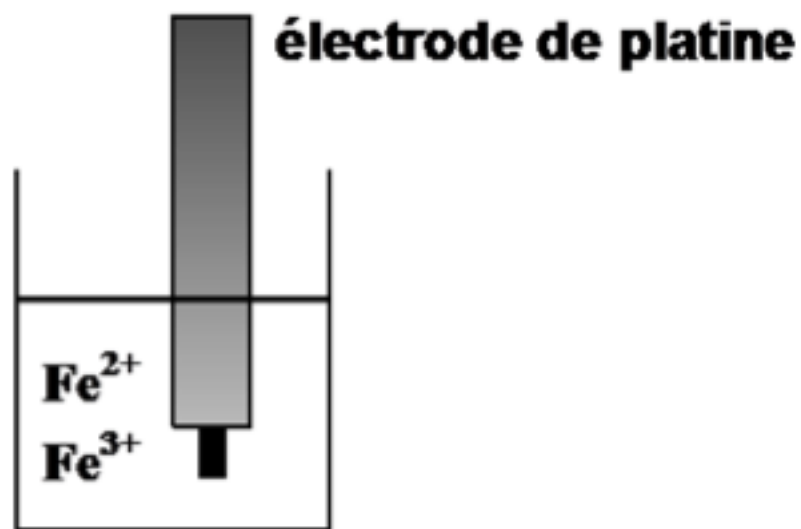


Nom de l'électrode	Demi-équation associée	Potentiel $E_{\text{Réf}}$
Electrode au calomel saturée, ECS	$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}_{(l)} + 2 \text{Cl}^-$	0,246 V à 25°C
Electrode au chlorure d'argent	$\text{AgCl}_{(s)} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}^-$	0,197 V à 25°C
Electrode au sulfate mercureux	$\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}_{(l)} + 2 \text{SO}_4^{2-}$	0,682 V à 25°C

➡ Ces trois électrodes sont des *électrodes de référence secondaires* que l'on utilise au laboratoire.

3.3. Electrode de troisième espèce

■ C'est une électrode constituée d'un métal inattaquable (le plus souvent c'est un fil de platine) qui plonge dans une solution contenant les formes oxydée et réduite d'un couple rédox (par exemple les ions Fe^{2+} et Fe^{3+}) :



➡ Il faut penser à cette électrode dès que l'on effectue un dosage des ions Fer(II) particulier.



PILES ET ACCUMULATEURS

utilisation :

- **au laboratoire**
- **dans la vie quotidienne**



PILES ET ACCUMULATEURS



IV Utilisation des piles

1. Prévision des réactions

Lorsque l'on connaît la polarité d'une pile, il est possible d'écrire la réaction de fonctionnement de cette pile, en combinant les deux demi-équations électroniques mises en jeu à chacune des électrodes :

Au pôle « - » de la pile, a lieu une oxydation, c'est l'anode

Au pôle « + » de la pile, a lieu une réduction, c'est la cathode

Appelons E_1 le potentiel de Nernst de la demi-pile (1)

Appelons E_2 le potentiel de Nernst de la demi-pile (2)

Si $E_1 > E_2$:

