

Chapitre. III. REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

III.1. Equilibres redox

III .1.1. Couples redox

III .1.1.1. Définitions :

- **Oxydant** : une espèce chimique capable de capter des électrons, on le note par ox .
- **Réducteur** : une espèce chimique capable de céder des électrons, on le note red.
- **Oxydation** : une réaction au cours de laquelle on a perte d'électron.
- **Réduction** : une réaction au cours de laquelle on a gain des électrons.
- **Réaction redox** : une réaction au cours de laquelle on a échange d'électrons entre deux couples redox : ox_1/ red_1 et ox_2/ red_2 .

III.1.1.2. Le nombre d'oxydation n.o :

III.1.1.2.1. Définition :

La charge formelle qu'elle apparait sur un constituant comme si l'entité est formée par des ions, on le note n.o. Par conséquent :

- Le n.o d'un élément simple est nul.

Exemple : n.o (Na) = 0 ; n.o (Fe) = 0.

- Le n.o d'un ion (simple ou polyatomique) est égal à sa charge.

Exemple : n.o (Fe^{2+}) = +II ; n.o (Cl^-) = - I ; n.o ($Cr_2O_7^{2-}$) = - II ; n.o (Ce^{4+}) = +IV.

- Le n.o d'une molécule est nul.

Exemple : n.o (CH_4) = 0 ; n.o (CH_3COOH) = 0 ; n.o (NaCl) = 0 ; n.o (H_2SO_4) = 0.

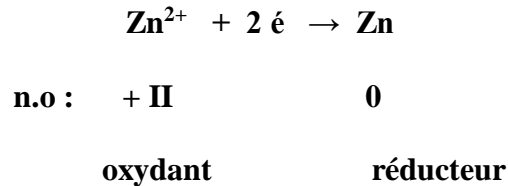
- Le n.o de l'oxygène dans les composés oxygénés est égale à (- II) sauf dans les peroxydes ou son n.o = - I .

Exemple : H_2O_2 ; K_2O_2 ; Na_2O_2 ; $Na_2S_2O_8$

Et dans F_2O ou le n.o = +II.

- Le n.o de l'hydrogène dans les composés hydrogénés est égal à + I sauf dans les hydrures comme : LiH ; NaH ; KH..... Ou son n.o est - I.

III.1.1.2.2. L'oxydoréduction et le n.o :



Le n.o passe de +II à 0 (il diminue).

Définition :

- Un oxydant est une entité dont le n.o peut diminuer.
- Un réducteur est une entité dont le n.o peut augmenter.
- Une oxydation correspond à une augmentation du n.o.
- Une réduction correspond à une diminution du n.o.

III.1.1.2.3. Equilibrage d'une équation redox :

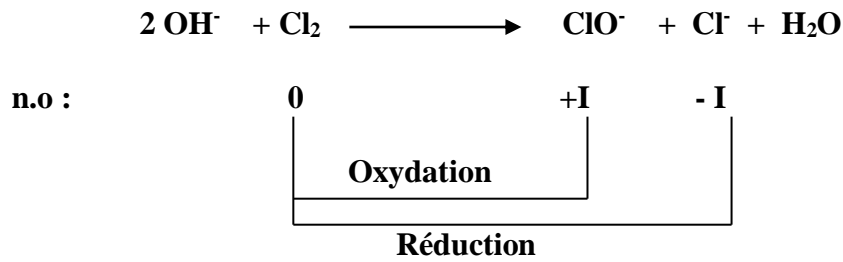
Pour cela :

- ✚ Bilan redox : calcul du n.o et déduire le nombre des électrons échangés.
- ✚ Bilan de charge (N.E) : utiliser H^+ en milieu acide et OH^- en milieu basique.
- ✚ Bilan de matière : conservation de H et O par addition de H_2O .

Remarque : Réaction de dismutation

C'est une réaction au cours de laquelle un élément joue le rôle d'un oxydant et d'un réducteur.

Exemple : dismutation du chlore.



On a deux couples redox :

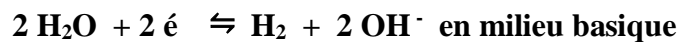
- $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$: le chlore joue le rôle d'un oxydant.
- $\text{ClO}^- / \text{Cl}_2$: le chlore joue le rôle d'un réducteur.

Par conséquent le chlore joue le rôle d'un ampholyte oxydoréduction.

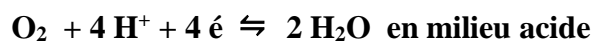
III.1.2. Couples redox de l'eau :

L'eau solvant en solution aqueuse possède des propriétés acido-basique ainsi des propriétés oxydo-réductrices : Il présente deux couples redox :

- H^+ / H_2 en milieu acide ou $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ en milieu basique en effet :



- $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ en milieu acide ou O_2 / OH^- en milieu basique en effet :



III.2. Piles électrochimiques

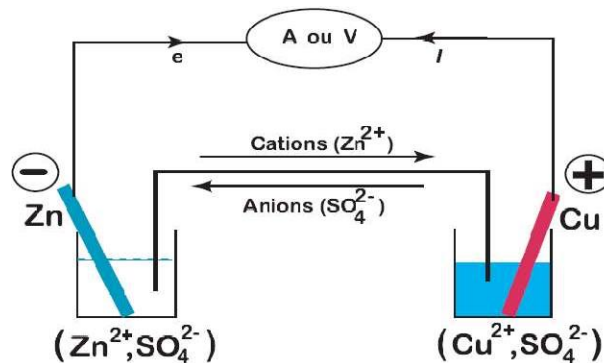
III.2.1. Définition :

- Une pile électrochimique est une source de puissance capable de fournir l'énergie au circuit extérieur.
- Une pile est constituée de deux cellules distinctes ou demi piles dont la communication est assurée par un pont ionique (dit aussi pont salin constitué d'un sel : KCl ; KNO_3 ; NH_4NO_3).

