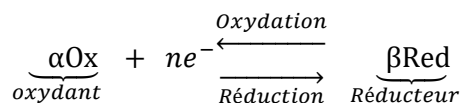


AQ3 L'OXYDOREDUCTION

I. Concept oxydant - réducteur

I.1. Echanges électroniques.

Toute réaction d'oxydoréduction peut se décomposer en deux demi-équations électroniques :



On définit ainsi un couple **redox** : **Ox/Red**

D'où par définition

Oxydation = perte d'électrons

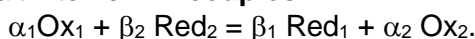
Réduction = gain d'électrons

⇒ Un **oxydant** capte des électrons et est **réduit**.

⇒ Un **réducteur** cède des électrons et est **oxydé**.

L'électron n'existe pas libre en solution aqueuse, il ne peut être qu'échangé. Les demi-réactions n'ont aucune réalité chimique.

Toute réaction d'oxydoréduction fait intervenir **2 couples** :



Les coefficients (α_1 , β_1) et (α_2 , β_2) sont choisis de sorte que le nombre d'électrons échangés soit le même pour les deux couples.

I.2. Normalité

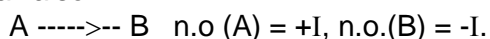
- ♦ Une solution est dite normale oxydante si un litre de solution peut capter 1 mole de e^- .
- ♦ Une solution est dite normale réductrice si un litre de solution peut céder 1 mole de e^- .

II. Le nombre d'oxydation.

II.1. Conventions.

Le nombre d'oxydation fixe à l'aide de règles simples l'état d'oxydation d'un élément. Cette notation est avant tout un outil conventionnel, il ne s'agit en aucun cas de la charge réelle de l'élément.

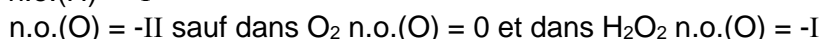
- ♦ Il est noté en chiffre romain.
- ♦ Ion simple : Le n.o. est le nombre algébrique de charge de l'ion.
- ♦ Molécule : Le n.o. traduit la déformation limite des liaisons, le fait qu'un élément attire plus à lui les électrons de la liaison.



De plus la molécule étant électriquement neutre on a $\sum_{\text{atomes}} n.o. = 0$

En général: $n.o.(H) = +I$ sauf dans H_2 $n.o.(H) = 0$ et les hydrures (alcalins ou alcalino-terreux)

exemple : LiH $n.o.(H) = -I$



- ♦ Ion complexe: $\sum n.o. =$ charge globale de l'ion.

Exemples : Le nombre d'oxydation de l'azote

N_2	0	NO_3^-	+V
NO	+II	HNO_2	+III
NH_3	-III		

II.2. Nombres d'oxydation extrêmes et classification périodique

Cas des éléments les plus à gauche :

Les ions issus des colonnes 1, 2 et 13 présentent des nombres d'oxydation positifs respectivement +I (exemples l'hydrogène le Lithium), +II (exemple le calcium) et +III (exemple l'aluminium).

Ils cherchent à prendre la structure du gaz rare qui les précède.

Cas des éléments les plus à droite :

Les ions issus des colonnes 16 et 17 présentent des nombres d'oxydation négatifs, respectivement -II (exemple l'oxygène) et -I (exemples les halogènes).

Ils cherchent à prendre la structure du gaz rare qui les suit.

Cas des éléments au centre, autres que les éléments de transition :

Comportement plus varié avec des états d'oxydation variés.

Exemple : l'azote dans la colonne 15 (voir plus haut)

Cas des éléments de transition :

Ils donnent en général des ions positifs avec divers nombres d'oxydation.

Exemple Fe^{2+} : +II et Fe^{3+} : +III.

II.3. Nombre d'oxydation et couple rédox.

Une oxydation correspond à une perte d'électrons \Rightarrow augmentation du n.o.

Une réduction correspond à un gain d'électrons \Rightarrow diminution du n.o.

Ox/Red pour un élément donné $\frac{\text{Le n.o. le+grand}}{\text{Le n.o. le+petit}}$

Exemple : Dans le couple NO et HNO_2 l'oxydant est HNO_2 le réducteur NO

Exemples à connaître

Ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ intervenant dans le couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Ion permanganate MnO_4^- intervenant dans le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

Ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ intervenant dans le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

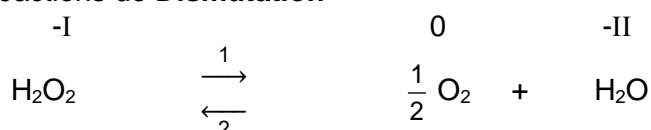
Ion hypochlorite ClO^- intervenant dans le couple ClO^-/Cl_2

Peroxyde d'hydrogène H_2O_2 intervenant dans les couples $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

II.4. Dismutation, amphotérisation.

Il existe des réactions dans lesquelles un élément est à la fois oxydé et réduit.

Ce sont des réactions de **Dismutation**



Remarques : ♦ Dans le sens 2 on a une **amphotérisation** ou **médiamutation**.

♦ H_2O_2 est un **ampholyte**.

II.5. Application à l'écriture des réactions.

En calculant l'évolution du nombre d'oxydation de l'élément intervenant dans chacun des couples mis en jeu, on connaît rapidement le nombre d'électrons échangés, d'où la possibilité d'équilibrer la réaction totale.

