



Chap. 8 – Réactions d'oxydoréduction

I- Etude des équilibres et des réactions rédox

1. Réaction d'oxydoréduction

b. Nombre d'oxydation

- Le **nombre d'oxydation** (n.o.), ou degré d'**oxydation** (d.o.), est le **nombre** de charges électriques élémentaires réelles ou fictives que porte un atome au sein d'une espèce chimique (molécule, radical ou ion). Il traduit **l'état d'oxydation** de l'élément.
 - Détermination du n.o. d'un élément :**
 - n.o. = 0 pour tout corps pur simple à l'état standard (ex : O_2 , H_2 , Cu)
 - Dans un ion monoatomique, le n.o. est égal à la charge de l'ion (ex : Na^+ , Cl^- , S^{2-})
 - Les sommes des n.o. des différents éléments dans la molécule d'un corps pur composé (solide) ou dans un ion polyatomique sont respectivement égales à zéro ou à la charge de l'ion. (ex : MnO_4^- , MnO_2 , CO_2)
- Avec :** n.o.(O) = -II sauf dans O_2 (n.o.(O) = 0) et H_2O_2 (n.o.(O) = -I)
n.o.(H) = +I sauf dans H_2 (n.o.(H) = 0) et H^- (n.o.(H) = -I)

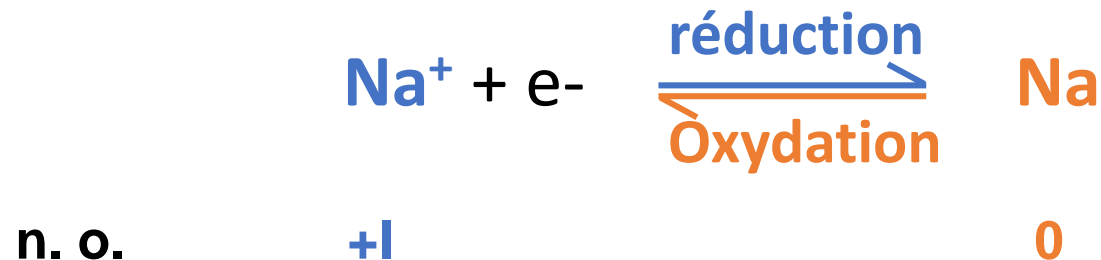
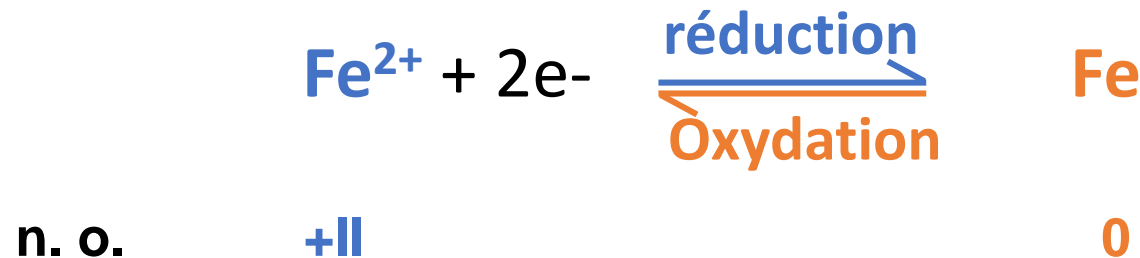


1. Réaction d'oxydoréduction

b. Nombre d'oxydation

- Lorsqu'un élément est oxydé, son n.o. croît.
- Lorsqu'un élément est réduit, son n.o. décroît.

Exemples :



1. Réaction d'oxydoréduction

b. Nombre d'oxydation

- Lorsqu'un élément est oxydé, son n.o. croît.
- Lorsqu'un élément est réduit, son n.o. décroît.

Remarque : Les réactions de précipitation ou de complexation ne modifient pas le n. o.

Ex : Mn(OH)_2 , Zn(OH)_4^{2-}



I- Etude des équilibres et des réactions rédox

1. Réaction d'oxydoréduction

c. Equilibrage d'une réaction d'oxydoréduction

Lorsque qu'un **réducteur** réagit avec un **oxydant**, le **réducteur s'oxyde** et **l'oxydant se réduit**.

Pour écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction entre 2 couples rédox, Ox_1/red_1 et Ox_2/Red_2 :

1. On écrit les demi-réactions :



I- Etude des équilibres et des réactions rédox

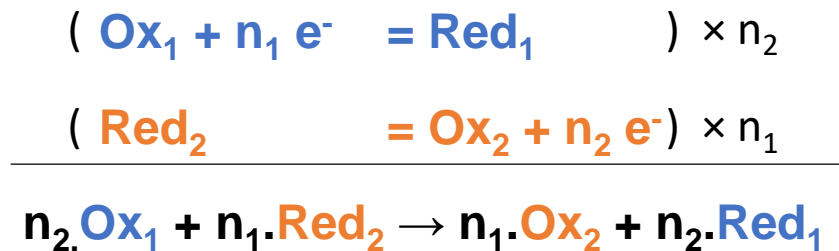
1. Réaction d'oxydoréduction

c. Equilibrage d'une réaction d'oxydoréduction

Lorsque qu'un **réducteur** réagit avec un **oxydant**, le **réducteur s'oxyde** et **l'oxydant se réduit**.

Pour écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction entre 2 couples rédox, Ox_1/red_1 et Ox_2/Red_2 :

1. On écrit les demi-réactions :



2. On équilibre le nombre d'électrons échangés pour qu'ils n'apparaissent pas dans l'équation bilan



1. Réaction d'oxydoréduction

c. Equilibrage d'une réaction d'oxydoréduction

Exemple : Réaction entre MnO_4^- et I^- pour donner MnO_2 et IO_3^-

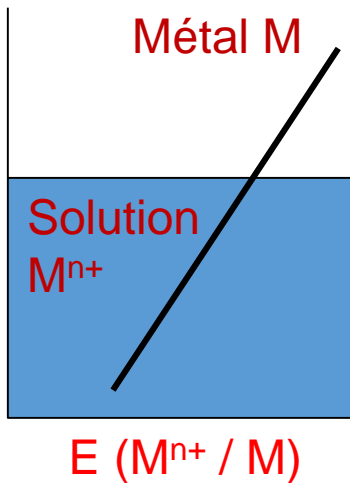


2. Potentiel d'électrode – Equation de Nernst

a. Notion de potentiel

Le potentiel, dit **potentiel d'électrode** ΔV , est le potentiel d'équilibre thermodynamique du métal en présence d'une solution contenant un de ses ions.

Il est exprimé par rapport à une référence, souvent mesurée par une électrode normale à hydrogène (ENH) où $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}$.



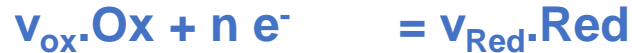
$$\begin{aligned}\Delta V &= E(\text{M}^{n+}/\text{M}) - E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) \\ &= E(\text{M}^{n+}/\text{M})\end{aligned}$$

Le **potentiel d'oxydoréduction** $E(\text{Ox}/\text{Red})$ est une grandeur thermodynamique associée à un couple oxydant-réducteur



2. Potentiel d'électrode – Equation de Nernst

b. Formule de Nernst



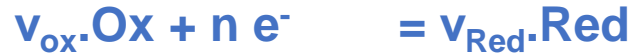
$$E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{Ox}}^{v_{\text{Ox}}}}{\prod a_{\text{Red}}^{v_{\text{Red}}}}$$

- Avec :
- $E^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$ le potentiel standard du couple Ox/Red (25°C, 1bar)
 - n le nombre d'électrons échangés dans la demi-équation
 - R la constante des gaz parfaits égale à $8,14 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
 - T la température,
 - F la constante de Faraday égale à 96500 C.mol^{-1}



2. Potentiel d'électrode – Equation de Nernst

b. Formule de Nernst



$$E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{Ox}}^{v_{\text{Ox}}}}{\prod a_{\text{Red}}^{v_{\text{Red}}}}$$

- Avec :
- $E^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$ le potentiel standard du couple Ox/Red (25°C, 1bar)
 - n le nombre d'électrons échangés dans la demi-équation
 - R la constante des gaz parfaits égale à 8,14 J.K⁻¹mol⁻¹
 - T la température,
 - F la constante de Faraday égale à 96500 C.mol⁻¹

A 25°C, $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,059$ et $\ln(x) = \ln(10) \cdot \log(x)$

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \log \frac{\prod a_{\text{Ox}}^{v_{\text{Ox}}}}{\prod a_{\text{Red}}^{v_{\text{Red}}}}$$