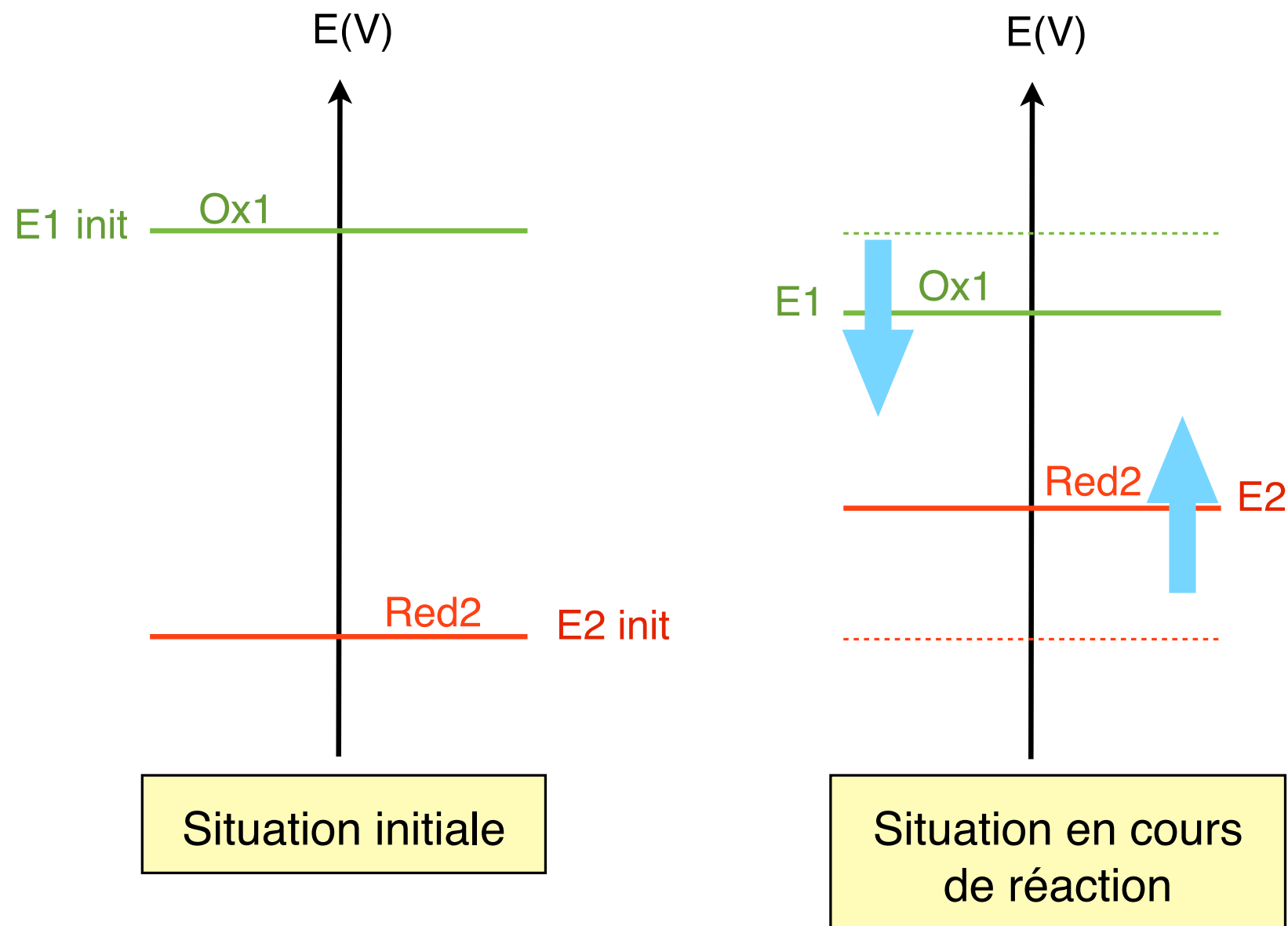
la demi-pile (1) est la cathode et il s'y déroule une réduction : $\alpha \text{Ox}_1 + n_1 e^- = \alpha' \text{Red}_1$

la demi-pile (2) est l'anode et il s'y déroule une oxydation : $\beta' \text{Red}_2 = \beta \text{Ox}_2 + n_2 e^-$