- Une demi-pile d'un est constitué d'un oxydant est son réducteur (même élément chimique).
- On appelle électrode un conducteur assurant la jonction entre la cellule (demi-pile) et le circuit extérieur(lame de cuivre , zinc , fer, platine, graphite.....).
- Une électrode siège d'une oxydation est dite anode.
- Une électrode siège d'une réduction est dite cathode.

III.2.2. Pile Daniell :

La pile Daniell est constituée des couples $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$

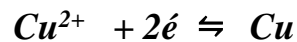


- Dans le compartiment du zinc on a :



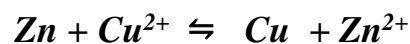
C'est une oxydation et par conséquent l'électrode (lame) de zinc est une anode.

- Dans le compartiment du cuivre on a :

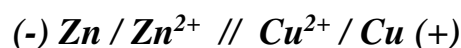


C'est une réduction et par conséquent l'électrode (lame) de cuivre est une cathode.

- L'équation bilan :



On symbolise la pile par :



Remarque :

En général on symbolise une pile électrochimique par :

(-) Electrode(1) / red₁ / ox₁ // Pont ionique // ox₂ / red₂ / Electrode(2) (+)

- Le voltmètre mesure la force électromotrice (ΔE) de la pile :

$$\Delta E = E^+(Cu^{2+}/Cu) - E^-(Zn^{2+}/Zn)$$

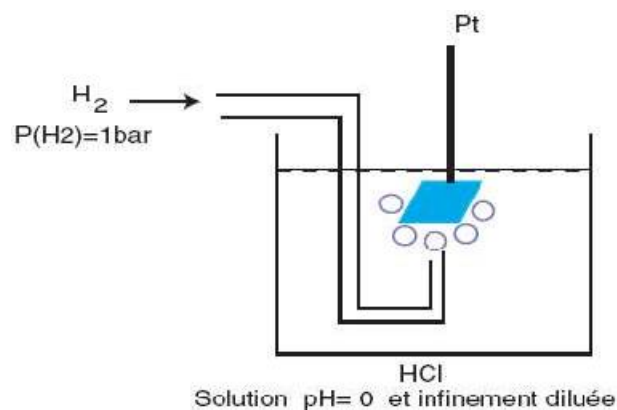
- L'ampèremètre mesure le courant de court-circuit.
- L'électrode de cuivre joue le rôle du pôle positif de la pile.
- Dans le compartiment du cuivre on aura un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre (sa masse augmente).
- Dans le compartiment du zinc, on a dégradation de la lame du zinc (sa masse diminue).

III.2.3. Potentiel de l'électrode :

Puisque ΔE représente la différence de potentiel entre les deux électrodes, alors on définit le potentiel de l'électrode qu'on le note E ou μ qui représente le potentiel de l'électrode par rapport à la solution.

III.2.4. Potentiel standard :

Puisque le potentiel est définie à une constante additive près, alors pour le fixer on choisit une électrode qu'on lui attribue le potentiel nul dans les conditions standards ($P = 1 \text{ Bar}$ et $T = 25^\circ\text{C}$) : C'est l'électrode standard d'hydrogène ; Par conséquent :



$$E^\circ(H^+/H_2) = 0 \text{ (V)}.$$

La demi équation s'écrit : $2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$

Symbolisée par : $Pt / H_{2(g)} / H_3O^+ (1 \text{ mol.L}^{-1})$

Son intérêt : référence électrique $E^\circ(H^+/H_2) = 0 \text{ (V)}$

Définition :

On appelle potentiel standard d'une électrode son potentiel par rapport à l'électrode standard d'hydrogène lorsque toutes les concentrations valent 1 mol.l^{-1} , les pressions partielles des gaz valent 1 Bar ; on le note E° .

III.2.5. Relation entre la force électromotrice d'une pile et l'enthalpie libre ΔG_r de réaction :

Reprenons l'exemple de la pile Daniell. Le fonctionnement de la pile est supposé isotherme, isobare et réversible, cette dernière condition suppose que la pile débite un courant très faible. Pour un avancement élémentaire $d\varepsilon$ de la réaction :



Ce sont $2 d\varepsilon$ moles d'électrons qui traversent le circuit électrique, exprimons la variation élémentaire d'énergie libre :

$$dG = \delta w_e = - E \cdot dq = - 2 \cdot F \cdot E \cdot d\varepsilon$$

$$d'où : \Delta G_r = \left(\frac{\delta G}{\delta \varepsilon} \right)_{T,P} = - 2 \cdot F \cdot E$$

Plus généralement, si n désigne, le nombre de moles d'électrons échangés au cours de la réaction lorsque l'avancement ε progresse d'une unité, on a la relation :

$$\Delta G_r = - n \cdot F \cdot E \text{ et dans les conditions standard : } \Delta G^\circ_r = - n \cdot F \cdot E^\circ$$

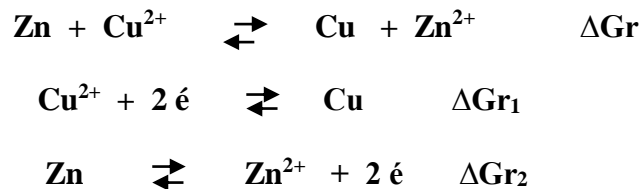
$$\text{Comme : } \Delta G_r = \Delta G^\circ_r + R T \ln Q, \text{ il devient : } E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln Q$$

$$\text{Avec : } Q = \frac{a(Ox)}{a(Red)}$$

III.2.6. Formule de NERNST du potentiel d'électrode :

III.2.6.1. Cas de la pile Daniell :

Toujours dans le cas de la pile Daniell, la réaction :



ΔG_{r1} et ΔG_{r2} sont les enthalpies libres de demi-réaction :

On a : $\Delta G_r = \Delta G_{r1} - \Delta G_{r2}$ et $\Delta G_r = -n.F.E = -n.F(E_1 - E_2)$

En séparant dans cette dernière expression de ΔG_r le terme se rapportant à l'électrode 1 et le terme se rapportant à l'électrode 2, il vient :

$$\Delta G_{r1} = -2 F.E_1 \quad \text{et} \quad \Delta G_{r2} = -2 F.E_2 \quad (n = 2)$$

E_1 et E_2 sont les potentiels d'électrode respectivement du cuivre et du zinc.

