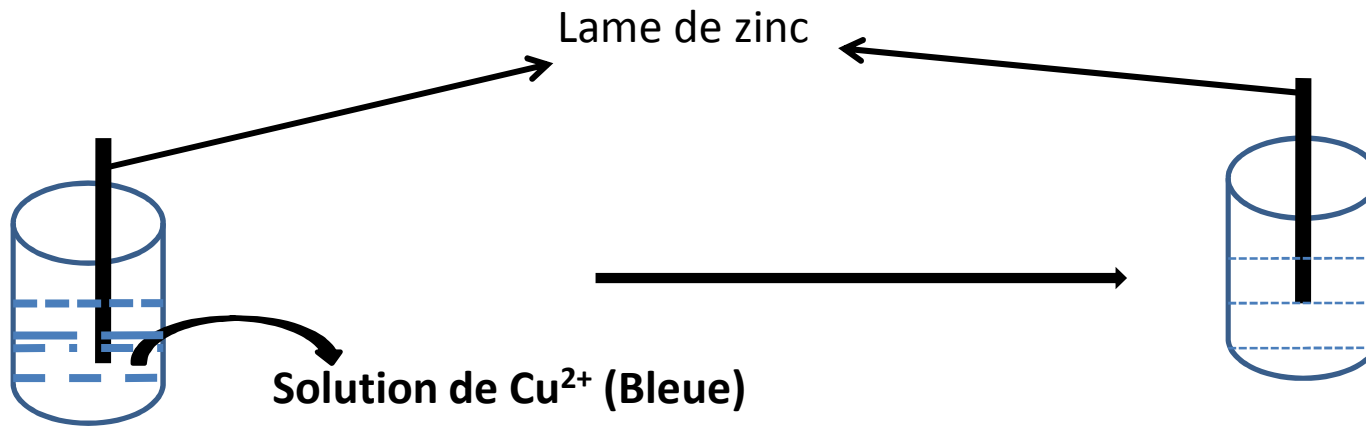


CHAP V : Réactions d'oxydo réduction

Transfert d'électrons

V -1 Notion d'oxydant et de réducteur Couple redox



- 1) Dépôt de Cu sur la lame de zinc (rouge sombre)
- 2) Affaiblissement De la teinte bleue
- 3) passage des ions de Zn^{2+} à la solution

Le bilan de la réaction s'écrit : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

Zn donne 2 électrons et se transforme en Zn^{2+} selon la réaction: $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Cu^{2+} gagne ces 2 électrons et se transforme en Cu selon la réaction $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$

Le Zn qui donne des électrons est le réducteur

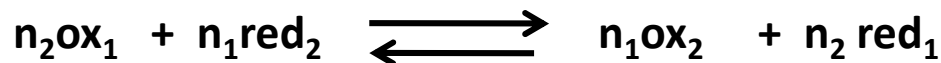
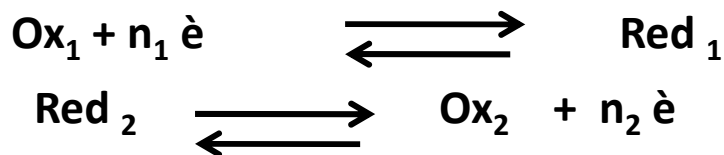
L'ion Cu^{2+} qui accepte les électrons est l'oxydant

Définition: Un oxydant est une entité capable de fixer des e^-

Un réducteur est une entité capable de céder des e^-

Nous dirons que Cu^{2+}/Cu est un couple redox de même Zn^{2+}/Zn

On écrit:



Les e^- échangés entre Ox_1 et Red_2
n'apparaissent pas dans cette équation

V- 2 Nombre d'oxydation d'un élément

Le n^{bre} d'oxydation no d'un élément chimique impliqué dans un composé donné est la différence algébrique d' e^- possédés lorsqu'il est pur et lorsqu'il est engagé dans ce composé

Exemples

L'oxygène dans H_2O
no = -2

L'hydrogène dans H_2O
no = +1

Généralement

- Le **no** d'un élément dans un composé pur et simple = **0**
- Dans une molécule $\Sigma \text{no} = 0$ ($\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2 + 6 - 8 = 0$)
- Dans un ion simple le **no** est égal à la charge de l'ion
- Dans un ion Σno est égal à la charge de l'ion ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \longrightarrow 3 - 6 = -3$)

Le **no** de l'oxygène dans H_2O_2 est égal à **-1**

Exception Le **no** de l'hydrogène dans les hydrures (LiH , NaH , CaH_2 est égal à **-1**