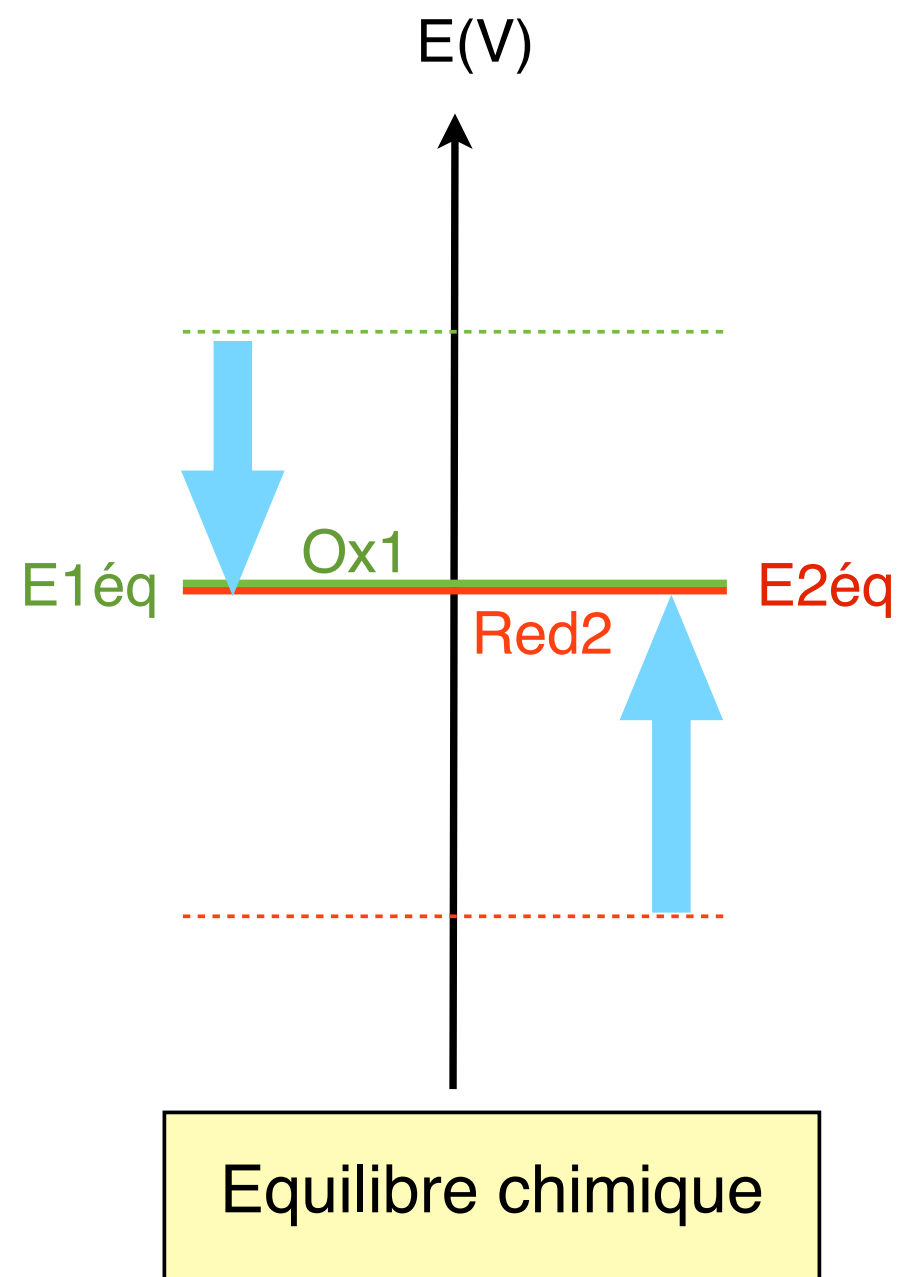
la réaction spontanée est la suivante : $\alpha n_2 \text{Ox}_1 + \beta' n_1 \text{Red}_2 = \alpha' n_2 \text{Red}_1 + \beta n_1 \text{Ox}_2$

Evidemment, si la polarisation initiale est l'opposée, $E_1 < E_2$, les conclusions sont opposées des précédentes.

La réaction spontanée observée est la réaction de l'oxydant du couple de plus grand potentiel d'électrode sur le réducteur du couple qui a le plus petit potentiel d'électrode. Lorsque l'équilibre chimique est atteint, il y a égalité des potentiels des deux couples.



La réaction spontanée observée est la réaction de l'oxydant du couple de plus grand potentiel d'électrode sur le réducteur du couple qui a le plus petit potentiel d'électrode. Lorsque l'équilibre chimique est atteint, il y a égalité des potentiels des deux couples.



2. Laissons la pile débiter...

Que se passe-t-il lorsque la pile débite ?

Les électrons circulent dans le conducteur extérieur du pôle « - » vers le pôle « + » ; donc de l'anode vers la cathode.

Ainsi le potentiel de l'anode diminue, et celui de la cathode augmente :

La fém e de la pile diminue, et elle débite jusqu'à ce que potentiels finaux $E_{1,f}$ et $E_{2,f}$ soient égaux donc jusqu'à s'annuler : $e = 0$, si aucun réactif des demi-piles n'est limitant.

A l'équilibre (chimique), la force électro-motrice de la pile est nulle et il y a égalité des potentiels d'électrode des deux couples Ox/Red.