Exprimons E_1 :

$$\Delta G_{r1} = \mu(\text{Cu}) - \mu(\text{Cu}^{2+}) - 2 \mu(\text{é}) \quad \text{ou} \quad \mu : \text{potentiel chimique}$$

Par convention, on pose $\mu(\text{é}) = 0$ à toute température.

On supposera également la solution aqueuse idéale de manière à pouvoir assimiler l'activité d'un ion à son concentration.

$$\Delta G_{r1} = \mu^\circ(\text{Cu}) - \mu^\circ(\text{Cu}^{2+}) + R.T \ln [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\text{D'où :} \quad E_1 = -\frac{\Delta G_{r1}}{2 F} = \frac{\mu^\circ(\text{Cu}^{2+}) - \mu^\circ(\text{Cu})}{2 F} + \frac{R T}{2 F} \ln [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\text{Posons :} \quad E_1^\circ = \frac{\mu^\circ(\text{Cu}^{2+}) - \mu^\circ(\text{Cu})}{2 F}$$

$$\text{Il vient :} \quad E_1 = E_1^\circ + \frac{R T}{2 F} \ln [\text{Cu}^{2+}]$$

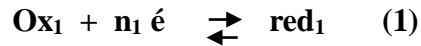
$$\text{De même pour le zinc :} \quad E_2 = E_2^\circ + \frac{R T}{2 F} \ln [\text{Zn}^{2+}]$$

$$\text{Avec :} \quad E_2^\circ = \frac{\mu^\circ(\text{Zn}^{2+}) - \mu^\circ(\text{Zn})}{2 F}$$

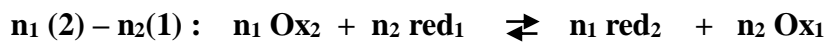
Nous venons de démontrer la très importante formule de Nernst qui donne l'expression du potentiel de l'électrode de zinc ou de cuivre de la pile Daniell.

III.2.6.2. Cas général :

Soient deux couples rédox : Ox_1 / Red_1 et Ox_2 / Red_2



L'équation de la réaction dont la pile est le siège est la combinaison linéaire :



On pose : $n_1.n_2 = n$; introduisons les coefficients stœchiométriques v_1 et v_2 tels que $v_2 = \frac{n_1}{n}$

et $v_1 = \frac{n_2}{n}$.

L'équation de la réaction s'écrit alors $v_2 (1) - v_1(2) : v_2 Ox_2 + v_1 red_1 \rightleftharpoons v_1 red_2 + v_2 Ox_1$

Les relations à retenir sont :

$$\Delta G_{ri} = - n_i F \cdot E_i$$

Et la formule de Nernst :
$$E_i = E^\circ_i + \frac{RT}{n_i \cdot F} \ln \frac{a(ox)}{a(red)}$$

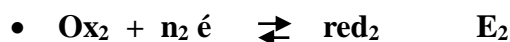
- T la température absolue (°K).
- R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol.l}^{-1}$).
- $F = N.A.e = 96480 \text{ mol.l}^{-1}$ (Farad).
- n le nombre d'électrons échangés.
- a s'appelle l'activité.

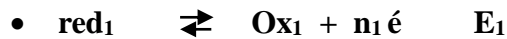
III.3. Prévion d'une réaction redox :

Soit la pile :

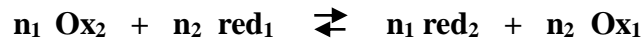


On a :





L'équation de la réaction :



Le quotient de la réaction Q_r est donné par :

$$Q_r = \frac{a_{(\text{ox}_1)}^{n_2} \cdot a_{(\text{red}_1)}^{n_1}}{a_{(\text{Ox}_2)}^{n_1} \cdot a_{(\text{red}_2)}^{n_2}}$$

Appliquons la loi de NERNST pour chaque demi-réaction :

$$E_2 = E^\circ_2 + \frac{R.T}{n_2.F} \ln \frac{a_{(\text{ox}_2)}}{a_{(\text{red}_2)}} \quad E_1 = E^\circ_1 + \frac{R.T}{n_1.F} \ln \frac{a_{(\text{ox}_1)}}{a_{(\text{red}_1)}}$$

On tire que : $E = E^\circ_2 - E^\circ_1 - \frac{R.T}{n_1 n_2 . F} \ln Q_r$

On pose : $E^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1$

On conclut que : $E = E^\circ - \frac{R.T}{n_1 n_2 . F} \ln Q_r$

A l'équilibre (la pile ne débite aucun courant) alors $E_2 = E_1$ et $Q_r = K$ d'où :

$$E^\circ = \frac{R.T}{n_1 n_2 . F} \ln K \Rightarrow \ln K = \frac{n_1 n_2 . F . E^\circ}{R.T}$$

Si $T = 298^\circ\text{K}$ alors on aura :

$$\text{Log } K = \frac{n_1 n_2 E^\circ}{0,06} \Rightarrow K = 10^{\frac{n_1 n_2 E^\circ}{0,06}}$$

Pour $n_1 = n_2 = 1$ on a :

◁ Si $E^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1 > 0,25 \Rightarrow K > 1,5 \cdot 10^4$ La réaction est quantitative dans le sens direct.

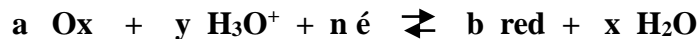
◁ Si $E^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1 < -0,25 \Rightarrow K < 10^{-4}$ La réaction est quantitative dans le sens indirect.

◁ Si $-0,25 < E^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1 < 0,25 \Rightarrow$ équilibre.