1. Calculer le n.o. des éléments
2. Equilibrer les éléments dont le n.o. change.
3. Calculer pour chaque couple la variation du n.o. ($\Delta(\text{n.o.}) \times (\text{nbre d'élément})$) et multiplier par un coefficient pour ramener chacune de ces variations à la même valeur.
4. Equilibrer les charges avec des ions H_3O^+ coté réactifs si on est en milieu acide, HO^- si on est en milieu basique ou avec ces mêmes ions coté produits si on est en milieu neutre.
5. Finir d'équilibrer les O et les H avec H_2O .

Exemple :

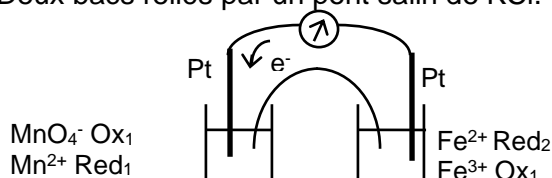
- $I_2 + Cu = 2I^- + Cu^{2+}$
- $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H_3O^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 21 H_2O$
- $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H_3O^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 12 H_2O$

III. Les piles et potentiel.

III.1. Le principe d'une pile

- Pour obtenir de l'énergie électrique, il est nécessaire de séparer les deux « demi-équations », c'est à dire de les réaliser dans deux compartiments distincts, et créer ainsi un mouvement d'électrons d'un compartiment à l'autre par l'intermédiaire d'un circuit.

Exemple : Deux bacs reliés par un pont salin de KCl.



Deux bacs l'un dans l'autre, celui qui est à l'intérieur a une paroi poreuse.

- Convention d'écriture.



| Symbolise une séparation de phase.

|| Symbolise la séparation des bacs.

A la cathode on observe une réduction : **réduction cathodique.**

A l'anode on observe une oxydation : **oxydation anodique.**

Si la pile fonctionne en générateur (elle débite comme sur le schéma) la cathode est le pôle (+), l'anode le pôle (-). Si la pile fonctionne en récepteur (un générateur de f.e.m plus grande est branché en opposition) c'est l'inverse.

Exemple : les piles alcalines du commerce :



Dans de telles piles le pont salin est assuré par K^+ , OH^-

III.2. Nécessité d'une électrode de référence

Potentiel d'oxydoréduction.

Il s'agit d'une grandeur thermodynamique, associée à un couple oxydant/réducteur.

Lorsqu'on réalise une pile la f.e.m de celle-ci correspondra à

$$E = E_+ - E_- = E_{Ox1/Red1} - E_{Ox2/Red2}$$

On n'accède donc qu'à des différences de potentiel. En choisissant une électrode de référence, on obtient les valeurs des potentiels d'électrode de proche en proche.

L'électrode de référence est l'électrode normale à hydrogène.

Dans des conditions bien précises (dans une solution dont le pH est égal à 0 on fait barboter du dihydrogène à 1 bar) le potentiel de cette électrode a été fixé à zéro. Ainsi en mesurant la f.e.m d'une pile dont l'une des bornes est l'électrode normale à hydrogène on pourra déterminer le potentiel de la deuxième borne.

Nous verrons un peu plus tard que l'encombrement d'une électrode normale à hydrogène fait qu'en pratique on utilise d'autres électrodes de référence.

III.3. Le potentiel d'électrode.

- La formule de Nernst.

Elle permet d'exprimer le potentiel d'oxydoréduction E d'un couple en fonction des caractéristiques physiques des espèces dans la demi-équation d'échange électronique de ce couple.



Formule de Nernst : $E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\text{ox}})^\alpha}{(a_{\text{red}})^\beta}$

$E^\circ_{\text{Ox/Red}}$: potentiel standard du couple Ox/Red en volt.

F : constante de faraday = 96 485 C/mol.

R : constante des gaz parfaits = 8.314 J/K/mol.

$$\frac{RT}{F} = \frac{0,059}{\ln 10}$$

Ce sont les activités qui interviennent dans cette expression.

- Rappels : Activité en solution aqueuse diluée :

→ pour le solvant $a = 1$,

→ pour les solutés $a_i = c_i / c_{\text{ref}}$,

→ pour un gaz dissous (en équilibre avec une phase gazeuse) $a_i = P_i / P_{\text{ref}}$,

→ pour un solide $a_i = 1$.

• Remarque si dans une demi-équation d'autres espèces chimiques sont présentes, on doit faire intervenir leur activité dans le potentiel de Nernst.

Exemples:

$$\bullet \text{I}_{2(\text{aq})} + 2e^- = 2\text{I}^- \quad E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$$

$$\bullet \text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_{(\text{s})} \quad E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\bullet 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_{2(\text{g})} \quad E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

$$\bullet \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O} \quad E = E^\circ + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

IV. Différents types d'électrodes

IV.1. Les électrodes de 1^{er} espèce.

☞ Electrode métallique.

= Métal plongeant dans une solution d'un de ses sels solubles.

(le métal ne réagissant pas sur l'eau).

Il s'agit de piles indicatrices de concentration.

Exemples:

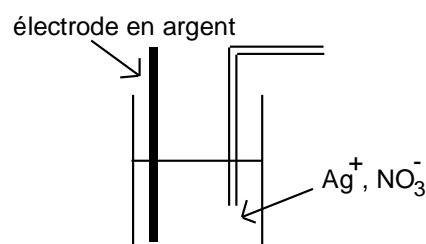
☞ Couple mis en jeu $\text{Ag}^+ / \text{Ag}_\text{s}$

Cellule électrochimique (ou demi-pile):

électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent.