3. Capacité d'une pile

Souvent exprimée en Ah (ampère-heure), la capacité d'une pile est la quantité maximale d'électricité qu'elle peut fournir lors de sa décharge.

La capacité est une quantité d'électricité : elle s'exprime donc en Coulomb, mais on utilise souvent l'ampère-heure.

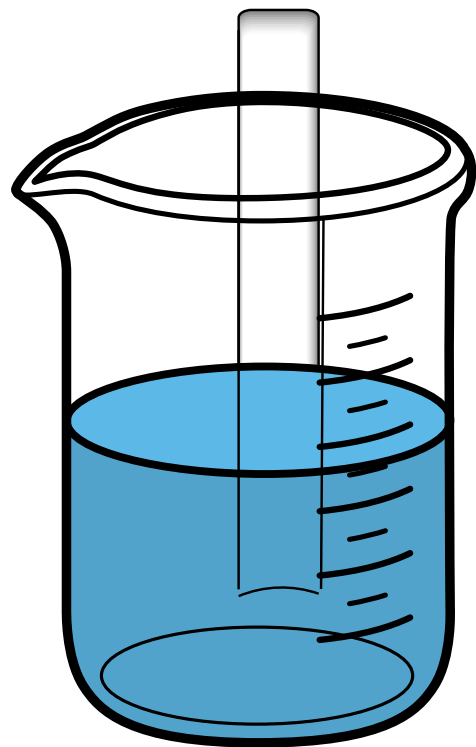
Le lien entre les deux grandeurs est : $1 \text{ Ah} = 3\,600 \text{ C}$

autonomie		Exemple : voici ce que l'on peut lire sur le site d'un vendeur de téléphone portable. Charge transférée lorsque la batterie est totalement déchargée ?
autonomie en veille	635 h	
autonomie en communication	10 h	
type de batterie	Li-Ion	
capacité de la batterie	2370 mAh	