III.4. Paramètre influençant le potentiel d'électrode :

III.4.1. Influence du pH sur le potentiel d'électrode :

Certaines réactions d'oxydoréduction font intervenir des protons H^+ . Ainsi la concentration en ions H^+ apparaît dans l'expression du potentiel d'électrode et ce dernier peut donc s'exprimer en fonction du pH.



$$E = E^\circ + \frac{R.T}{nF} \text{Ln} \frac{[\text{Ox}]^a \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^y}{[\text{red}]^b}$$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^y}{[\text{red}]^b}$$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{red}]^b} + \frac{0,06}{n} \log [\text{H}_3\text{O}^+]^y$$

Or
$$pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

D'où
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{red}]^b} - y \frac{0,06}{n} pH$$

On remarque : Quand le pH augmente le potentiel d'électrode E diminue

On pose $E' = E^\circ - y \frac{0,06}{n} pH$ est appelé potentiel normal apparent.

Une application importante de la relation $E = f(\text{pH})$ est la détermination du pH d'une solution par simple mesure du potentiel d'électrode . La courbe $E = f(\text{pH})$ peut être tracer.

III.4.2. Influence du Ks sur le potentiel d'électrode :

Le sens d'une réaction redox peut être influencé également par la formation de précipités. Ainsi, le potentiel d'électrode peut s'exprimer en fonction du produit de solubilité Ks du sel considéré. Soit par exemple une lame d'un métal M plongeant dans une solution contenant des ions M^{y+} .



$$E_{(M^{y+}/M)} = E^\circ_{(M^{y+}/M)} - \frac{0,06}{y} \log [M^{y+}]$$

Si l'on ajoute à la solution des ions B^x de manière à faire précipiter le sel M_xB_y .

On aura :



$$K_s = [M^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y \Rightarrow [M^{y+}] = \left(\frac{K_s}{[B^{x-}]^y} \right)^{\frac{1}{x}}$$

$$E_{(M^{y+}/M)} = E^\circ_{(M^{y+}/M)} + \frac{0,06}{y} \log \left(\frac{K_s}{[B^{x-}]^y} \right)^{\frac{1}{x}}$$

$$E_{(M^{y+}/M)} = E^\circ_{(M^{y+}/M)} + \frac{0,06}{x y} \log K_s + \frac{0,06}{x y} \log \frac{1}{[B^{x-}]^y}$$

$$pK_s = - \log K_s$$

$$E_{(M^{y+}/M)} = E^\circ_{(M^{y+}/M)} - \frac{0,06}{x y} pK_s - \frac{0,06}{x} \log [B^{x-}]$$

On remarque : Quand le pKs du sel augmente le potentiel d'électrode E diminue.

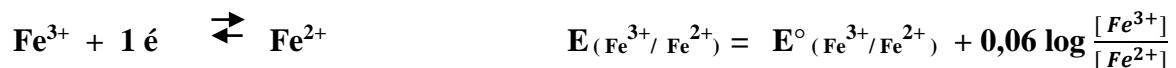
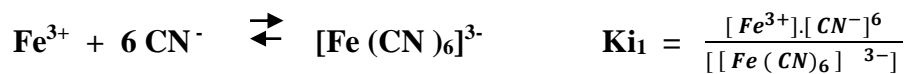
$$E_{(M^{y+}/M)} = E^{\circ/}_{(M^{y+}/M)} - \frac{0,06}{x} \log [B^{x-}] \text{ avec } E^{\circ/} = E^\circ_{(M^{y+}/M)} - \frac{0,06}{x y} pK_s$$

$E^{\circ/}$: est appelé potentiel normal apparent.

III.4.3. Influence du Ki sur le potentiel d'électrode :

Le sens d'une réaction redox peut être influencé par la formation de complexes.

Soit par exemple le couple Fe^{3+} / Fe^{2+} . En présence d'ions CN^- . Il se forme les complexes $[Fe(CN)_6]^{3-}$ et $[Fe(CN)_6]^{4-}$.



$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{K_{i1}}{K_{i2}} \cdot \frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}$$

$$E = E^\circ + 0,06 \log \frac{K_{i1}}{K_{i2}} + 0,06 \log \frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}$$

On remarque : Comme le rapport des constantes d'instabilité augmente le potentiel d'électrode augmente aussi.

$$E = E^{\circ'} + 0,06 \log \frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_6]^{4-}}} \quad \text{avec :} \quad E^{\circ'} = E^{\circ} + 0,06 \log \frac{K_{i1}}{K_{i2}}$$

$E^{\circ'}$: est appelé potentiel normal apparent.

III.5. Application de l'oxydo-réduction :

III.5.1. Classification des couples redox :

III.5.1.1. Echelle des potentiels standard :

On attribue le potentiel zéro à l'électrode standard à l'hydrogène (E.S.H).

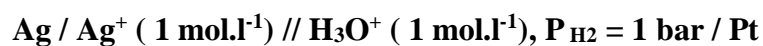
$$E^{\circ} (\text{E.S.H}) = 0 (\text{V})$$

Désormais, il est possible de déterminer tout potentiel d'électrode E_x , il suffit d'associer cette électrode à l'E.S.H, et de mesurer la différence de potentiel :

$$E = E_x - E_{(\text{E.S.H})}$$

D'où :
$$E_x = E + E_{(\text{E.S.H})}$$

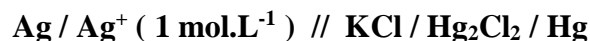
Par exemple, pour mesurer le potentiel standard du couple Ag^+ / Ag , on constitue la pile :



On a :
$$E = E^{\circ}_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})} - E_{(\text{E.S.H})} = E^{\circ}_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})}$$

La mise en œuvre de l'électrode à hydrogène étant délicate, on préfère utiliser

l'électrode au calomel saturée au chlorure de potassium (E.C.S) et mesurer la f.e.m de la pile.