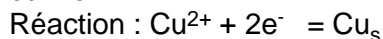
Réaction : $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}_\text{s}$

Potentiel : $E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \log([\text{Ag}^+])$ avec $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.80 \text{ V}$

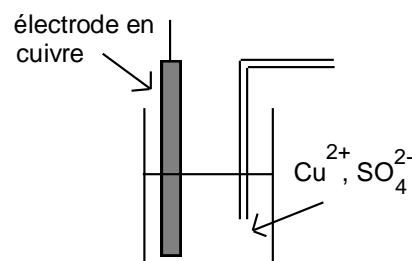


⇒ **Couple mis en jeu $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_s$**

Electrode de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre.



Potentiel : $E = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \log([\text{Cu}^{2+}])$ avec $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 \text{ V}$



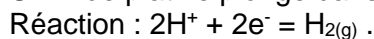
⇒ **Electrode à gaz.**

= gaz barbotant dans une solution d'un de ses ions.

Exemple :

⇒ **Couple mis en jeu $\text{H}^+ / \text{H}_{2(g)}$**

Un fil de platine plonge dans une solution acide dans laquelle on fait barboter du dihydrogène.



Potentiel : Si $P = 1 \text{ bar}$ et $h = 1 \text{ mol/l}$ il s'agit de l'électrode normal à hydrogène.

$E^\circ_{\text{ENH}} = 0\text{V}$.

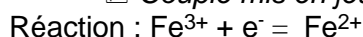
Sinon $E = \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}/P_0}$

IV.2. Les électrodes de 3^e espèce (ou électrodes rédox).

= L'oxydant et le réducteur sont 2 formes solubles, le potentiel de la solution est alors celui d'un métal inattaquable (Pt ou Au) plongeant dans la solution.

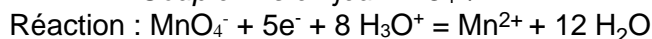
Exemples:

⇒ **Couple mis en jeu $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$**



Potentiel : $E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ avec $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 \text{ V}$

⇒ **Couple mis en jeu $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$**



Potentiel : $E = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]h^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$ avec $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 \text{ V}$.

IV.3. Les électrodes de 2^e espèce.

= métal en contact avec l'un de ses sels peu soluble et plongeant dans un solution contenant l'anion du précipité.

Ce sont des *électrodes de références*.

Exemples:

⇒ **Electrode $\text{AgCl} + \text{KCl saturé} / \text{Ag}$**



Potentiel : $E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \log([\text{Ag}^+])$

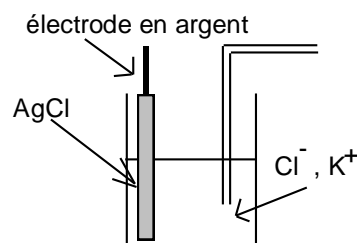
Les ions Ag^+ forment avec Cl^- un précipité de AgCl :



$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$

$[\text{Cl}^-]$ fixée \Rightarrow l'électrode est alors une électrode de référence (à potentiel constant)

⇒ **Electrode au calomel, KCl saturé (ECS)**



Description: fil de platine plongeant dans du mercure liquide au contact d'un précipité de chlorure mercureux Hg_2Cl_2 (encore appelé calomel) l'ensemble plongeant lui-même dans une solution saturée de KCl .

• Couple mis en jeu: $\text{Hg}(+I) / \text{Hg}(0) \quad \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2 \text{Hg}$

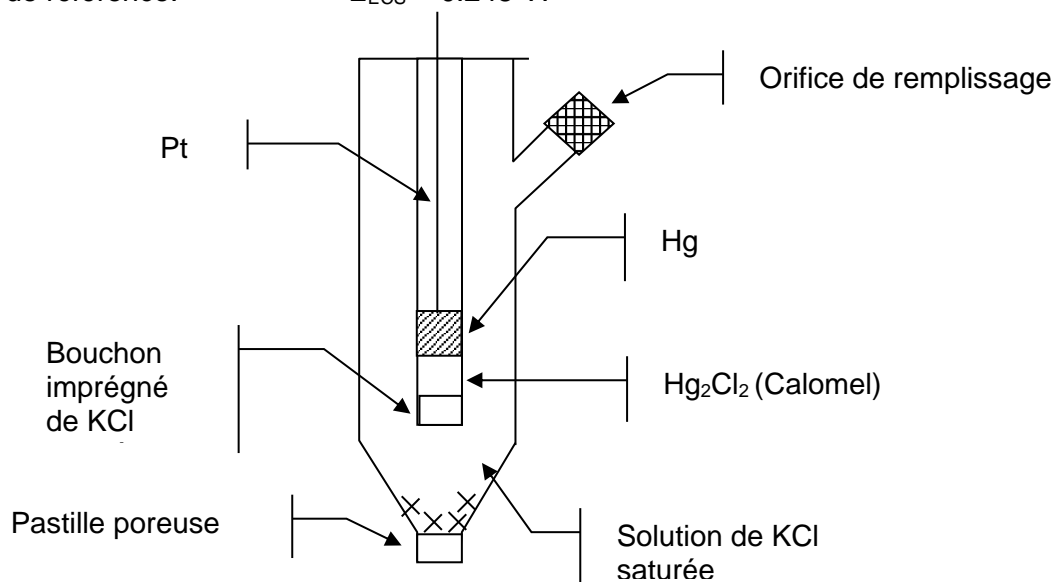
$E = E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0,059}{2} \log([\text{Hg}_2^{2+}])$

- Calomel sel peu soluble: $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2s} = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^-$ $K_s = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2$

$$E = E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]^2}$$

- $[\text{Cl}^-]$ est fixé par la saturation de KCl, d'où $E = \text{cte}$; il s'agit bien d'une électrode de référence:
 $E_{\text{ECS}} = 0.248 \text{ V}$.