Dans une réaction d'oxydation le **no** augmente



no de Zn = 0 no de Zn = 2

Dans une réaction de réduction le **no** il diminue

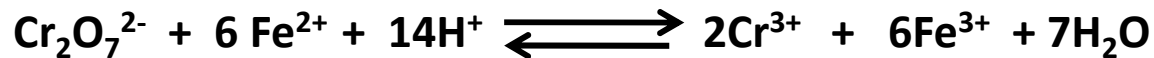
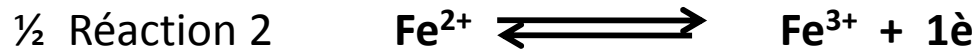
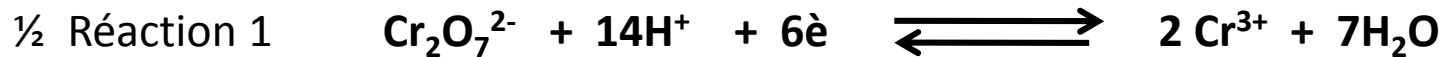


no de Mn = 7 no de Mn = 2

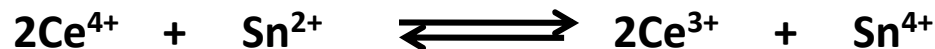
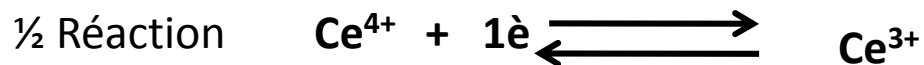
V-3 Ecriture des réactions d'oxydo réduction

- Diviser l'équation bilan en deux 1/2 réaction
- Equilibrer séparément ces deux 1/2 réaction
- Conservation de l'élément oxygène en introduisant les molécules d'eau
- Conservation de l'élément hydrogène en introduisant les ions H^+
- Conservation de la charge en introduisant des e^-

Exemples Oxydation des ions ferreux par les ions dichromates



- Oxydation des ions stanneux par les ions ceriques

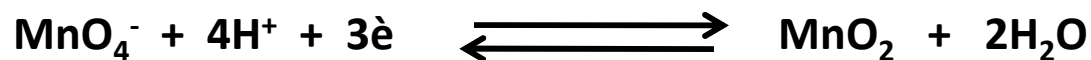


Remarques

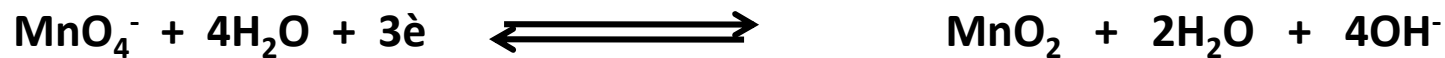
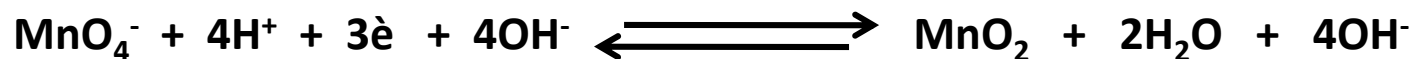
Si la réaction se produit en milieu neutre ou basique les ions H^+ ne doivent pas apparaître.

On ajoute alors à droite et à gauche autant d'ions OH^- qu'il y avait d'ions H^+ . On combine les ions H^+ avec les ions OH^- pour former les molécules de H_2O que l'on peut simplifier de part et d'autre.

Exemple Vers $\text{pH} = 10$ MnO_4^- est réduit en MnO_2



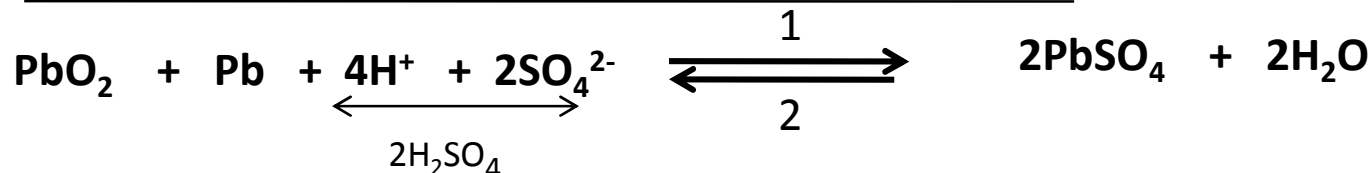
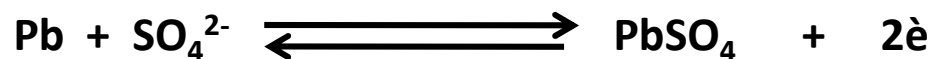
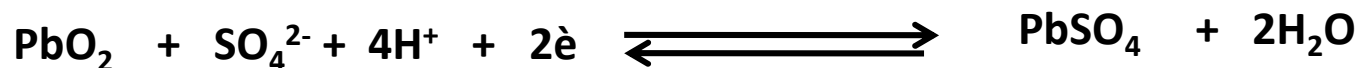
On ajoute 4 OH^- à droite et à gauche pour former les molécules de H_2O