On a :
$$E = E^{\circ}_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})} - E^{\circ}_{(\text{E.C.S})}$$

D'où :
$$E^{\circ}_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})} = E + E^{\circ}_{(\text{E.C.S})}$$

Or à 25°C , $E^{\circ}_{(\text{E.C.S})} = 0,25 \text{ V}$

On trouve : $E = 0,55 \text{ V}$, d'où : $E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = 0,80 \text{ V}$.

III.5.1.2. Prédiction des réactions redox :

Considérons une pile à deux compartiments : (1) Pt / $\text{ox}_1, \text{red}_1$ // $\text{ox}_2, \text{red}_2$ / Pt (2)

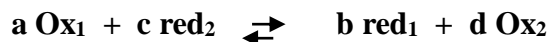
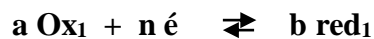
En supposant que $E^\circ_1 > E^\circ_2$

$$E_1 = E^\circ_1 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{ox}_1]^a}{[\text{red}_1]^b}$$

$$E_2 = E^\circ_2 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{ox}_2]^d}{[\text{red}_2]^c}$$

La pile débite du courant jusqu'à ce que $E_1 = E_2$ d'où $\Delta E = E_1 - E_2 = 0$

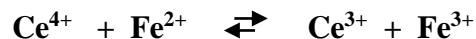
Ox_1 est l'oxydant du couple du potentiel le plus élevé c.à.d. que c'est l'oxydant le plus fort. Il réagit avec le réducteur le plus fort donc on a :



La réaction prépondérante est donc celle qui correspond à de l'oxydant et du réducteur les plus forts.

Exemple : Pour les couples $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ ($E^\circ = 0,78 \text{ V}$) et $\text{Ce}^{3+} / \text{Ce}^{4+}$ ($E^\circ = 1,70 \text{ V}$).

La réaction possible spontanément est :



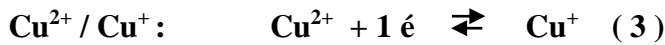
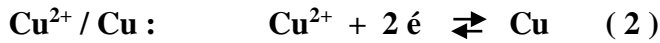
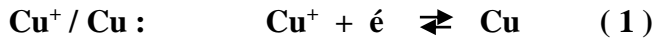
De même $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ se produit spontanément vu que

$E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0,76 \text{ V}$ et $E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = +0,34 \text{ V}$.

III.5.2. Relation entre les potentiels de couples redox dépendant :

On considère trois espèces d'un même élément chimique et de degrés d'oxydation différents, par exemple pour le cuivre, on choisit : Cu ; Cu^+ ; Cu^{2+} .

On peut écrire trois couples redox :



Ces trois couples ne sont pas indépendants, par exemple, la troisième demi-équation redox est une combinaison linéaire des deux premières :

$$(3) = (2) - (1)$$

$$\text{On a donc : } \Delta G_3 = \Delta G_2 - \Delta G_1$$

$$\text{Ou : } -n_3 F.E_3 = -n_2 F.E_2 - (-n_1 F.E_1)$$

$$\text{Soit ici : } E_3 = 2 E_2 - E_1$$

$$E^\circ_{1(\text{Cu}^+ / \text{Cu})} = 0,52 \text{ V et } E^\circ_{2(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})} = 0,34 \text{ V}$$

$$\text{On calcule } E^\circ_{3(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})} = 2 E^\circ_2 - E^\circ_1 = 0,16 \text{ V.}$$

III.5.3. Détermination de la constante d'équilibre :



$$\text{à l'équilibre : } E_1 = E_2 \implies \Delta E = 0$$

$$E^{\bullet}_1 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{red}_1]^b} = E^{\bullet}_2 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}_2]^d}{[\text{red}_2]^c}$$

$$\implies E^{\bullet}_1 - E^{\bullet}_2 = \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}_2]^d}{[\text{red}_2]^c} - \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{red}_1]^b}$$

$$\implies E^{\bullet}_1 - E^{\bullet}_2 = \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}_2]^d [\text{red}_1]^b}{[\text{red}_2]^c [\text{Ox}_1]^a}$$

$$\implies E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 = \frac{RT}{nF} \log K \text{ avec } K = \frac{[\text{Ox}_2]^d [\text{red}_1]^b}{[\text{Ox}_1]^a [\text{red}_2]^c}$$

$$\implies \log k = \frac{nF(E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2)}{RT}$$

La réaction est donc d'autant plus complète que l'écart des potentiels normaux est plus important.

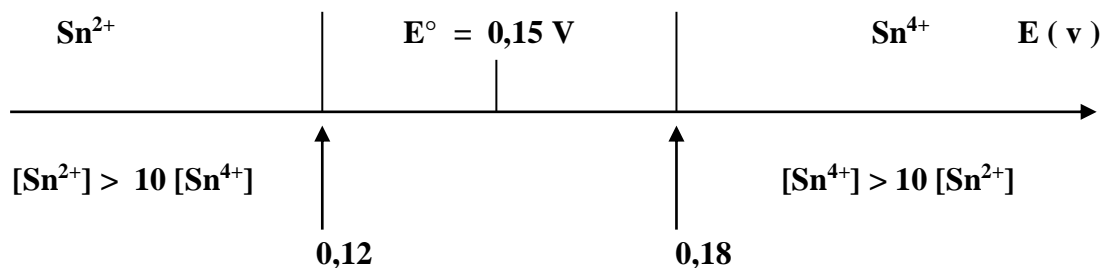
III.6. Les diagrammes d'oxydoréduction :

III.6.1. Diagramme de prédominance des espèces :

Soit le couple : $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$; $E^\circ = 0,15 \text{ V}$.

La formule de Nernst donnée à 25°C : $E = 0,15 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$

Etudions la prépondérance des espèces selon le potentiel de la solution :



A potentiel élevé, le milieu est oxydant : c'est l'oxydant Sn^{4+} qui prédomine.