Schéma :



Remarque: Il existe une autre électrode de référence couramment utilisée l'électrode au sulfate mercurieux description semblable à celle de l'ECS en remplaçant les ions Cl^- par les ions sulfates SO_4^{2-} .

La réaction de dissolution du précipité est alors: $\text{Hg}_2\text{SO}_{4s} = \text{Hg}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

V. Applications.

V.1. Couples redox dépendants.

$$\text{Cu}^+/\text{Cu} \quad E = E^\circ_1 + 0.059 \log [\text{Cu}^+]$$

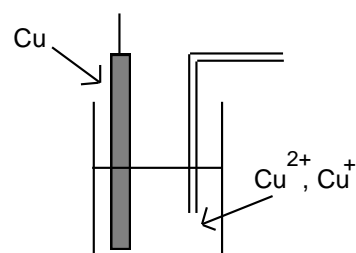
$$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \quad E = E^\circ_2 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ \quad E = E^\circ_3 + 0.059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

Comme on est dans la même solution on a le même potentiel d'électrode.

$$E = 2E^\circ_2 - E^\circ_1 + 0.059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

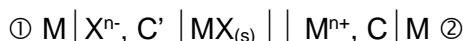
$$E^\circ_3 = 2E^\circ_2 - E^\circ_1.$$



On relève dans les tables $E^\circ_2 = 0.34\text{V}$ et $E^\circ_1 = 0.52\text{V} \Rightarrow E^\circ_3 = 0.16\text{V}$.

V.2. Recherche d'une constante d'équilibre (K_s ou K_D).

- On recherche le K_s du couple $\text{MX}_{(s)}/\text{M}^{n+}$ sachant que M^{n+} intervient dans le couple ox/red M^{n+}/M .
On réalise la pile suivante :



On lit immédiatement E :

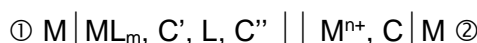
$$E_1 = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log [\text{M}^{n+}] = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log K_s / \text{C}'$$

$$E_2 = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log [\text{M}^{n+}] = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \text{C}$$

$$\text{D'où } E = E_2 - E_1 = \frac{0,059}{n} \log (\text{C}' / K_s) = \frac{0,059}{n} (pK_s - pC - pC')$$

- On recherche le K_D du couple $\text{ML}_m/\text{M}^{n+}$ sachant que M^{n+} intervient dans le couple ox/red M^{n+}/M .

On réalise la pile suivante :



On lit immédiatement E :

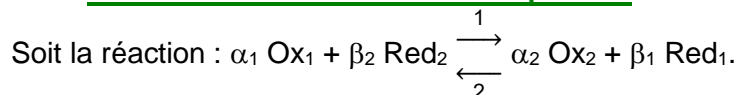
$$E_1 = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log [\text{M}^{n+}] = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \text{C}' \text{K}_D / \text{C}''^m$$

$$E_2 = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log [\text{M}^{n+}] = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \text{C}$$

$$\text{D'où } E = E_2 - E_1 = \frac{0,059}{n} \log (\text{C} \cdot \text{C}''^m / \text{C}' \text{K}_D) = \frac{0,059}{n} (p\text{K}_D - p\text{C} - p\text{C}' + mp\text{C}'')$$

VI. Equilibre redox.

VI.1. Calcul de la constante d'équilibre.



La constante d'équilibre est donnée par la loi d'action de masse : $K = \frac{[\text{Ox}_2]^{\alpha_2} [\text{Red}_1]^{\beta_1}}{[\text{Ox}_1]^{\alpha_1} [\text{Red}_2]^{\beta_2}}$

La fem de la pile est $E = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} = E_1 - E_2$.

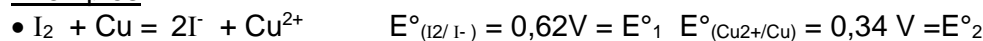
Lorsque l'état d'équilibre est atteint la pile ne débite plus $E = 0\text{V} \Rightarrow E_1 = E_2$.

$$\text{D'où à } 25^\circ\text{C : } E^\circ_1 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^{\alpha_1}}{[\text{Red}_1]^{\beta_1}} = E^\circ_2 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_2]^{\alpha_2}}{[\text{Red}_2]^{\beta_2}}$$

$$\Rightarrow E^\circ_1 - E^\circ_2 = \frac{0,059}{n} \left\{ \log \frac{[\text{Ox}_2]^{\alpha_2}}{[\text{Red}_2]^{\beta_2}} - \log \frac{[\text{Ox}_1]^{\alpha_1}}{[\text{Red}_1]^{\beta_1}} \right\} = \frac{0,059}{n} \log K$$

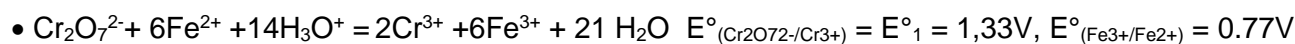
$$\log K = \frac{n}{0,059} (E^\circ_1 - E^\circ_2) \text{ ou } \ln K = \frac{nF}{RT} (E^\circ_1 - E^\circ_2)$$