2. Potentiel d'électrode – Equation de Nernst

b. Formule de Nernst

Exemple : Expression de la formule de Nernst des couples :

- Cu^{2+}/Cu
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$
- $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})$
- Couples de l'eau



3. Prévision des réactions d'oxydoréduction

a. Prévision qualitative

Force de
l'oxydant



E° (V/ENH)

Ox1

Red1

H^+

H_2 (0 V)

Ox2

Red2

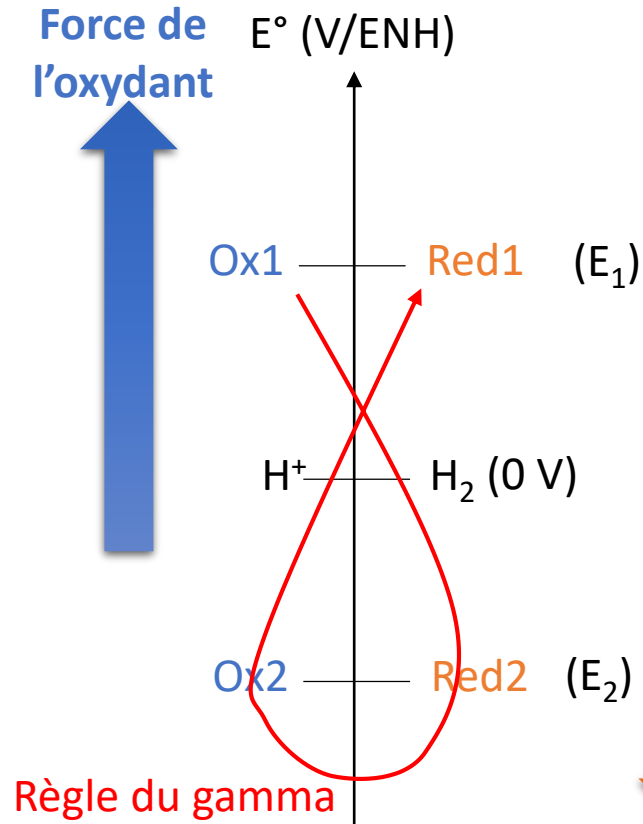
En fonction de la valeur des potentiels, il est possible de prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles.

Force du
réducteur

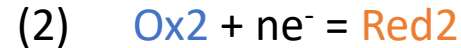
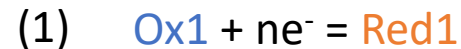


3. Prévision des réactions d'oxydoréduction

a. Prévision qualitative



L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort



$\Delta E = E_1 - E_2 > 0$: réaction spontanée



Au nombre d'électrons échangés !



3. Prévion des réactions d'oxydoréduction

a. Prévion quantitative – constante d'équilibre K_R



$$K_R = \frac{a_{\text{Ox}_2}^{n_1} a_{\text{Red}_1}^{n_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{n_2} a_{\text{Red}_2}^{n_1}}$$

$$K_R = 10^{\frac{n}{0,059}(E_1^\circ - E_2^\circ)}$$

Avec $n = n_1 \cdot n_2$ le nombre de moles d'électrons échangés

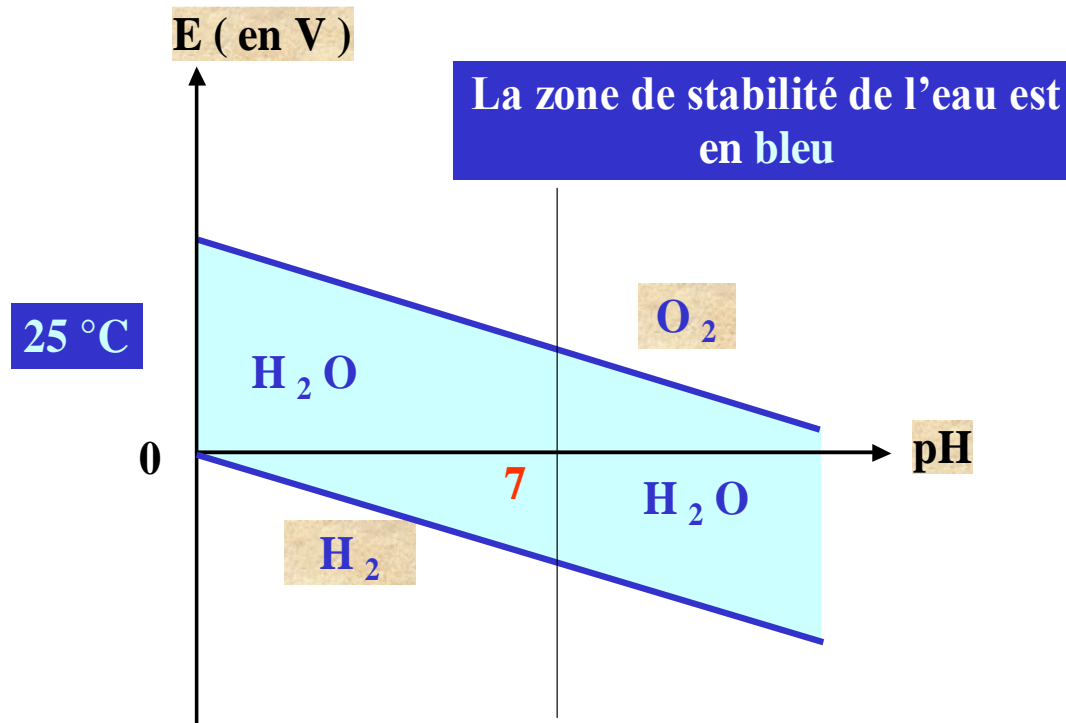
La réaction est considérée comme totale si $\log K_R \geq 4$ ou $K_R \geq 10^4$



II- Influence du pH, de la précipitation et de la complexation

1. Influence du pH

Le pouvoir oxydant de l'eau varie avec le pH comme : $E_{H^+/H_2} = -0,059\text{pH}$



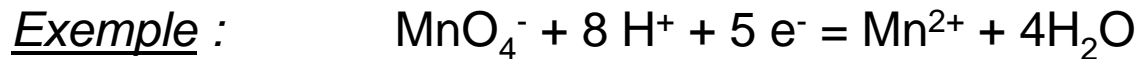
L'eau est d'autant moins oxydante que le pH est plus élevé.



II- Influence du pH, de la précipitation et de la complexation

1. Influence du pH

De la même manière, le pouvoir oxydant de nombreux composés varie avec le pH, lorsque les ions issus de l'eau interviennent dans la réaction redox (NO_3^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, etc.).



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + 0,06/5 \log\left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}\right)$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - 0,096 \text{ pH} + 0,012 \log\left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}\right)$$

Potentiel standard apparent

L'ion permanganate est d'autant plus oxydant que le milieu est plus acide.

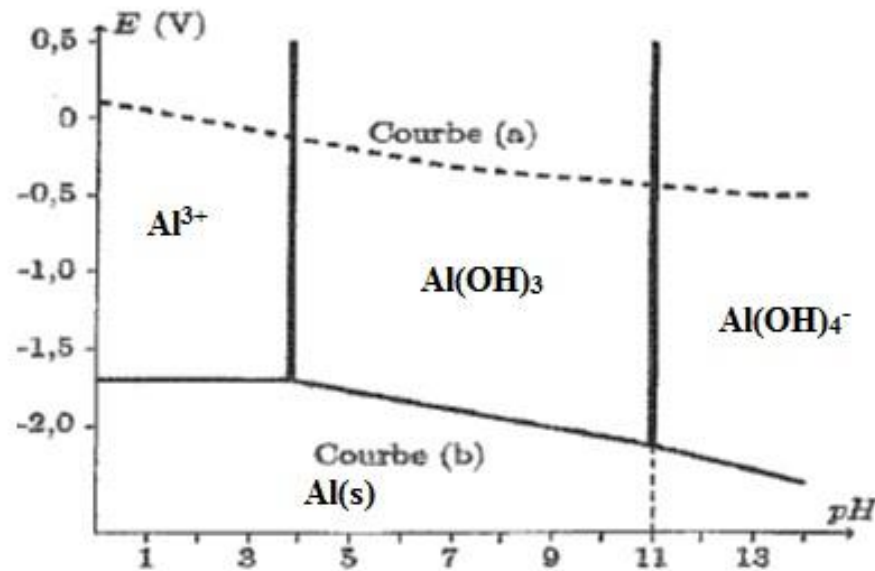


II- Influence du pH, de la précipitation et de la complexation

1. Influence du pH

Certains métaux comme le zinc ou l'aluminium dont les oxydes possèdent un caractère amphotère (caractère acide et basique à la fois) auront des comportements différents selon le pH avec des potentiels de dissolution différents.