A potentiel faible, le milieu est réducteur : c'est le réducteur Sn^{2+} qui prédomine.

III.6.2. Titrage redox :

III.6.2.1. Définitions :

Ils sont réalisés pour déterminer la concentration dans une solution d'une espèce ayant des propriétés oxydo- réductrices. La réaction de dosage doit être quantitative (différence de potentiel entre les deux couples suffisante), unique (pas d'autres espèces susceptibles de réagir avec la solution titrant ou les espèces formées) et rapide.

A l'équivalence, les réactifs ont été mélangés en proportions stœchiométrique, c'est à dire que la quantité d'électrons peut capter l'oxydant est alors égale à la quantité d'électrons qu'est susceptible de céder le réducteur.

La detection de l'équivalence peut être réalisée de différentes manières:

- ♦ un des réactifs ou l'un des produits est coloré (MnO_4^- , I_2 ...) et l'apparition de la couleur du produit ou la disparition de la couleur du réactif indique l'équivalence ;

- ♦ suivi de l'évolution du potentiel des couples oxydo-réducteurs, l'équivalence se traduisant par un saut de potentiel ;
- ♦ à l'aide d'indicateurs colorés d'oxydoréduction.

III.6.2.2. Indicateurs colorés d'oxydoréduction :

On en distingue deux types:

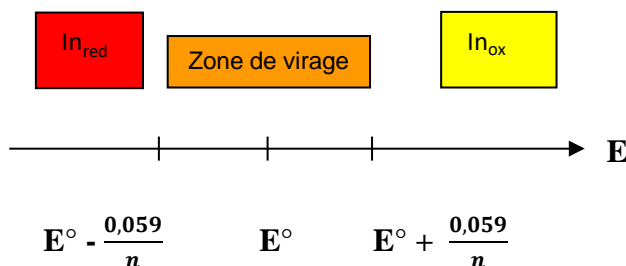
- ♦ les indicateurs rédox généraux c'est à dire des substances qui changent de couleur lorsqu'elles sont oxydées ou réduites
- ♦ les indicateurs spécifiques.

III.6.2.3. Les indicateurs redox généraux:

La demi-équation d'oxydo-réduction s'écrit : $\text{In}_{\text{ox}} + n e \rightleftharpoons \text{In}_{\text{red}}$

La relation de Nernst pour ce couple s'écrit: $E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{ox}}]}{[\text{In}_{\text{red}}]}$ à 25°C et en identifiant les activités aux concentrations. La forme oxydée de l'indicateur prédomine, et sa couleur aussi lorsque: $\frac{[\text{In}_{\text{ox}}]}{[\text{In}_{\text{red}}]} \geq 10$. La forme réduite prédomine lorsque:

$\frac{[\text{In}_{\text{ox}}]}{[\text{In}_{\text{red}}]} \leq 10$. Ceci se traduit en terme de potentiel par le diagramme de predominance ci-dessous:



III.6.2.4. Les indicateurs spécifiques:

Ce sont des espèces chimiques qui en s'associant avec le réducteur ou l'oxydant forment des espèces colorées ; on peut citer l'amidon qui colore en bleu foncé les solutions contenant du diiode ou les ions thiocyanates SCN^- qui colorent en rouge les solutions contenant des ions Fe^{3+} par formation du complexe $[\text{FeSCN}]^{2+}$.

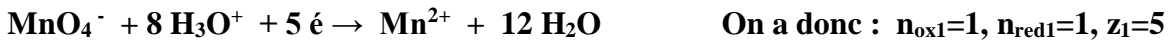
III.6.2.5. Titrage d'oxydo-réduction par potentiométrie:

Le potentiel des couples oxydo-réducteurs en présence varie au cours du dosage puisque les concentrations de ces espèces varient. Puisque l'on ne peut mesurer

que des différences de potentiel, on mesure la différence de potentiel entre une électrode de référence et une électrode indicatrice inerte vis à vis des espèces en solution, généralement en platine.

Exemple du dosage d'une solution contenant des ions Fe²⁺ par une solution de permanganate MnO₄⁻.

Solution oxydante : couple MnO₄⁻/Mn²⁺ (E°₁=1,51V)



Solution réductrice : couple Fe³⁺/Fe²⁺ (E°₂= 0,77V)



L'équation-bilan s'écrit : MnO₄⁻ + 5 Fe²⁺ + 8 H₃O⁺ → Mn²⁺ + 5 Fe³⁺ + 12 H₂O

◇ L'équivalence est atteinte lorsque le nombre d'électrons que peut capter l'oxydant est égale au nombre d'électrons susceptible d'être cédé par le réducteur c'est à dire :

$c_2 v_2 = 5 c_1 v_{\text{éq}}$

Le volume à l'équivalence s'écrit donc : $V_{\text{éq}} = \frac{c_2 V_2}{5 c_1}$

◇ **Avant l'équivalence** : le potentiel s'écrit à partir de l'expression du potentiel du couple Fe³⁺/Fe²⁺ (la concentration en MnO₄⁻ est infinitésimale et impossible à exprimer) :

◇ **Bilan de matière** :

Calcul de la constant d'équilibre:

$\Delta G^\circ = - n F \cdot E^\circ = - R \cdot T \ln K = - 5 F (E^\circ_1 - E^\circ_2)$

Soit : $\log K = \frac{5 (1,51 - 0,77)}{0,06} = 61,66 \Rightarrow K = 4,65 \cdot 10^{61}$

	MnO_4^-	$+ 5 \text{Fe}^{2+}$	$+ 8 \text{H}_3\text{O}^+$	\rightleftharpoons	Mn^{2+}	$+ 5 \text{Fe}^{3+}$	$+ 12 \text{H}_2\text{O}$
$V = 0$	0	$c_0 v_0$	1		0	0	
$V < V_e$	ε	$c_0 v_0 - 5 c_1 v$	1		$c_1 v$	$5 c_1 v$	
$V = V_e$	ε	ε	1		$c_1 v_e$	$5 c_1 v_e$	
$V > V_e$		$c_1 (v - v_e)$	ε		$c_1 v_e$	$5 c_1 v_e$	