Exemples :



$$\text{A l'équilibre : } E^\circ_1 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} = E^\circ_2 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\Rightarrow (E^\circ_1 - E^\circ_2) \frac{2}{0,059} = \log \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]^2}{[\text{I}_2]} = \log K \Rightarrow K = 3,1 \cdot 10^9$$



$$\text{A l'équilibre : } E^\circ_1 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = E^\circ_2 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Fe}^{2+}]^6}$$

$$\Rightarrow (E^\circ_1 - E^\circ_2) \frac{6}{0,059} = \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} = \log K \Rightarrow K = 8,9 \cdot 10^{56}$$

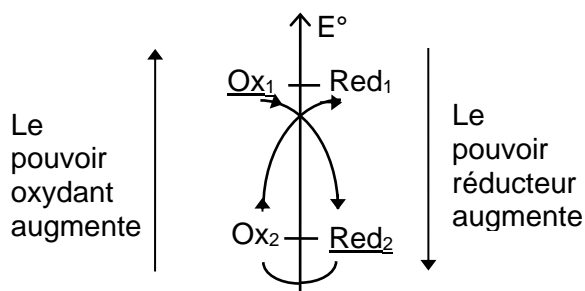
VI.2. Prévision d'évolution.

VI.2.1. Seuls Ox₁ et Red₂ sont présents en solution

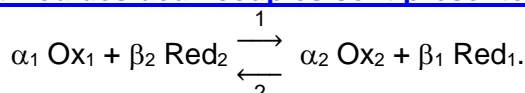
Si $K > 1$ l'équilibre se déplace dans le sens 1 $\Leftrightarrow E^\circ_1 > E^\circ_2$ c'est à dire le pouvoir oxydant de Ox₁ est plus fort que celui de Ox₂, et le pouvoir réducteur de Red₂ plus fort que celui de Red₁.

Si $K < 1$ l'équilibre se déplace dans le sens 2 $\Leftrightarrow E^\circ_1 < E^\circ_2$ c'est à dire le pouvoir oxydant de Ox₁ est plus faible que celui de Ox₂, et le pouvoir réducteur de Red₂ plus faible que celui de Red₁.

Ainsi la réaction a lieu si l'oxydant le plus fort est mis en présence du réducteur le plus fort.



VI.2.2. Les formes Ox et Red des deux couples sont présentes.



Pour prévoir le sens d'évolution, il faut raisonner sur la pile associée.

A l'état initial $E = E_+ - E_- = E_{\text{Oxi}} - E_{\text{Redj}} > 0$

A l'état final $E = 0V$.

Le potentiel de chaque électrode tend vers une valeur commune : le potentiel de la solution.

Pour déterminer qui joue le rôle d'oxydant, il suffit alors de comparer le potentiel d'électrode initial E au lieu de E° .

VI.2.3. Exemples

- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = 0.77V$; Zn^{2+}/Zn $E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0.76V$

→ Dans une solution de Fe^{3+} 0.1 mol.l^{-1} on plonge une lame de Zn

La réaction est possible : $2\text{Fe}^{3+} + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$

→ Dans une solution de Zn^{2+} 0.1 mol.l^{-1} on verse une solution de Fe^{2+}

La réaction est impossible

- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = 0.77V$; Ag^+/Ag $E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = 0.80V$

On plonge une lame d'argent dans $[\text{Fe}^{3+}]_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Ag}^+]_0 = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$

Ainsi à l'état initial : $E_{\text{Ag}} = E^\circ_2 + 0.059 \text{ Log}[\text{Ag}^+]_0 = 0.74V$

$$E_{\text{Fe}} = E^\circ_1 + 0.059 \text{ Log} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_0}{[\text{Fe}^{2+}]_0} = 0.77V$$

La réaction qui aura lieu est donc : $\text{Ag} + \text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+$

A l'équilibre l'égalité des potentiels permettra de calculer les concentrations finales.

$$\Rightarrow 0.77 + 0.059 \text{ Log} \frac{0.1-x}{0.1+x} = 0.80 + 0.059 \text{ Log} (0.1 + x)$$

$$\Rightarrow x = 0.04 \text{ mol.l}^{-1}$$

• En fait dans la pratique c'est seulement lorsque les valeurs numériques des potentiels standard sont peu différentes ($\Delta E^\circ < 0.3 \text{ Volt}$) qu'il faut calculer les potentiels de Nerst de chaque couple, puis les comparer.

VII. Domaines de prédominance

VII.1. Oxydant et réducteur en solution.

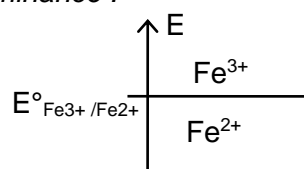
- Exemple 1 : Considérons le couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.

$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.059 \text{ log} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

On en déduit:

- Si $E < E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ alors $[\text{Fe}^{3+}] < [\text{Fe}^{2+}]$ Fe^{2+} prédomine sur Fe^{3+} .
- Si $E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ alors $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$
- Si $E > E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ alors $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$ Fe^{3+} prédomine sur Fe^{2+} .

⇒ *Diagramme (simplifié) de prédominance :*



• **Exemple 2 :** Considérons le couple $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$.

$$E = E^\circ_{\text{Br}_2 / \text{Br}^-} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2}$$

Déterminons la frontière de séparation.