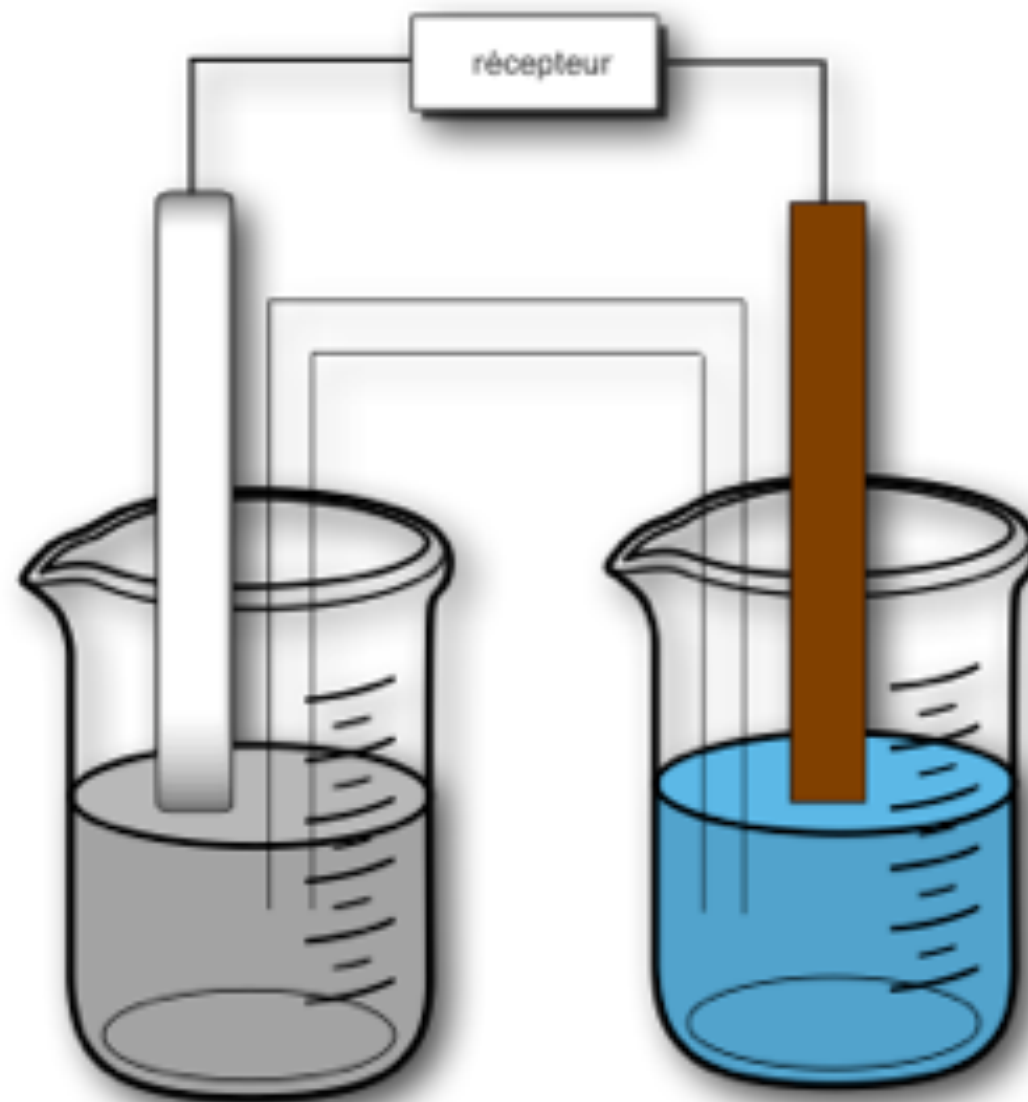


**masse de lithium nécessaire ?
($M(\text{Li})=6,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)**

III L'échange direct d'électrons en solution aqueuse



échange direct



échange indirect

1. Calcul de la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

1.1. En utilisant l'unicité du potentiel d'électrode à l'équilibre

On utilisera le résultat précédent :

A l'équilibre, les potentiels d'électrode des deux couples mis en jeu dans la pile sont égaux :
à l'équilibre chimique, il y a unicité des potentiels d'électrode des couples rédox présents.

Cela permet de calculer **la constante d'équilibre K°** de la réaction d'oxydo-réduction.

Exemple 1 :

Oxydation des ions Fe^{2+} par les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Couples en jeu :

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ $E^\circ_1 = 1,33 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$; $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ $E^\circ_2 = 0,77 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$

Exemple 2 :

Oxydation du zinc par les ions H^+ :

$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}_{(s)}$ $E^\circ_1 = -0,76 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$; $\text{H}^+ / \text{H}_{2(g)}$ $E^\circ_2 = 0,00 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$

1.2. En manipulant une grandeur associée à chaque demi-équation électronique

Exemple 1 :

Oxydation des ions Fe^{2+} par les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Couples en jeu :

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ $E^\circ_1 = 1,33 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$; $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ $E^\circ_2 = 0,77 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$

Exemple 2 :

Oxydation du zinc par les ions H^+ :

$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}_{(s)}$ $E^\circ_1 = -0,76 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$; $\text{H}^+ / \text{H}_{2(g)}$ $E^\circ_2 = 0,00 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$

1.2. Classement des différents couples

Comme nous l'avons vu dans les particules, les **accepteurs** sont à gauche

pour les autres échanges de

Demi-réaction de réduction	E°/V
$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+2,87
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1,98
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1,77
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	+1,69
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1,52
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Au(s)$	+1,50
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+1,33
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1,23
$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+1,08
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$	+0,96
$OCl^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow Cl^-(aq) + 2OH^-(aq)$	+0,89
$Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Hg(l)$	+0,86
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0,80
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l)$	+0,79
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,77
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	+0,54
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$	+0,40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$	+0,27
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,22
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0,15
$AgBr(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Br^-(aq)$	+0,07
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0,00
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-0,14
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0,25
$V^{3+}(aq) + e^- \rightarrow V^{2+}(aq)$	-0,26
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Co(s)$	-0,28
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0,36
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	-0,40
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0,44
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0,76
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0,83
$Cr^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cr(s)$	-0,91
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-1,66
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-2,37
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2,71
$K^+(aq) + e^- \rightarrow K(s)$	-2,93
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3,05