Les concentrations des espèces s'écrivent:

$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{c_2 V_2 - 5 c_1 V_1}{V_2 + V_1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{5 c_1 V_1}{V_2 + V_1}$ et $[\text{Mn}^{2+}] = \frac{c_1 V_1}{V_2 + V_1}$

Le potentiel s'écrit donc:

$$E = E_2 = E^\circ_2 + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^\circ_2 + 0,059 \log \frac{5 c_1 V_1}{c_2 V_2 - 5 c_1 V_1} \quad (\text{voir figure})$$

On Remarque qu'à la demi-équivalence, (lorsque $v_1 = \frac{V_{\text{éq}}}{2}$), on a $E = E^\circ_2$ (voir figure)

◇ **A l'équivalence:**

D'après le bilan de matière: $n \text{ Mn}^{2+}$ (formé) = $c_1 v_{\text{éq}}$ et $[\text{Mn}^{2+}] = \frac{c_1 V_{\text{éq}}}{v_{\text{éq}} + v_2}$

Et $n \text{ Fe}^{3+}$ (formé) = $5 c_1 v_{\text{éq}}$ et $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{5 c_1 V_{\text{éq}}}{v_{\text{éq}} + v_2}$.

Nous avons vu d'autre part que: $c_2 v_2 = 5 c_1 v_{\text{éq}}$ ou encore, $n \text{ Fe}^{2+}$ initial = $5 n \text{ MnO}_4^-$ versé.

Or: $n \text{ Fe}^{2+}$ (initial) = $n \text{ Fe}^{2+}$ (restant) + $n \text{ Fe}^{3+}$ (formé)

et $n \text{ MnO}_4^-$ (versé) = $n \text{ MnO}_4^-$ (restant) + $n \text{ Mn}^{2+}$ (formé)

On obtient alors: $n \text{ Fe}^{2+}$ (restant) + $n \text{ Fe}^{3+}$ (formé) = $5 [n \text{ MnO}_4^- \text{ (restant)} + n \text{ Mn}^{2+} \text{ (formé)}]$.

C'est à dire $n \text{ Fe}^{2+}$ (restant) + $5 c_1 v_{\text{éq}} = 5 [n \text{ MnO}_4^- \text{ (restant)} + c_1 v_{\text{éq}}]$.

On obtient donc: $n \text{ Fe}^{2+}$ (restant) = $5 n \text{ MnO}_4^-$ (restant), soit: $5 [\text{MnO}_4^-] = [\text{Fe}^{2+}]$

Le potentiel s'écrit:

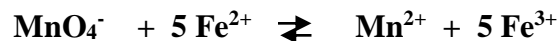
$$E_{\text{éq}} = E^\circ_1 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = E^\circ_2 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

On peut alors écrire: $6 E_{\text{éq}} = 5 E^\circ_1 + E^\circ_2 + 0,059 \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]}$.

C'est à dire: $6 E_{\text{éq}} = 5 E^\circ_1 + E^\circ_2$ donc: $E_{\text{éq}} = \frac{5 E^\circ_1 + E^\circ_2}{6}$ (voir figure).

◇ **Après l'équivalence:** le potentiel s'écrit à partir de l'expression du potentiel du couple: $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ (la concentration en Fe^{2+} est infinitesimal et impossible à exprimer):

Bilan de matière:



Quantités introduites: $c_1 v_1$ $c_2 v_2$

Quantités à l'équilibre: $c_1 (v_1 - v_{\text{éq}})$ ε $c_1 v_{\text{éq}}$ $5 c_1 v_{\text{éq}}$

Les concentrations des espèces s'écrivent donc:

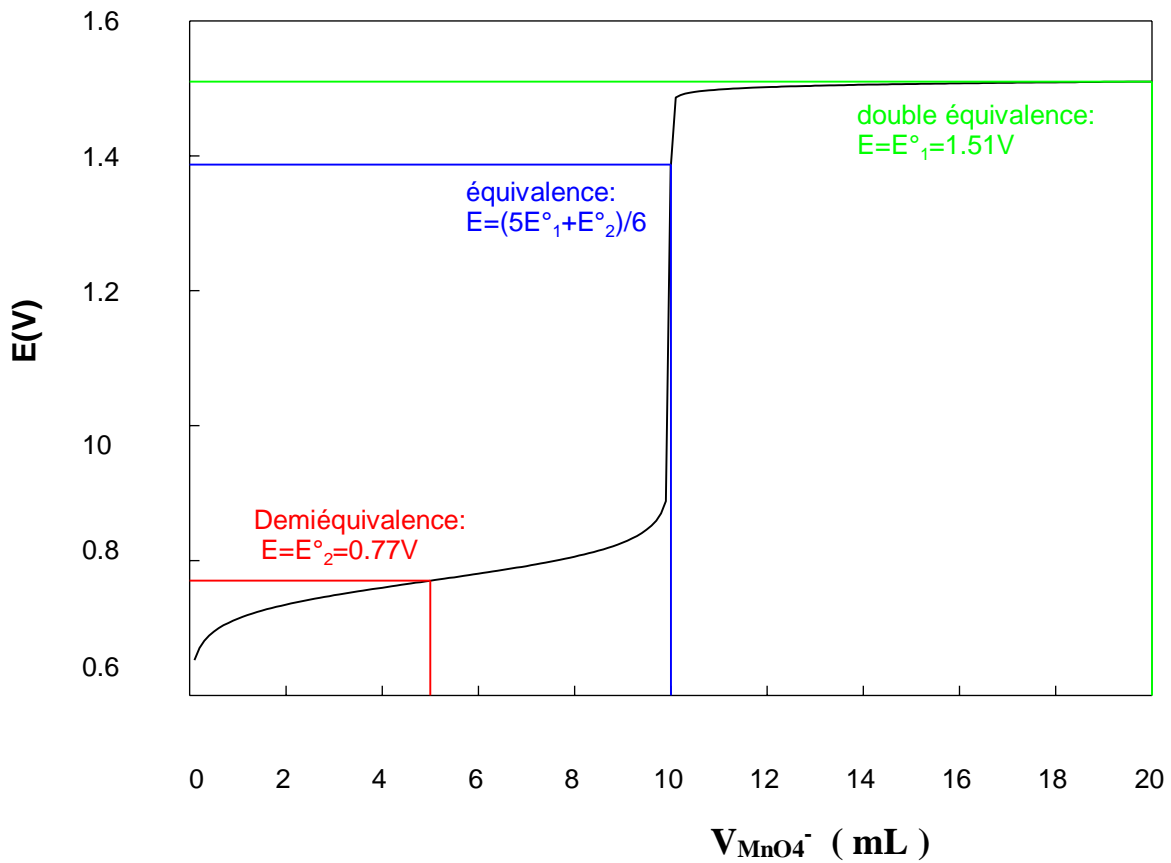
$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{c_1 (v_1 - v_{\text{éq}})}{v_2 + v_1}, [\text{Mn}^{2+}] = \frac{c_1 v_{\text{éq}}}{v_2 + v_1} \text{ et } [\text{Fe}^{2+}] = \frac{5 c_1 v_{\text{éq}}}{v_2 + v_1}$$