Soit C_0 la concentration totale en élément brome: $[\text{Br}^0] + [\text{Br}^-] = C_0 = 2[\text{Br}_2] + [\text{Br}^-]$.

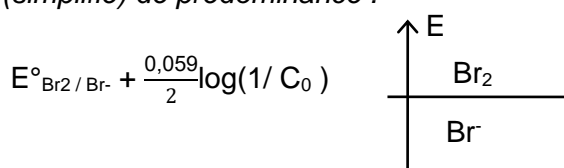
La frontière entre les deux formes correspond à $[\text{Br}^0] = [\text{Br}^-] \Rightarrow 2[\text{Br}_2] = [\text{Br}^-] = C_0 / 2$.

$$\text{D'où } E = E^\circ_{\text{Br}_2 / \text{Br}^-} + \frac{0,059}{2} \log(1 / C_0)$$

On en déduit:

- Si $E < E^\circ_{\text{Br}_2 / \text{Br}^-} + \frac{0,059}{2} \log(1 / C_0)$ alors $2[\text{Br}_2] < [\text{Br}^-]$ Br^- prédomine sur Br_2 .
- Si $E = E^\circ_{\text{Br}_2 / \text{Br}^-} + \frac{0,059}{2} \log(1 / C_0)$ alors $2[\text{Br}_2] = [\text{Br}^-]$
- Si $E > E^\circ_{\text{Br}_2 / \text{Br}^-} + \frac{0,059}{2} \log(1 / C_0)$ alors $2[\text{Br}_2] > [\text{Br}^-]$ Br_2 prédomine sur Br^- .

⇒ *Diagramme (simplifié) de prédominance :*



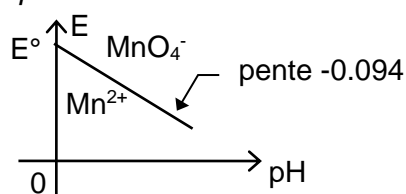
VII.2. Oxydant et réducteur en solution, les ions H^+ présents dans la demi-équation.

Exemple : Considérons le couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] h^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

La droite frontière est donnée pour $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] \Rightarrow E = E^\circ + 8 \cdot \frac{0,059}{5} \log h = E^\circ - 0,094 \text{pH}$

⇒ *Diagramme (simplifié) de prédominance*



VII.3. Oxydant ou réducteur sous forme solide.

• **Exemple :** Considérons le couple $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}$

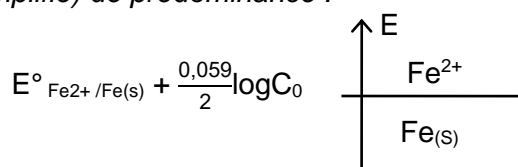
$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}} + \frac{0,059}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]$$

Déterminons la frontière de séparation.

Soit C_0 la concentration totale en élément fer, à la première trace de $\text{Fe}_{(s)}$ on a $[\text{Fe}^{2+}] = C_0$

$$\text{D'où } E = E^\circ_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}} + \frac{0,059}{2} \log C_0$$

⇒ *Diagramme (simplifié) de prédominance :*



VII.4. Oxydant ou réducteur sous forme gazeuse.

- Exemple : Considérons le couple $\text{Cl}_{2(\text{g})} / \text{Cl}^-$

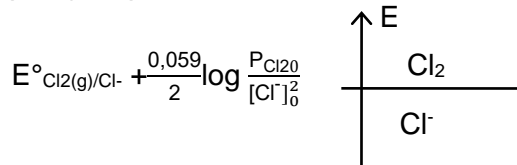
$$E = E^{\circ}_{\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-} + \frac{0,059}{2} \log \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2}$$

Déterminons la frontière de séparation.

Elle est déterminée par des valeurs fixées de $P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{Cl}_{20}}$ et de $[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_0$

$$\text{D'où } E = E^{\circ}_{\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-} + \frac{0,059}{2} \log \frac{P_{\text{Cl}_{20}}}{[\text{Cl}^-]_0^2}$$

⇒ *Diagramme (simplifié) de prédominance* :



VII.5. Utilité de ces diagrammes

On peut superposer deux diagrammes et voir si deux espèces peuvent coexister en fonction du potentiel.

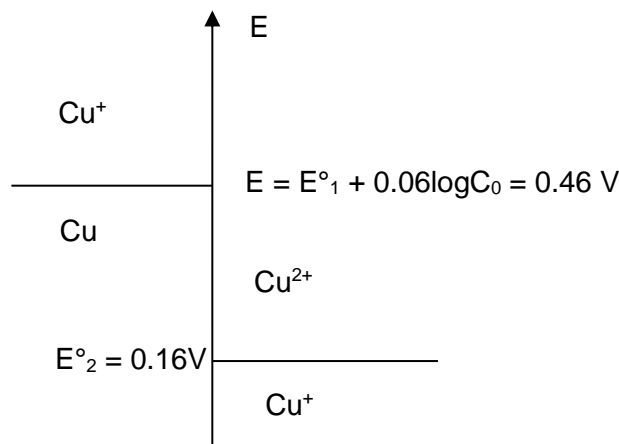
Pour une espèce amphotère on peut tracer le diagramme de prédominance et voir si elle est stable.