Pouvoir oxydant le plus fort



Pouvoir oxydant le plus faible

Pouvoir réducteur le plus faible



Pouvoir réducteur le plus fort

1.2. Classement des différents couples

	Demi-réaction de réduction	E°/V	
Pouvoir oxydant le plus fort	$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2,87	Pouvoir réducteur le plus faible
	$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+1,98	
	$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1,77	
	$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	+1,69	
	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1,52	
	$Au^+(aq) + e^- \rightarrow Au(s)$	+1,50	
	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1,36	
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+1,33	
	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1,23	
	$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+1,08	
$NO_3^-(aq) + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$	+0,96		
$OCl^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow Cl^-(aq) + 2OH^-(aq)$	+0,89		
$Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Hg(l)$	+0,86		
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0,80		
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l)$	+0,79		
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,77		
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	+0,54		
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$	+0,40		
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34		
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$	+0,27		
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,22		
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0,15		
$AgBr(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Br^-(aq)$	+0,07		
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0,00		
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-0,14		
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0,25		
$V^{3+}(aq) + e^- \rightarrow V^{2+}(aq)$	-0,26		

1.2. Classement des différents couples

$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0,80
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0,79
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0,77
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0,54
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0,40
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,34
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0,27
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0,22
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0,15
$\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-(\text{aq})$	+0,07
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,00
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0,14
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,25
$\text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}(\text{aq})$	-0,26
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0,28
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0,36
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0,40
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,44
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,76
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0,83
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0,91
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1,66
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2,37
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2,71
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2,93
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3,05

Pouvoir oxydant le plus faible

Pouvoir réducteur le plus fort

Classification Périodique des éléments

très réducteurs

très oxydants

1 IA	2 IIA											13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1 H													6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 Li	4 Be											5 B	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
11 Na	12 Mg	3 IIIV	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8	9 VII	10	11 IB	12 IIB	13 Al					
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
		6 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	6
		7 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	7

Utilisation des piles

de « la Jamais Contente ...



première voiture électrique à franchir la barre des 100 km/h
(2 moteurs arrière - plus de 500 kg d'accumulateurs au plomb)



...à Zoé »



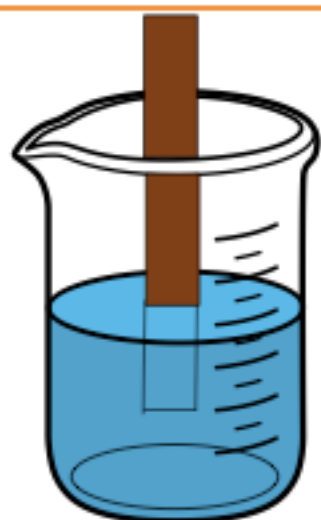
V Titrages en oxydo-réduction

1. Les différents types d'électrodes rencontrées en salle de travaux pratiques

1.1. Electrode de première espèce

elle est constituée d'un métal qui plonge dans une solution contenant un de ses ions.

+

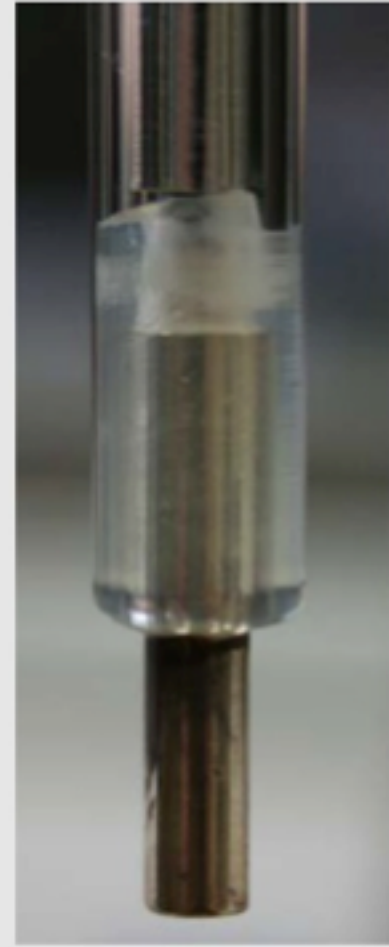


Lame de cuivre dans une solution d'ions Cuivre

Ex :

Une lame de cuivre qui plonge dans une solution de cuivre(II)