En milieu acide, le métal va se dissoudre à l'état Zn^{2+} ou Al^{3+} alors qu'en milieu basique le métal se dissout à l'état de zincate ZnO_2^{2-} ou Zn(OH)_4^{2-} ou d'aluminate AlO_2^{2-} ou Al(OH)_4^{2-} .



II- Influence du pH, de la précipitation et de la complexation

1. Influence de la précipitation

La précipitation de l'ion métallique abaisse le potentiel du système M^{n+}/M en devenant plus facilement corrodable.

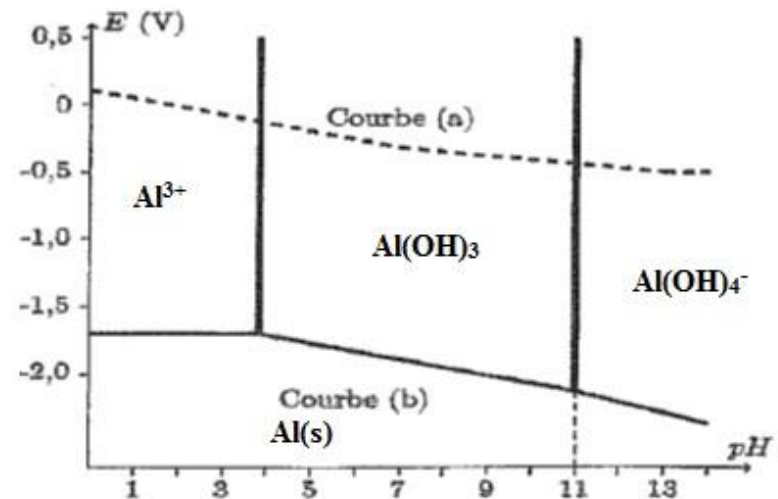
Si l'on considère la précipitation d'un ion métallique M^{n+} (appartenant au couple redox M^{n+}/M) par un anion X^{x-} (X = halogène par exemple) :



avec $K_s = [M^{n+}]^x \cdot [X^{x-}]^n$ (avec $a(M_xX_n) = 1$)

Le potentiel du système va être d'autant plus abaissé que le composé est insoluble (K_s petit).

Remarque : La formation d'un précipité à la surface d'un métal, en présence de certains oxydants, constitue un empêchement physique à la corrosion. On parle de phénomène de **passivation** de la surface.

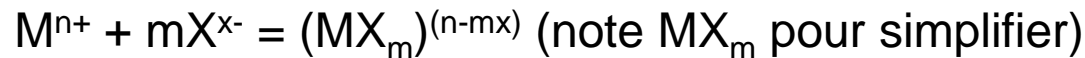


II- Influence du pH, de la précipitation et de la complexation

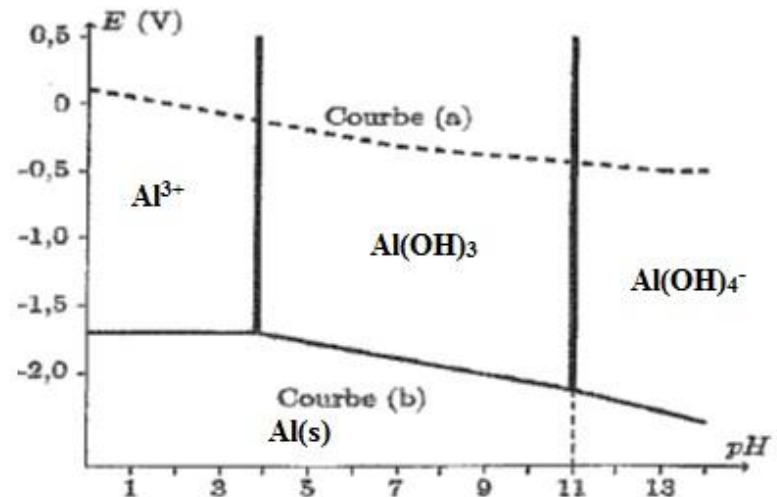
3. Influence de la complexation

La complexation de l'ion métallique abaisse également le potentiel du système M^{n+}/M en devenant plus facilement corrodable.

Si l'on considère la complexation d'un ion métallique M^{n+} par un anion X^- :



Le potentiel du système va être d'autant plus abaissé que le complexe est plus stable (K_d petit).



4. Diagramme de Pourbaix (E-pH)

Objectif : Mise en place d'un outil thermodynamique permettant de prévoir le sens des réactions électrochimiques en l'absence de toute contrainte cinétique afin de :

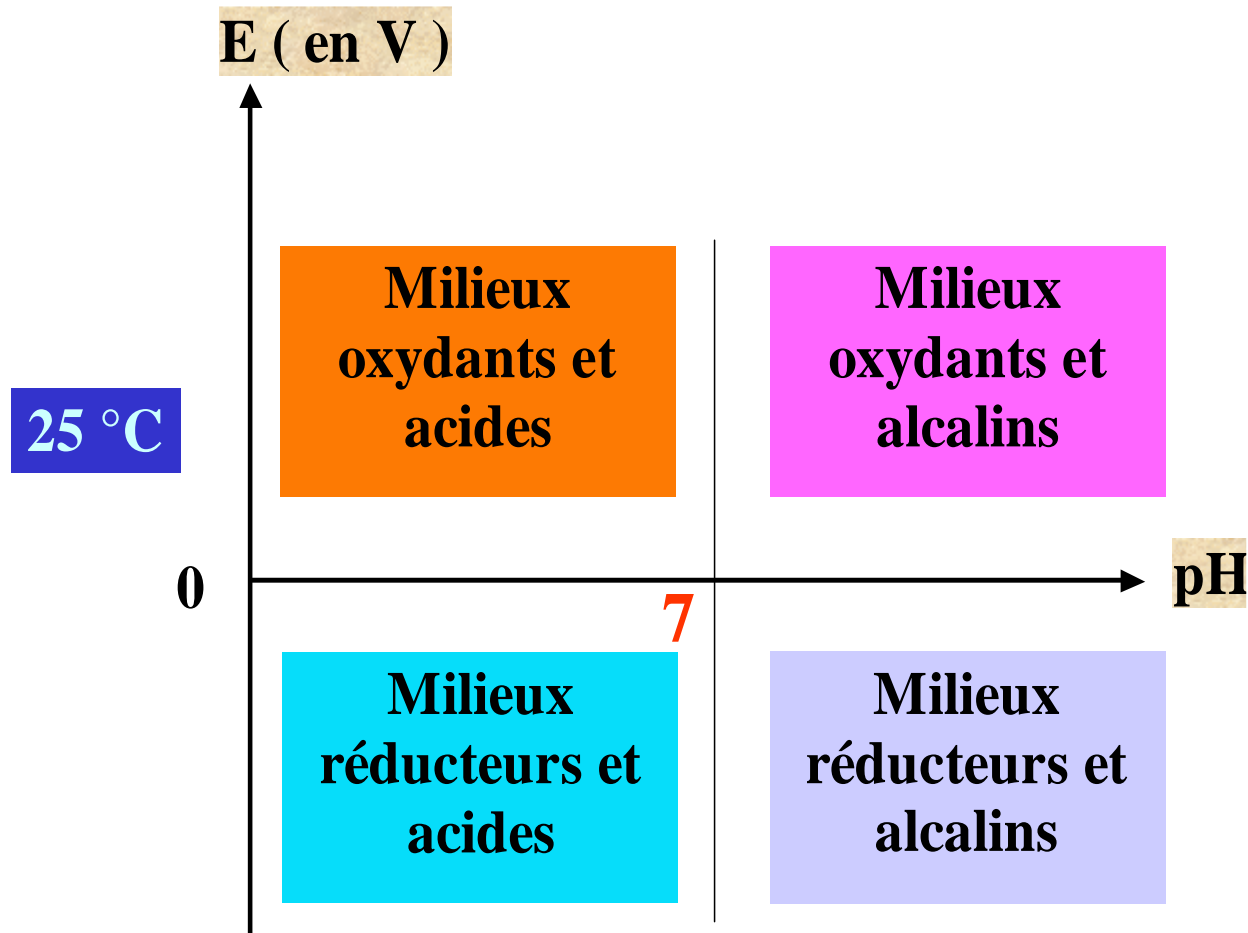
- **Visualiser l'influence du pH** sur la stabilité relative des différentes espèces d'oxydo-réduction
- **Prévoir le sens d'une réaction d'oxydo-réduction** dans des conditions quelconques (facteur cinétique non pris en compte)