Exemple

$$\text{Cu}^+/\text{Cu} \quad E = E^{\circ}_1 + 0.059 \log [\text{Cu}^+] \text{ avec } E^{\circ}_1 = 0.52 \text{ V}$$

$$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ \quad E = E^{\circ}_2 + 0.059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \text{ avec } E^{\circ}_2 = 0.16 \text{ V.}$$

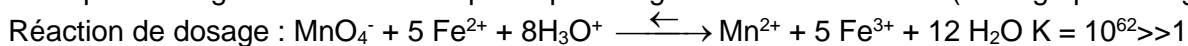
Pour une solution 0.1 mol.l^{-1} en espèce soluble



VIII. Les dosages rédox.

Pour pouvoir effectuer un titrage rédox quantitatif il faut que la réaction mise en jeu soit quasi totale ($K \gg 1$, soit $|\Delta E^{\circ}| > 0.3 \text{ V}$) et rapide.

Exemple : dosage des ions ferreux par le permanganate en milieu acide (dosage par manganimétrie)



- Equivalence.

Elle est obtenue lorsque le nombre d'électrons susceptibles d'être libérés par le réducteur est égal au nombre d'électrons captés par l'oxydant (cas où l'oxydant est la solution titrante).

$$N_{\text{Ox}} V_{\text{Ox}} = N_{\text{Red}} V_{\text{Red}}$$

- Dosage volumétrique.

On repère uniquement le volume équivalent à l'aide d'un indicateur coloré.

Bien souvent la forme oxydante et la forme réductrice d'un même couple n'ont pas la même couleur, l'élément sert lui même d'indicateur coloré de fin de dosage.

Exemples en milieu acide :

MnO_4^- mauve / Mn^{2+} incolore.

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ orange / Cr^{3+} vert.

• Dosage potentiométrique.

On mesure la ddp entre une électrode indicatrice du couple rédox et une électrode de référence (électrode au calomel) plongeant dans la solution.

On trace alors $E = f(v)$, f.é.m. de la pile ainsi constituée en fonction du volume de solution titrante versé.

Nous allons étudier le **dosage potentiométrique des ions ferreux par le permanganate** en milieu acide.

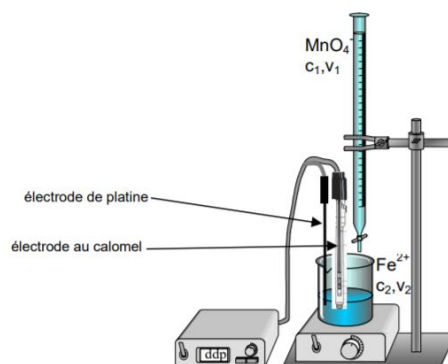
La réaction peut être suivie à l'aide d'une électrode de platine plongeant dans la solution (potentiel E_{pt}) à laquelle on associe une électrode de référence au calomel saturé (par exemple) de façon à constituer une pile de f.é.m $E = E_{\text{pt}} - E_{\text{E.S.C.}}$

($E_{\text{E.S.C.}} = \text{cst} = 0.248\text{V}$).

L'ensemble des deux électrodes est relié à un millivoltmètre.

On suit $E = f(v)$, ce qui revient à étudier $E_{\text{pt}} = f(v)$

L'électrode de platine indique le potentiel de tout couple présent dans la solution, à l'équilibre chimique.



➤ Réaction de dosage : $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}_3\text{O}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 12\text{H}_2\text{O}$

➤ Constante d'équilibre : Le calcul donne $K = 10^{62.7} \Rightarrow$ la réaction est quantitative

➤ E_{Pt}) $f(V)$

Pour tout volume de MnO_4^- versé, on peut toujours écrire :

$$E_{\text{Pt}} = 1.51 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] h^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$\text{ou } E_{\text{Pt}} = 0.77 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Après toute addition de MnO_4^- il va y avoir réaction chimique jusqu'à ce que les potentiels rédox des deux couples soient égaux (condition d'équilibre chimique).

Par mesure de simplification on suppose que le dosage se fait en milieu tampon à $\text{pH} = 0$.

• $V = 0$: le potentiel n'est pas défini

• <u>$0 < V < V_e$</u>	$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}_3\text{O}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 12\text{H}_2\text{O}$
El	CV C_0V_0 excès
EF	- $\text{C}_0\text{V}_0 - 5\text{CV}$ excès CV 5CV

Le potentiel peut être facilement calculé par le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

$$E_{\text{pt}} = E^\circ_{\text{Fe}} + 0.059 \log \frac{5\text{CV}}{\text{C}_0\text{V}_0 - 5\text{CV}}$$

Avec la relation à l'équivalence : $E_{\text{pt}} = E^\circ_{\text{Fe}} + 0.059 \log \frac{V}{V_e - V}$