V – 4 Réaction de dismutation et anti dismutation

Comment équilibrer la réaction $\text{Pb} + \text{PbO}_2 \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$

Cette réaction se produit lors de la décharge de l'accumulateur au plomb (dans H_2SO_4)



Cette réaction d'oxydoréduction est une dismutation dans le sens 2 car le même composé joue le rôle d'oxydant et de réducteur. Dans le sens 1 la réaction est une réaction Antidismutation

V – 5 Réalisation pratique des réactions rédox

La réaction $n_2\text{ox}_1 + n_1\text{red}_2 \rightleftharpoons n_2\text{red}_1 + n_1\text{ox}_2$

Peut se décomposer en une étape de réduction avec gain d'e

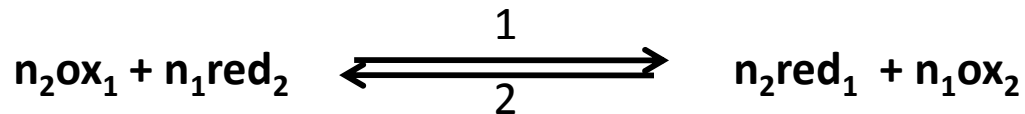
$n_2\text{ox}_1 + n_1n_2\text{e}^- \rightleftharpoons n_2\text{red}_1$ Et une étape d'oxydation avec perte d'e

$n_1\text{red}_2 \rightleftharpoons n_1n_2\text{e}^- + n_1\text{ox}_2$

La première façon de réaliser la réaction d'oxydo-réduction est de mettre en contact le **ox₁** et le **red₂**.

Cette réaction est aussi réalisable en plaçant deux électrodes de platine l'une dans la solution contenant **ox₁** et l'autre dans la solution contenant **red₂**. Les deux solutions étant séparées par un diaphragme poreux permettant le passage des ions.

L'ensemble : Solution + Electrodes + Diaphragme constitue **une cellule électrochimique**



Si la réaction se produit spontanément dans le sens **1** on parle d'une **cellule galvanique** ou **pile**

Si la réaction ne se produit dans le sens **1** que sous l'action d'une source extérieure de courant Appliquée aux électrodes cette cellule est appelée **cellule électrolytique**.

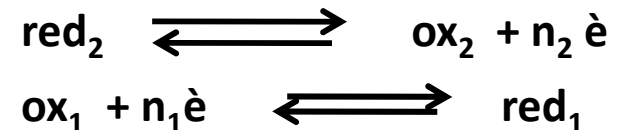
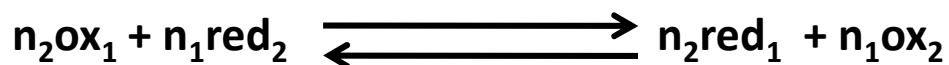
On peut schématiser la pile précédente par



Dans le pôle négatif (-) il se produit l'oxydation de **red₂**

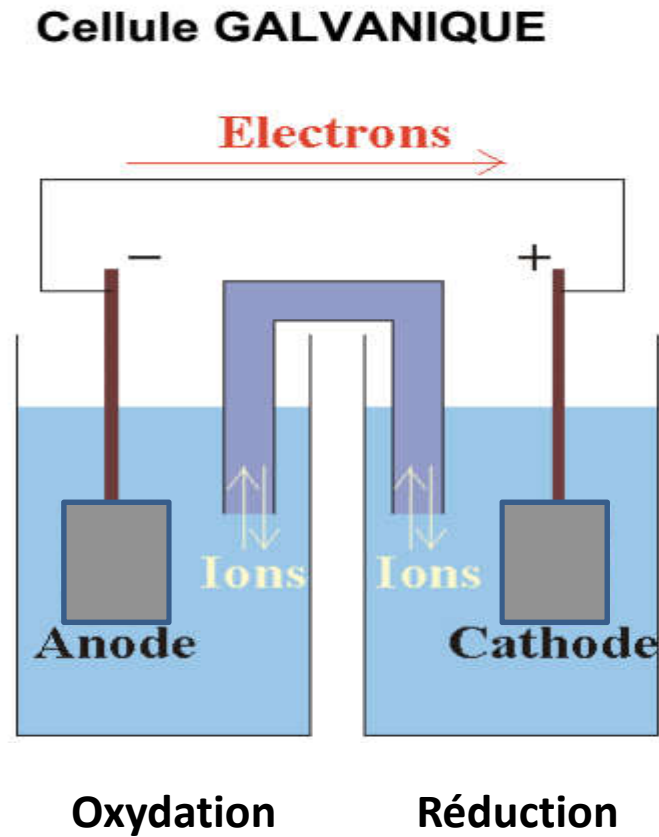
Dans le pôle positif (+) il se produit la réduction de **ox₁**