II- Influence du pH, de la précipitation et de la complexation

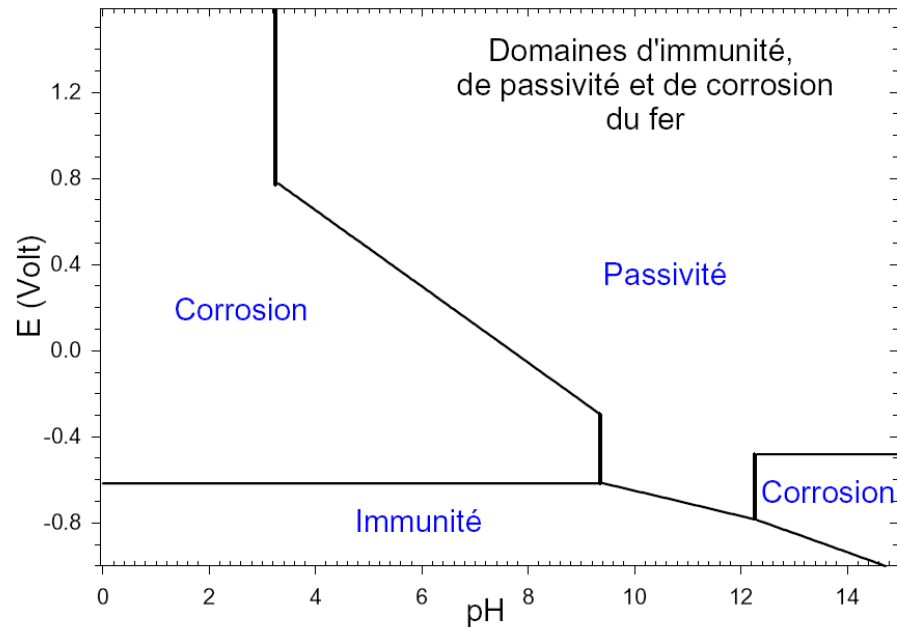
4. Diagramme de Pourbaix (E-pH)

Ce diagramme permet de visualiser les domaines de stabilité, d'immunité ou de corrosion.



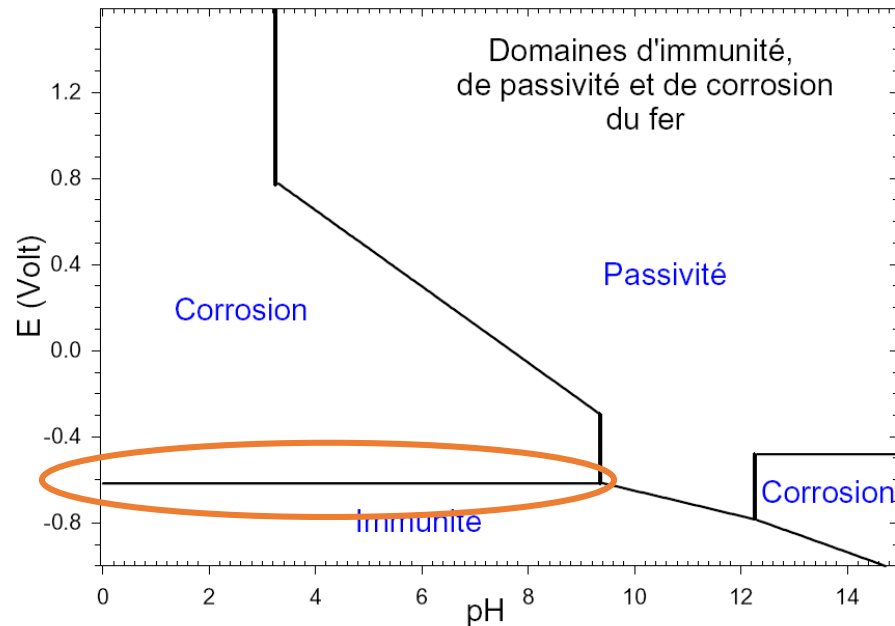
II- Influence du pH, de la précipitation et de la complexation

4. Diagramme de Pourbaix (E-pH)

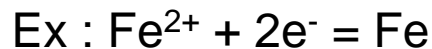


II- Influence du pH, de la précipitation et de la complexation

4. Diagramme de Pourbaix (E-pH)

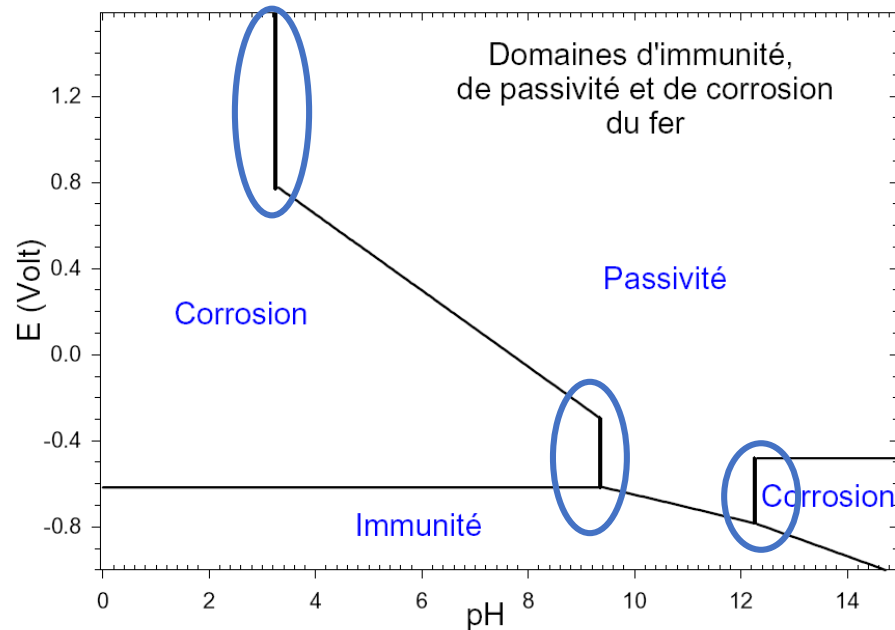


Lignes horizontales : elles correspondent à des espèces ayant des nombres d'oxydation différents mais dont la réaction ne fait pas intervenir de H^+ ou OH^- (échange d'électrons sans modification de pH).

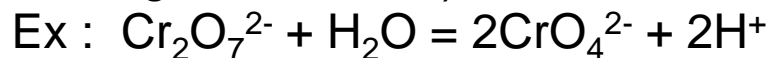


II- Influence du pH, de la précipitation et de la complexation

4. Diagramme de Pourbaix (E-pH)

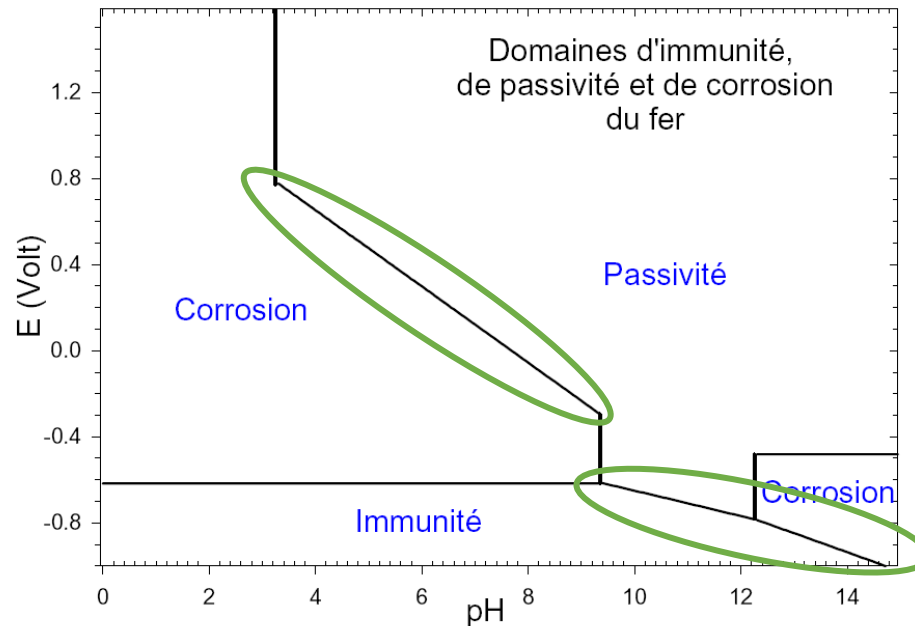


Lignes verticales : elles correspondent à la limite entre deux espèces de même degré d'oxydation. Elles correspondent à des réactions acido-basiques, de précipitation ou de complexation (échange de H^+ ou OH^- sans échange d'électrons).