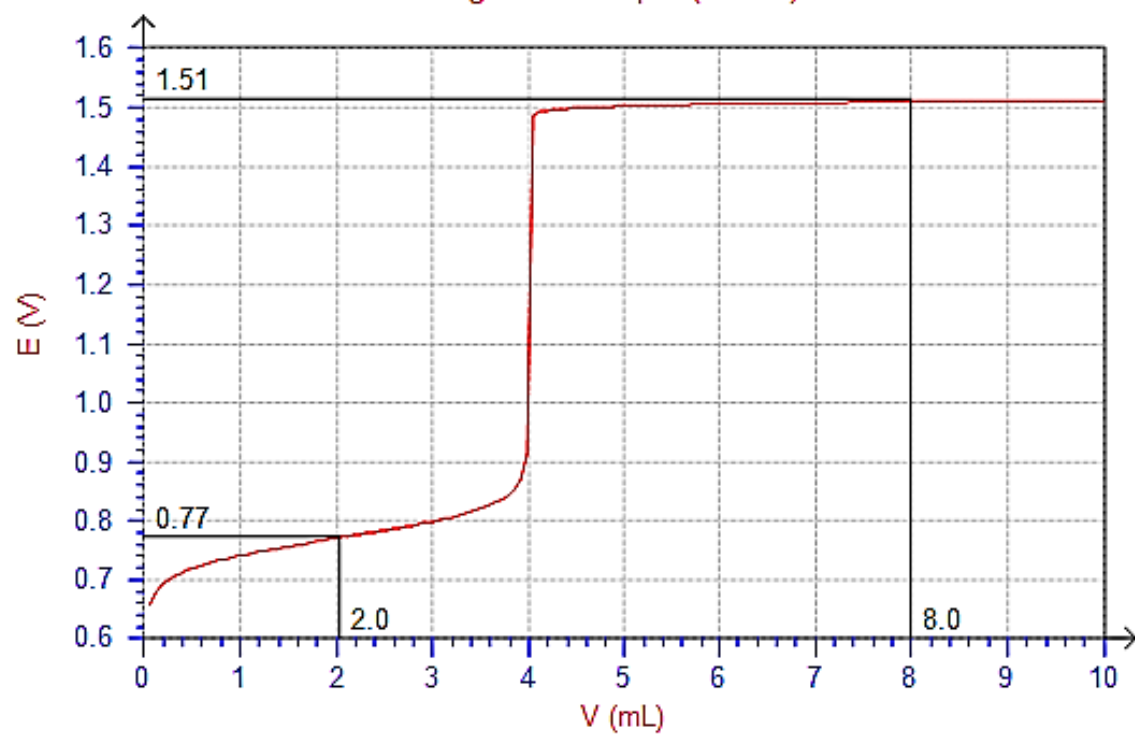
Remarque pour $V = V_e/2$ $E_{\text{pt}} = E^\circ_{\text{Fe}}$

• <u>$V_e < V$</u>	$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}_3\text{O}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 12\text{H}_2\text{O}$
El	CV C_0V_0 excès
EF	$\text{CV} - \text{CV}_e$ - excès CV_e 5CV_e

Le potentiel peut être facilement calculé par le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

$$\text{Avec la relation à l'équivalence : } E_{\text{pt}} = E^\circ_{\text{Mn}} + \frac{0.059}{5} \log \frac{V - V_e}{V_e}$$

Remarque pour $V = 2V_e$ $E_{\text{pt}} = E^\circ_{\text{Mn}}$

Dosage de Fe^{2+} par $(\text{MnO}_4)^-$ 

AQ3 L'OXYDOREDUCTION

<u>I. Concept oxydant - réducteur</u>	<u>1</u>
<u>I.1. Echanges électroniques</u>	<u>1</u>
<u>I.2. Normalité</u>	<u>1</u>
<u>II. Le nombre d'oxydation</u>	<u>1</u>
<u>II.1. Conventions</u>	<u>1</u>
<u>II.2. Nombres d'oxydation extrêmes et classification périodique</u>	<u>2</u>
<u>II.3. Nombre d'oxydation et couple rédox</u>	<u>2</u>
<u>II.4. Dismutation, amphotérisation</u>	<u>2</u>
<u>II.5. Application à l'écriture des réactions</u>	<u>2</u>
<u>III. Les piles et potentiel</u>	<u>3</u>
<u>III.1. Le principe d'une pile</u>	<u>3</u>
<u>III.2. Nécessité d'une électrode de référence</u>	<u>3</u>
<u>III.3. Le potentiel d'électrode</u>	<u>4</u>
<u>IV. Différents types d'électrodes</u>	<u>4</u>
<u>IV.1. Les électrodes de 1^o espèce</u>	<u>4</u>
<u>IV.2. Les électrodes de 3^o espèce (ou électrodes rédox)</u>	<u>5</u>
<u>IV.3. Les électrodes de 2^o espèce</u>	<u>5</u>
<u>V. Applications</u>	<u>6</u>
<u>V.1. Couples redox dépendants</u>	<u>6</u>
<u>V.2. Recherche d'une constante d'équilibre (K_S ou K_D)</u>	<u>6</u>
<u>VI. Equilibre redox</u>	<u>7</u>
<u>VI.1. Calcul de la constante d'équilibre</u>	<u>7</u>
<u>VI.2. Prévion d'évolution</u>	<u>7</u>
VI.2.1. Seuls Ox ₁ et Red ₂ sont présents en solution	<u>7</u>
VI.2.2. Les formes Ox et Red des deux couples sont présentes	<u>8</u>
VI.2.3. Exemples	<u>8</u>
<u>VII. Domaines de prédominance</u>	<u>8</u>
<u>VII.1. Oxydant et réducteur en solution</u>	<u>8</u>
<u>VII.2. Oxydant et réducteur en solution, les ions H⁺ présents dans la demi-équation</u>	<u>9</u>
<u>VII.3. Oxydant ou réducteur sous forme solide</u>	<u>9</u>
<u>VII.4. Oxydant ou réducteur sous forme gazeuse</u>	<u>10</u>
<u>VII.5. Utilité de ces diagrammes</u>	<u>10</u>
<u>VIII. Les dosages rédox</u>	<u>10</u>