La réaction spontanée se produisant dans la pile est :



V-6 Relation de NERNST

On considère la cellule galvanique suivante



$\Delta G = \sum_i \mu_i$ est l'enthalpie libre associée a cette réaction

$$\Delta G = n_1 \mu_{ox2} + n_2 \mu_{red1} - n_2 \mu_{ox1} - n_1 \mu_{red2} \quad (1)$$

Ou μ est le potentiel chimique

La force électromotrice de la pile est donnée par la relation: $E^+ - E^- = \Delta E$

E^+ et E^- sont les potentiels du pole positif et négatif.

Or ΔG est liée à la force électromotrice par la relation suivante:

$$\Delta G = -n_1 n_2 F \Delta E \quad F = 96500C = 1 \text{ FARADAY}$$

Les potentiels chimiques de ox et red sont définis par les relations:

$$\mu_{ox} = \mu_{ox}^0 + RT \ln[ox] \quad \mu_{red} = \mu_{red}^0 + RT \ln[red]$$

On remplace dans (1) 

$$\Delta E = \left[\frac{\mu_{ox1}^0 - \mu_{red1}^0}{n_1 F} + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[ox_1]}{[red_1]} \right] - \left[\frac{\mu_{ox2}^0 - \mu_{red2}^0}{n_2 F} + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[ox_2]}{[red_2]} \right]$$

Cette expression est de la forme $E_1 - E_2$

$$\text{Avec } E_1 = \left[\frac{\mu_{ox1}^0 - \mu_{red1}^0}{n_1 F} + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[ox_1]}{[red_1]} \right] \quad \text{et} \quad E_2 = \left[\frac{\mu_{ox2}^0 - \mu_{red2}^0}{n_2 F} + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[ox_2]}{[red_2]} \right]$$

Appelé **potentiel standard**

Si $[ox_1] = [red_1] = 1 \text{ mol/l}$ (Std) $\longrightarrow E_1^0 - \frac{\mu_{ox_1}^0 - \mu_{red_1}^0}{n_1 F}$

$\longrightarrow E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \text{Ln} \frac{[ox_1]}{[red_1]}$ (2)

De même si $[ox_2] = [red_2] = 1 \text{ mol/l}$ $E_2^0 = \frac{\mu_{ox_2}^0 - \mu_{red_2}^0}{n_2 F}$ et $E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \text{Ln} \frac{[ox_2]}{[red_2]}$ (3)

Les relations (2) et (3) sont appelées formules de **NERNST**

Remarque

ni E ni E^0 sont accessibles à la mesure expérimentale; ils peuvent être mesurés par une méthode d'opposition ou le potentiel de l'une des électrodes est parfaitement connu.

V – 7 Application de la formule de NERNST

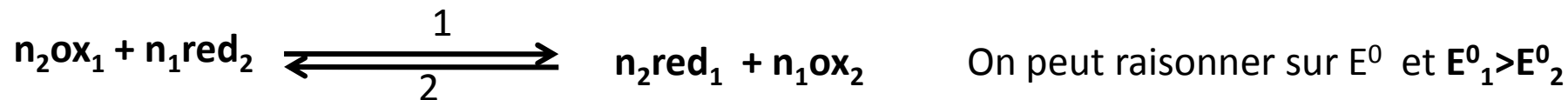
1) Etude thermodynamique des piles

$\Delta G = \sum_i \mu_i = -nF\Delta E$ est l'enthalpie libre associée a la réaction qui se produit dans la pile