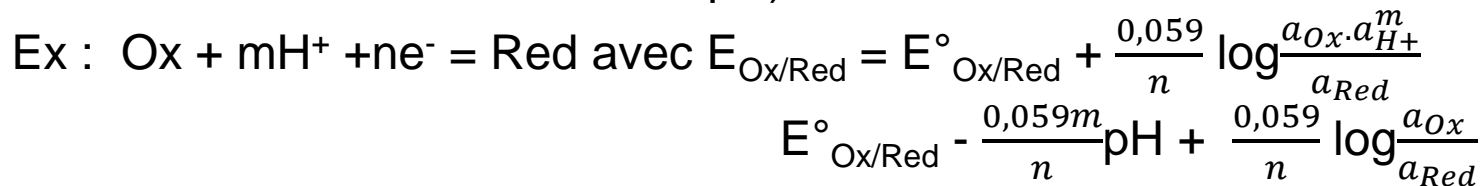


II- Influence du pH, de la précipitation et de la complexation

4. Diagramme de Pourbaix (E-pH)

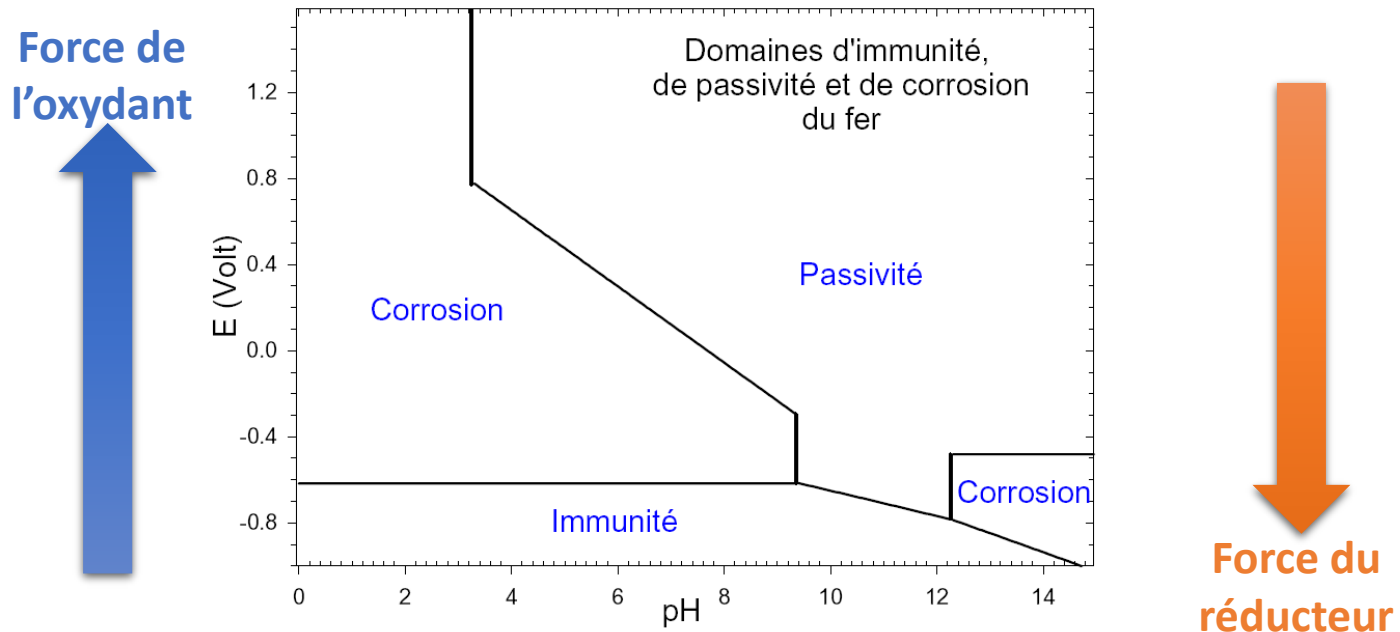


Lignes obliques : elles correspondent à des espèces ayant des nombres d'oxydation différents dont la réaction fait intervenir des H^+ ou OH^- (échange d'électrons avec modification de pH).



II- Influence du pH, de la précipitation et de la complexation

4. Diagramme de Pourbaix (E-pH)

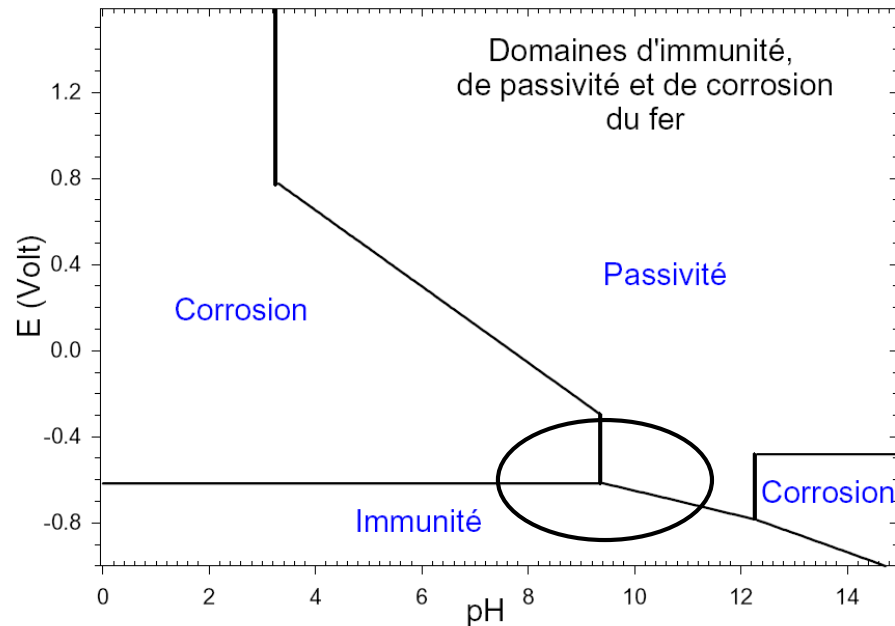


L'oxydant est toujours placé au-dessus et le réducteur en dessous.

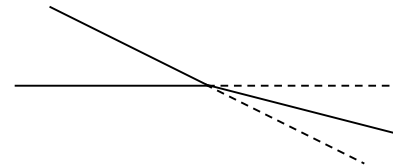


II- Influence du pH, de la précipitation et de la complexation

4. Diagramme de Pourbaix (E-pH)

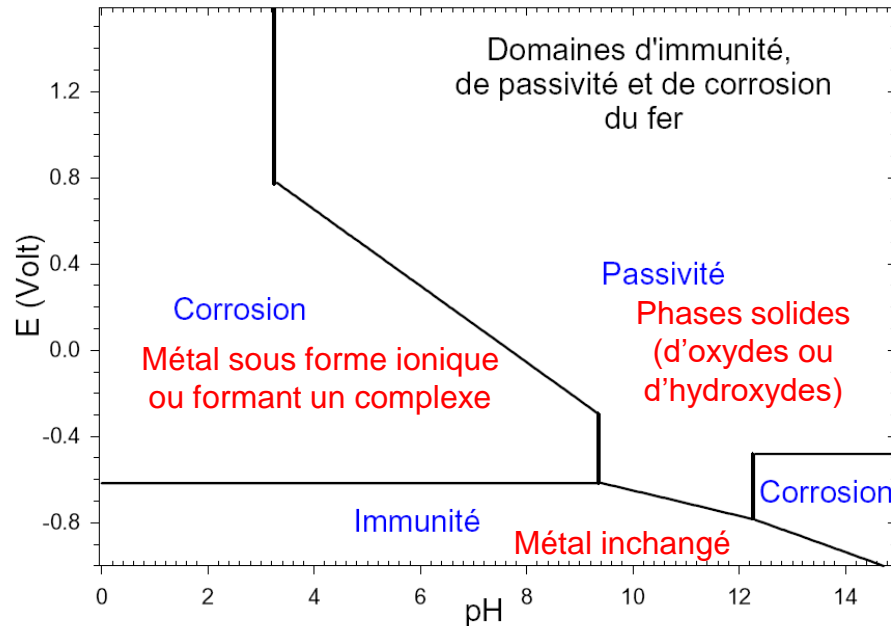


Si deux limites se rejoignent alors une troisième va partir du point d'intersection. La pente de la 3^{ème} vérifie une relation barycentrique à coefficients positifs.