Le potentiel s'écrit donc: $E = E_1 = E^{\circ}_1 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = E^{\circ}_1 + \frac{0,059}{5} \log \frac{V_1 - V_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}}$

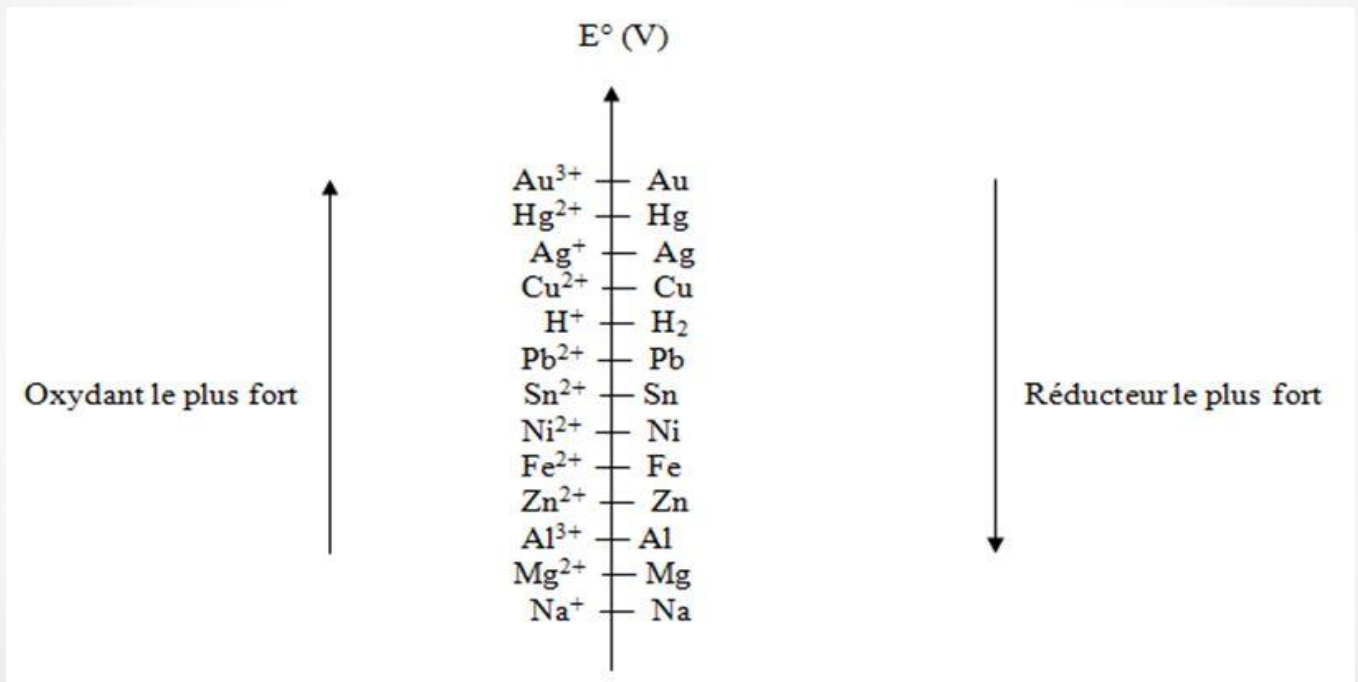
On remarque qu'à la double équivalence (lorsque $v_1 = 2 v_{\text{éq}}$).

On a: $E = E^{\circ}_1$ (voir figure).

Figure: $E = f(V_{MnO_4^-})$ avec $c_1 = 0,02 \text{ M}$, $c_2 = 0,1 \text{ M}$ et $v_2 = 10 \text{ ml}$



Classification électrochimique



Au ²⁺ /Au	+ 1,50
Ag ⁺ /Ag	+ 0,80
Cu ²⁺ /Cu	+ 0,34
H ⁺ /H ₂	0,00
Pb ²⁺ /Pb	- 0,13
Sn ²⁺ /Sn	- 0,14
Ni ²⁺ /Ni	- 0,23
Fe ²⁺ /Fe	- 0,44
Zn ²⁺ /Zn	- 0,76
Al ³⁺ /Al	- 1,66
Mg ²⁺ /Mg	- 2,37

pouvoir oxydant
croissant du cation

Hg ²⁺	Hg
Ag ⁺	Ag
Cu ²⁺	Cu
Pb ²⁺	Pb
Fe ²⁺	Fe
Zn ²⁺	Zn
Al ³⁺	Al
Mg ²⁺	Mg

pouvoir réducteur
croissant du métal