□

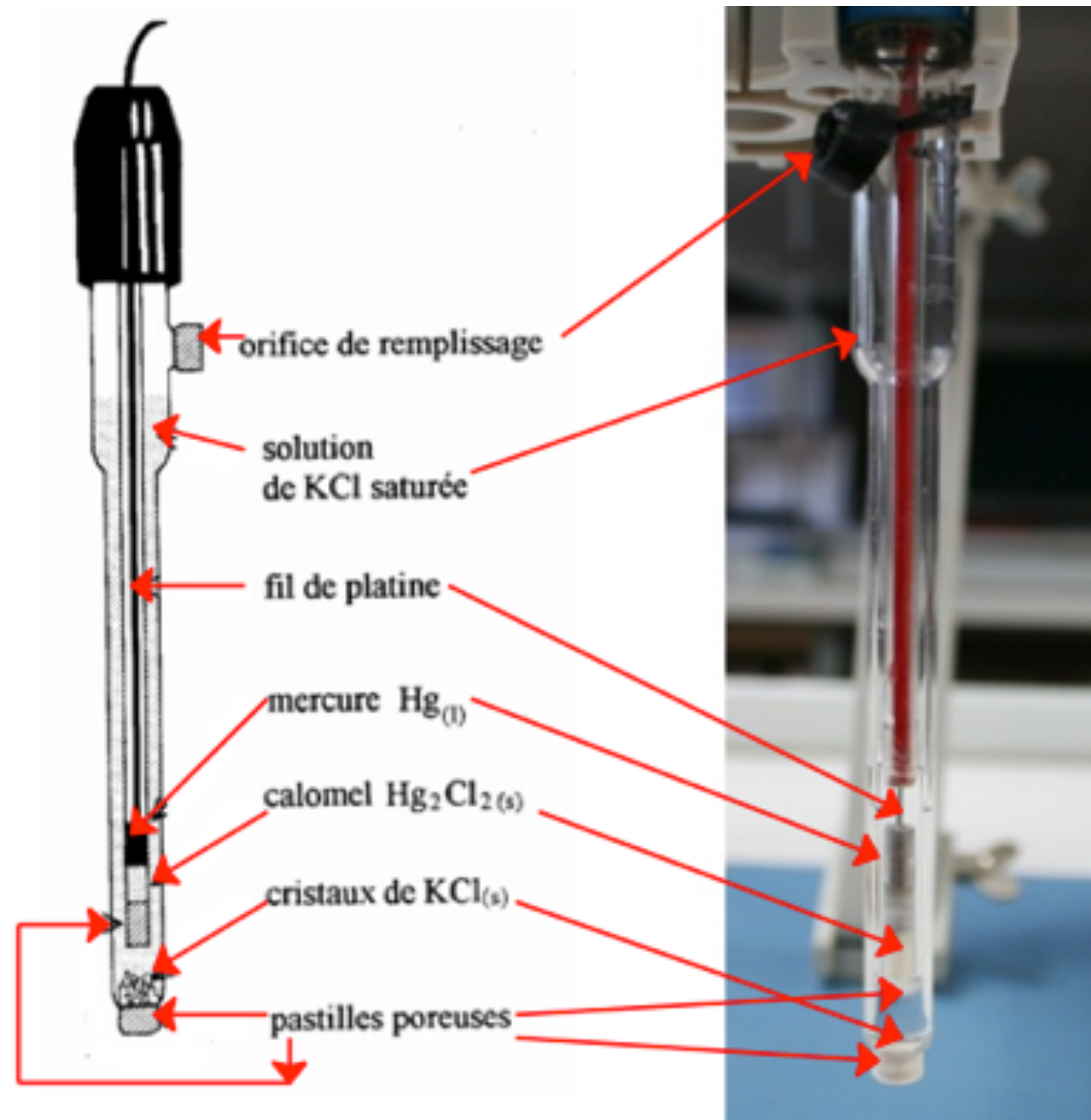


On les appelle aussi "électrodes indicatrices" car elles permettent d'accéder à la concentration en ions M^{n+} dans la solution en contact avec le métal M.