II- Influence du pH, de la précipitation et de la complexation

4. Diagramme de Pourbaix (E-pH)



Les domaines délimités par des traits indiquent les couples de valeurs (E , pH) pour lesquelles UNE espèce est stable

- Domaine de stabilité d'espèces solubles d'un métal = **corrosion du métal**
- Domaine de stabilité d'un de ces oxydes = **passivation du métal**
- Domaine de stabilité d'un métal = **immunité du métal**



II- Influence du pH, de la précipitation et de la complexation

4. Diagramme de Pourbaix (E-pH)

Tracé - Convention

- Quand on étudie la frontière entre A et B, on néglige toutes les espèces autres que A et B
- La somme des concentrations atomiques en fer des espèces dissoutes est égale à une constante arbitraire notée c ; $[A] + [B] = c$
- Si A et B sont des espèces dissoutes on écrit que sur la frontière $[A] = [B] = c/2$
- Les activités des gaz et des espèces insolubles sont prises égales à 1
- Si deux espèces considérées contiennent l'élément étudié au même degré d'oxydation, on utilise les constantes de réaction suivantes pour tracer la **frontière verticale** :
 - K_A s'il s'agit d'un équilibre d'un couple **acido-basique**
 - K_S s'il s'agit d'un équilibre entre une espèce **soluble et une insoluble**
 - K° (ou β) s'il s'agit d'un équilibre entre un ion libre et un **ion complexe** ou entre deux complexes successifs.
- Si deux espèces contiennent l'élément à deux degrés d'oxydation différents, le potentiel de la solution (**frontière horizontale**) est égal au potentiel du couple redox :
Equation de Nernst.

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]^a}{[red]^b}$$



4. Diagramme de Pourbaix (E-pH)

Tracé - Convention

- 1) Recenser toutes les espèces à faire apparaître sur le diagramme avec leurs valeurs des grandeurs thermodynamiques
- 2) Classer les espèces par ordre d'oxydation décroissant => faire un tableau pour chaque N.O., quelles espèces vont apparaître
- 3) Pour chaque N.O. tracer un diagramme de prédominance:
 - Domaines d'existence des hydroxydes ou oxydes
 - Domaines d'existence des complexes
- 4) Faire un tableau regroupant les différentes espèces
- 5) Tracer les différentes frontières séparant les zones de prédominance



II- Influence du pH, de la précipitation et de la complexation

4. Diagramme de Pourbaix (E-pH)

Tracé - Convention

Exemple de l'eau

2 couples :

- H^+/H_2 ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$)
- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

- Couples H^+/H_2 ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) : $2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$

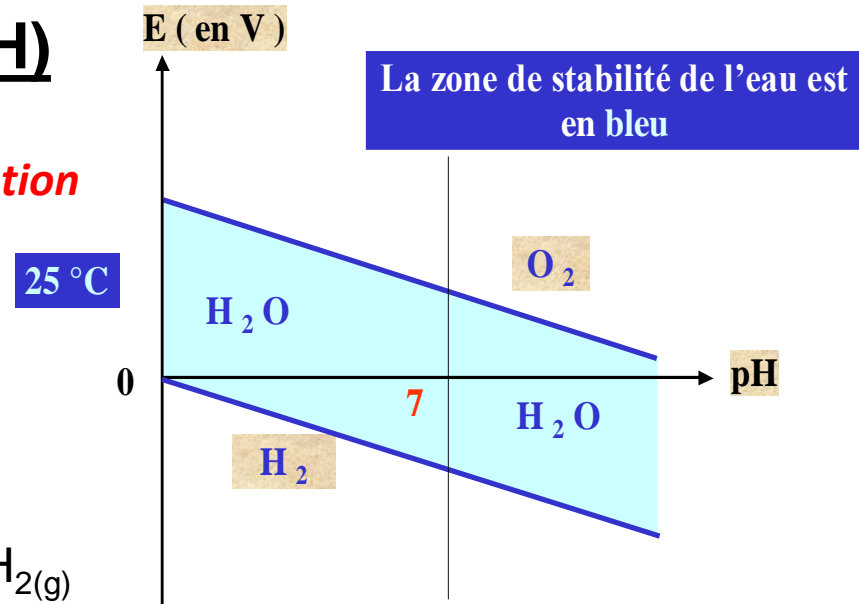
$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E(\text{H}^+/\text{H}_2)^\circ + 0,06/2 \log([\text{H}^+]^2) = -0,06\text{pH}$$

car $E(\text{H}^+/\text{H}_2)^\circ = 0\text{V}$ et $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$

- Couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $1/2 \text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})^\circ + 0,06/2 \log([\text{H}^+]^2) = 1,23 - 0,06\text{pH}$$

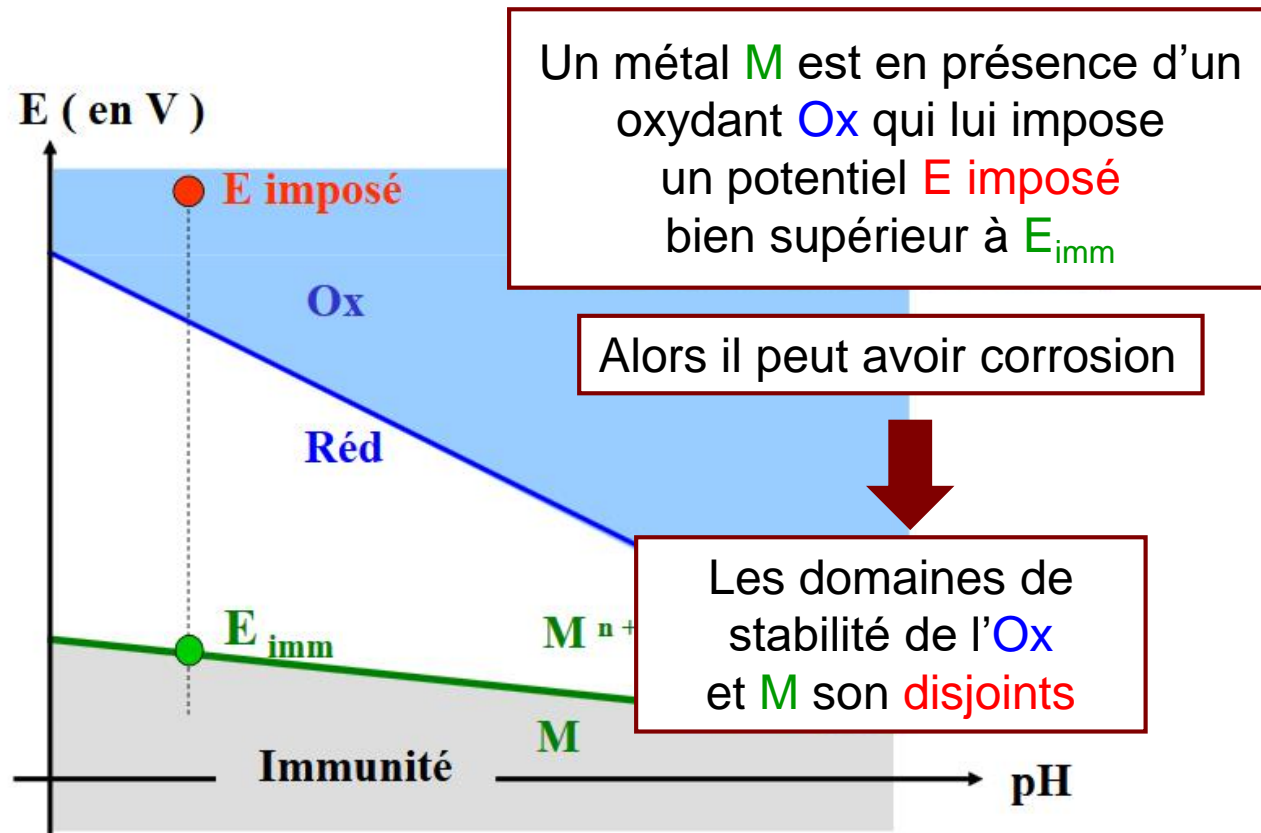
car $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})^\circ = 1,23\text{V}$ et $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$



II- Influence du pH, de la précipitation et de la complexation

4. Diagramme de Pourbaix (E-pH)

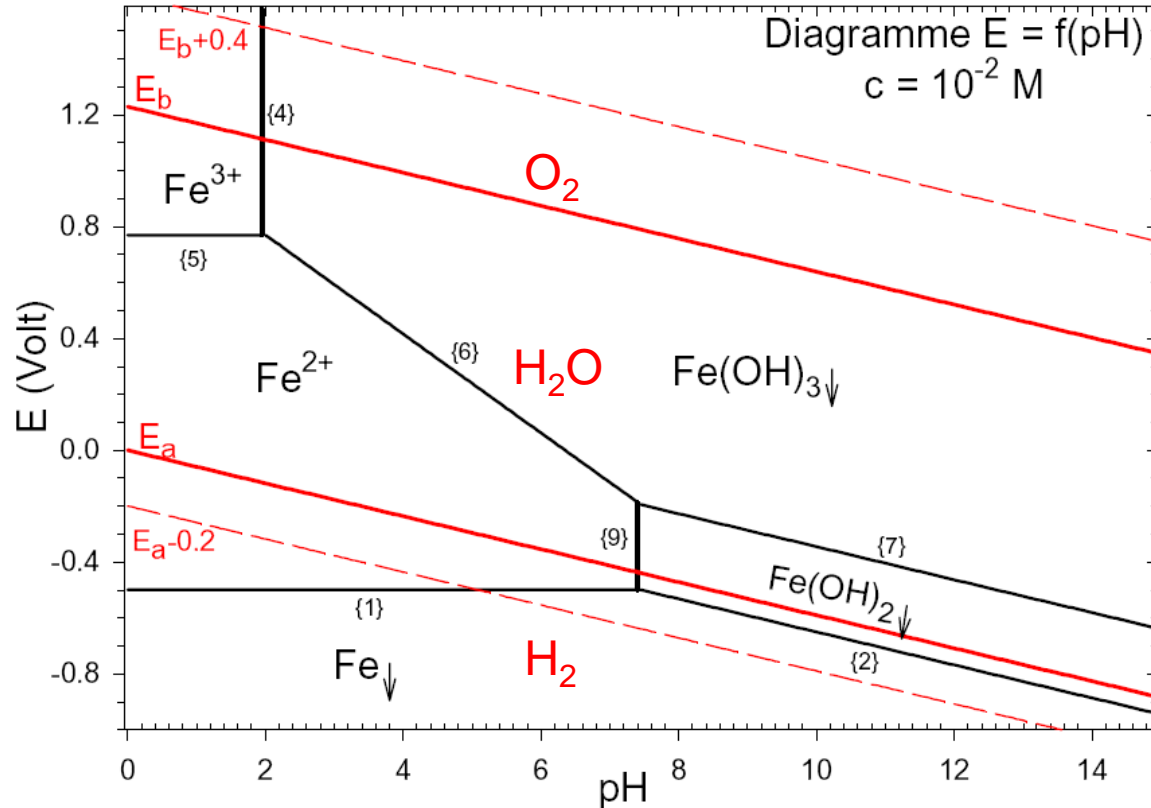
Exploitation



II- Influence du pH, de la précipitation et de la complexation

4. Diagramme de Pourbaix (E-pH)

Exploitation – exemple du fer dans l'eau



4. Diagramme de Pourbaix (E-pH)

Exploitation – exemple du fer dans l'eau

- Chaque espèce possède un domaine d'existence ou de prédominance relative.
- Le domaine du Fe^0 et celui du Fe^{II} sont totalement disjoints. Il n'existe aucune valeur de pH qui permette la coexistence.
- L'oxydation du fer par un oxydant introduit par défaut ne peut conduire qu'à la formation d'ions Fe^{2+} en milieu acide et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en milieu basique.
- O_2 et H_2O n'ont pas de domaines de coexistence donc peuvent à tous pH corroder le fer. Cela se traduit par la réduction des espèces oxydantes.

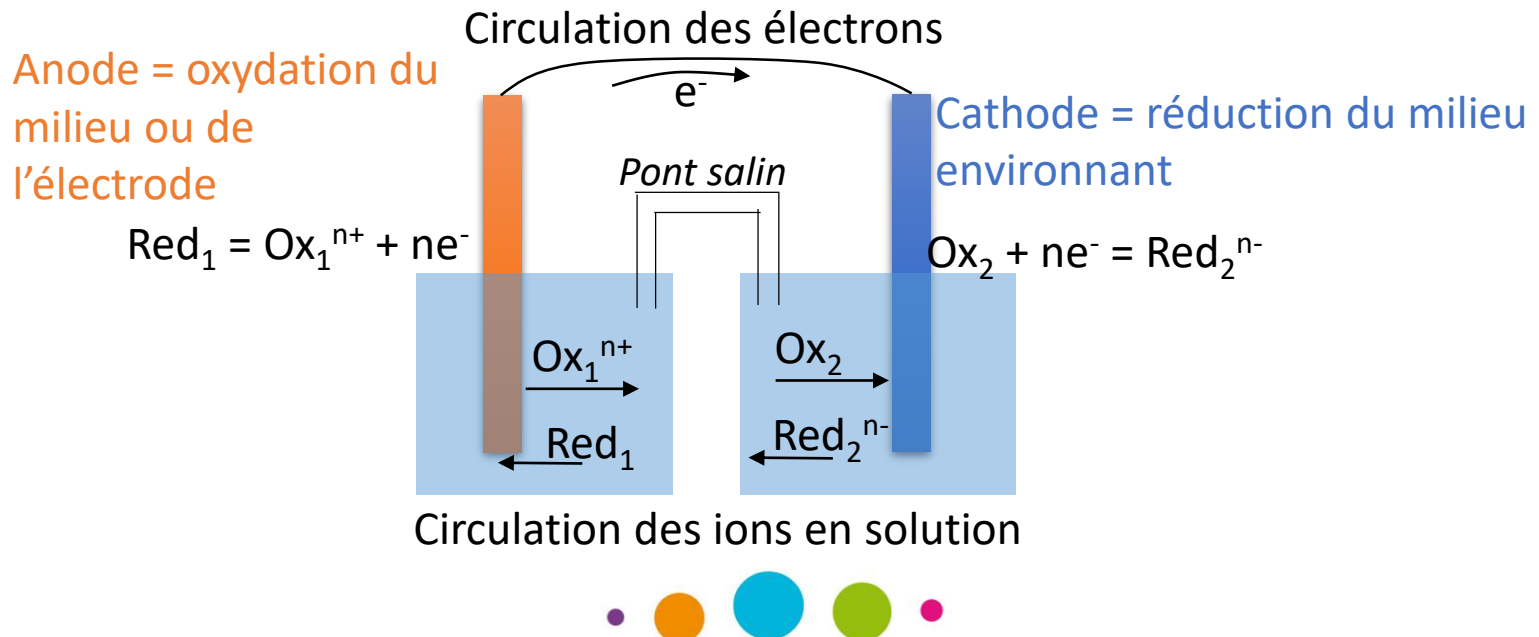


III- Piles et titrages

1. Piles

Micropile formée de 4 zones :

- Zone anodique
- Zone cathodique
- Circulation des électrons dans le métal lui-même ou par un conducteur métallique reliant les 2 électrodes
- Diffusion des ions en solution : électrolyte



III- Piles et titrages

1. Piles

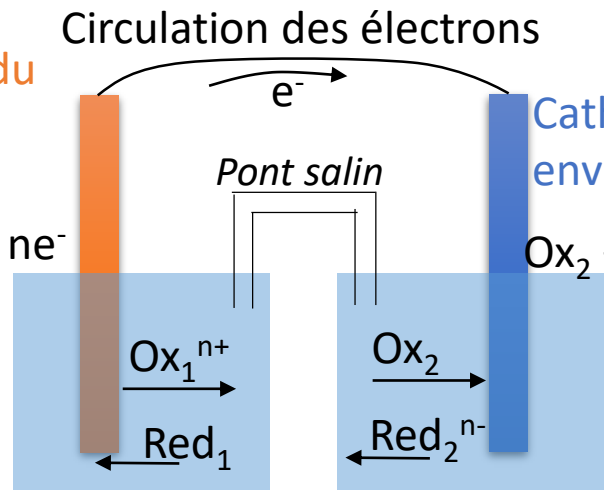
La force électromotrice ou f.e.m est la différence de potentiel électrique entre les deux électrodes en circuit ouvert ($I = 0$).

$$\text{f.e.m} = E_1 - E_2 \text{ par exemple}$$

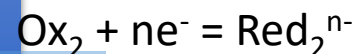
- Si la f.e.m est > 0 , la réaction est spontanée
- Si la f.e.m est < 0 , la réaction n'est pas possible spontanément mais la réaction inverse l'est !