Autres exemples :

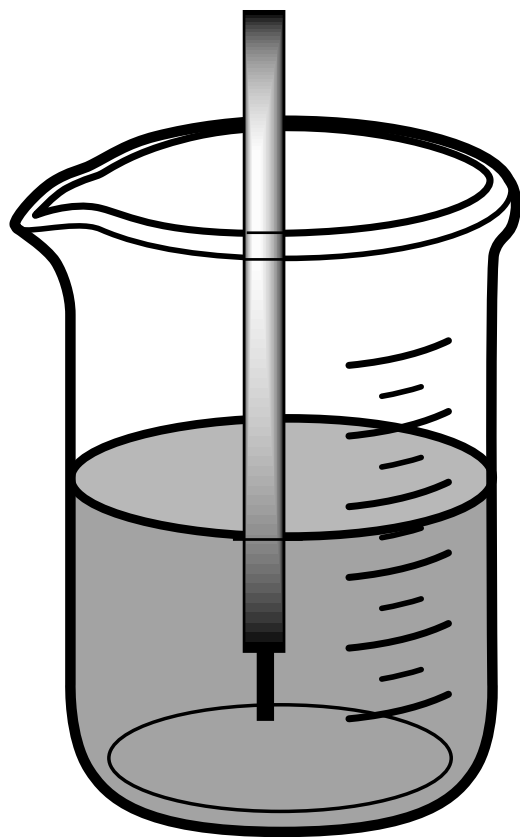
- Electrode d'argent indicatrice de la concentration en ions Ag^+ de la solution photo ci-contre
- Electrode de zinc indicatrice de la concentration en ions Zn^{2+} de la solution.

C'est une électrode constituée d'un métal (*Hg* par exemple) recouvert d'un sel peu soluble de l'un de ses ions ($\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$ calomel) au contact d'une solution à anion commun (*chlorure* de potassium par exemple).

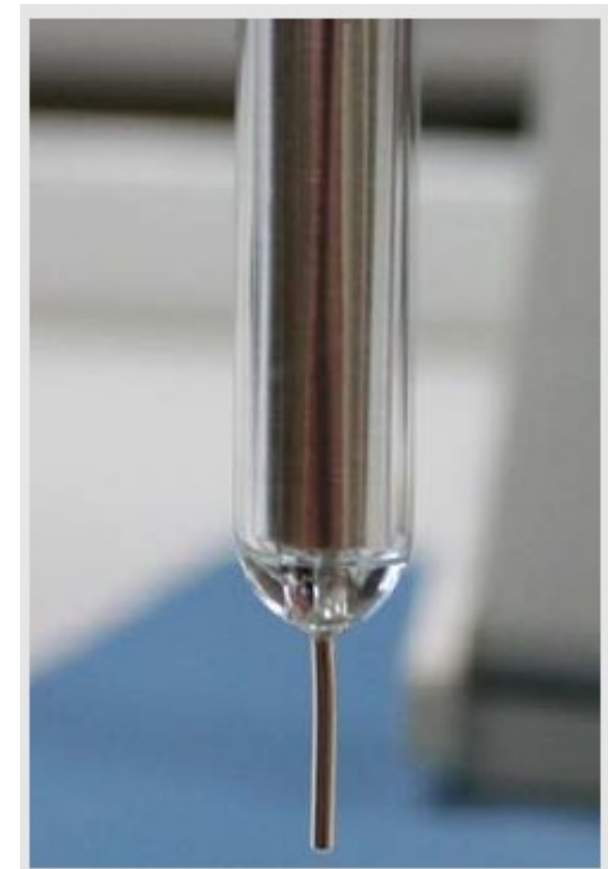


Nom de l'électrode	Demi-équation associée	Potentiel $E_{\text{Réf}}$
Electrode au calomel saturée, ECS	$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}_{(l)} + 2 \text{Cl}^-$	0,246 V à 25°C
Electrode au chlorure d'argent	$\text{AgCl}_{(s)} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}^-$	0,197 V à 25°C
Electrode au sulfate mercureux	$\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}_{(l)} + 2 \text{SO}_4^{2-}$	0,682 V à 25°C

C'est une électrode constituée d'un métal inattaquable (le plus souvent c'est un fil de platine) qui plonge dans une solution contenant les formes oxydée et réduite d'un couple rédox (par exemple les ions Fe^{3+} et Fe^{2+}).



électrode de platine dans une solution contenant des ions $\text{Fe}(\text{II})$ et $\text{Fe}(\text{III})$





La suite en salle de Travaux Pratiques