Il est donc important de connaître les potentiels de chaque électrode pour prévoir la réactivité du système

Anode = oxydation du milieu ou de l'électrode



Cathode = réduction du milieu environnant



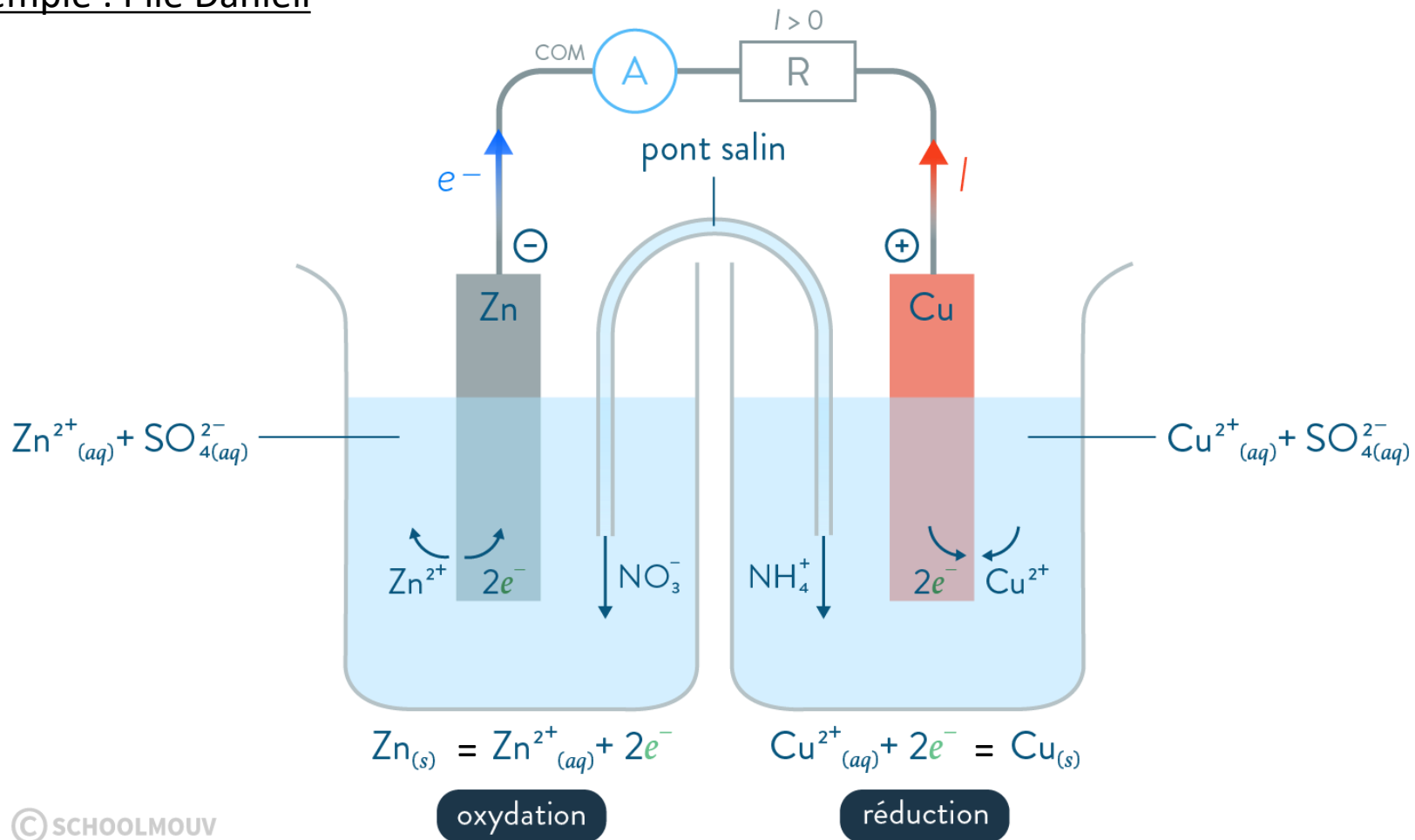
Circulation des ions en solution



III- Piles et titrages

1. Piles

Exemple : Pile Daniell



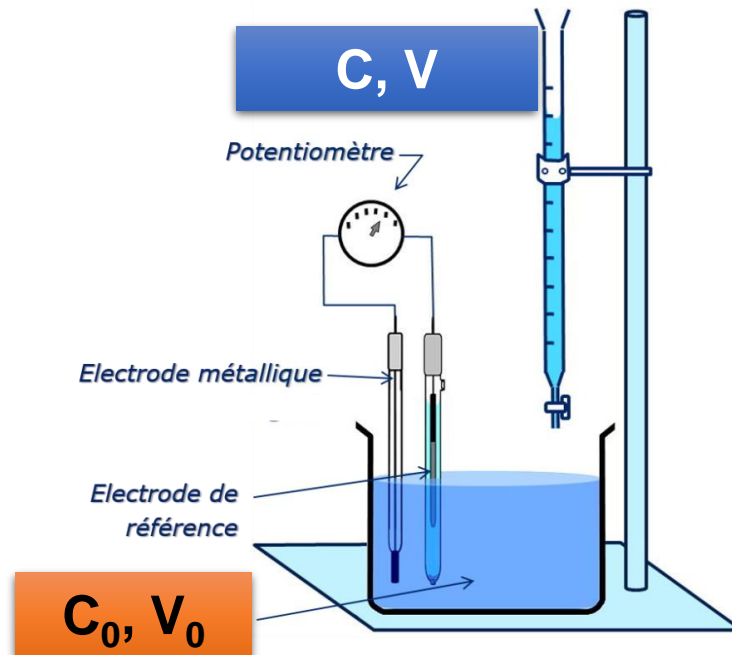
III- Piles et titrages

2. Titrages

a. Titration potentiométrique

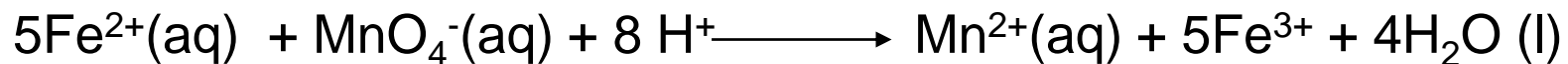
On mesure la différence de potentiel entre une électrode de référence de potentiel constant (électrode au calomel) et une électrode de mesure métallique (indicatrice de la concentration en ion métallique).

Le saut de potentiel permet d'obtenir le point équivalent.

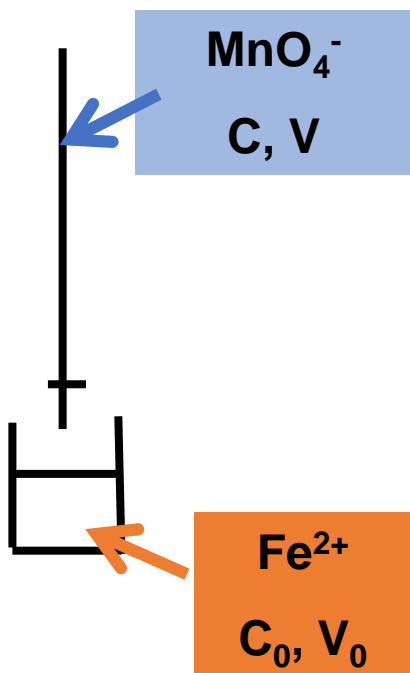


2. Titrages

a. Titration potentiométrique



$$n(\text{MnO}_4^{-})_{\text{ajouté}} = \frac{1}{5} n(\text{Fe}^{2+})_i$$

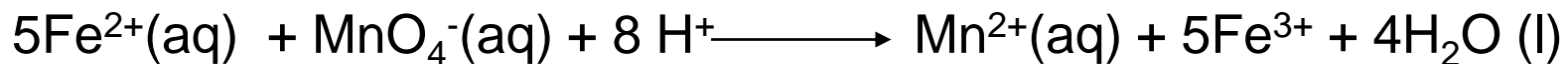


III- Piles et titrages

2. Titrages

a. Titration potentiométrique

$$n(\text{MnO}_4^-)_{\text{ajouté}} = \frac{1}{5} n(\text{Fe}^{2+})_i$$



➤ $V = 0$ C_0V_0 nombre d'électrons échangés n non défini

➤ $0 < V < V_E$ $C_0V_0 - 5CV$ ≈ 0

CV $5CV$

$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \log \frac{5CV}{C_0V_0 - CV}$$

➤ $V = V_E$ ≈ 0 ≈ 0

CV_E C_0V_0

$$E_{\text{eq}} = \frac{E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 5E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + 0,059 \log([\text{H}^+]^8)}{6}$$

➤ $V > V_E$ ≈ 0 $CV - CV_E = C(V - V_E)$ CV_E $C_0V_0 = 5CV_E$

$$E = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \log \frac{V - V_E}{V_E}$$



III- Piles et titrages

2. Titrages

a. Titration colorimétrique

- Les oxydants et réducteurs ont des couleurs différentes.
- Le point d'équivalence est obtenu lors du changement de couleur.
- Des indicateurs colorés peuvent être utilisés pour mieux le changement de couleur et donc le point d'équivalence.



Indicateur coloré : empois d'amidon (I_3^-/KI) : bleu en présence d'iode