Or $-(\frac{\partial G}{\partial T})_P = \Delta S = nF(\frac{\partial \Delta E}{\partial T})_P$ et $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \longrightarrow \Delta H = T\Delta S + \Delta G \longrightarrow$
 $\Delta H = TnF(\frac{\partial \Delta E}{\partial T})_P - nF\Delta E = nF[T(\frac{\partial \Delta E}{\partial T})_P - E]$

2) Prévion du sens des réactions d'oxydo-réduction

a) Prévion qualitative: si la réaction vue précédemment se produit dans le sens 1 alors $E_1 > E_2$



L'oxydant du couple ayant le potentiel standard le plus élevé oxyde le réducteur du couple ayant le potentiel standard le plus faible

Remarque:

La condition ci-dessus n'est qu'une approximation il faut en effet comparer les potentiels E et pas seulement les potentiels standard E^0 . La condition ci-dessus est nécessaire mais pas suffisante. En effet un blocage cinétique peut empêcher le déroulement de la réaction.

b) Prévion quantitative



Un état d'équilibre est atteint lorsque les potentiels E_1 du couple Ox_1/Red_1 et E_2 du couple Ox_2/red_2 sont égaux. \longrightarrow

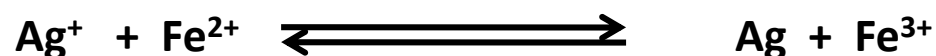
$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} = E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[ox_1]}{[red_1]} = E_1^0 + \frac{0.059}{n_1} \text{Log} \frac{[ox_1]}{[red_1]} = E_1^0 + \frac{0.059}{n_1 n_2} \text{Log} \frac{[ox_1]^{n_2}}{[red_1]^{n_2}} \quad \text{et}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[ox_2]}{[red_2]} = E_2^0 + \frac{0.059}{n_2} \text{Log} \frac{[ox_2]}{[red_2]} = E_2^0 + \frac{0.059}{n_1 n_2} \text{Log} \frac{[ox_2]^{n_1}}{[red_2]^{n_1}} \longrightarrow$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0.059}{n_1 n_2} \text{Log} \frac{[ox_2]^{n_1}}{[red_2]^{n_1}} \cdot \frac{[red_1]^{n_2}}{[ox_1]^{n_2}} = \frac{0.059}{n_1 n_2} \text{Log} K \longrightarrow \text{Log} K = \frac{n_1 n_2}{0.059} E_1^0 - E_2^0$$

Exemple Calculer la Cte K de la réaction



$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$$

La réaction 1 $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ $E_1 = E_1^0 + \frac{0.059}{1} \text{Log}[\text{Ag}^+] \longrightarrow E_1 = 0.80 + \frac{0.059}{1} \text{Log}[\text{Ag}^+]$

La réaction 2 $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^-$ $E_2 = 0.77 + \frac{0.059}{1} \text{Log} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$



À l'équilibre $E_1 = E_2 \longrightarrow 0.80 + \frac{0.059}{1} \text{Log}[\text{Ag}^+] = 0.77 + \frac{0.059}{1} \text{Log} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

$$0.80 - 0.77 = 0.059 \text{Log} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ag}^+]} = 0.059 \text{Log} K \longrightarrow K \approx 3$$

Équilibre faiblement déplacé vers la droite.

3) Détermination de K_f d'un complexe ou K_s d'un sel peu soluble

La f.e.m de la pile constitue un support très important pour la détermination des Ctes K_f, K_s, \dots

Détermination de K_f d'un complexe

Soit la pile $\overset{1}{\text{Ag} | \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ 5.10^{-4} \text{ mol/l}, \text{NH}_3 2 \text{ mol/l}} || \overset{2}{\text{Ag}^+ 5.10^{-4} \text{ mol/l} | \text{Ag}}$

La force électromotrice de cette pile est de **0.46 V**

$$F.e.m = \Delta E = E_2 - E_1 = (E_2^0 + 0.059 \text{ Log } [\text{Ag}^+]_2) - (E_1^0 + 0.059 \text{ Log } [\text{Ag}^+]_1) = 0.46 \text{ V}$$

Dans le compartiment 1 $[\text{Ag}^+]_1$ est relié à K_f par $K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+]_1 [\text{NH}_3]^2} \longrightarrow [\text{Ag}^+]_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{K_f [\text{NH}_3]^2}$

$$\longrightarrow F.e.m = \Delta E = E_2 - E_1 = (E_2^0 + 0.059 \text{ Log } [\text{Ag}^+]_2) - (E_1^0 + 0.059 \text{ Log } \left[\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{K_f [\text{NH}_3]^2} \right])$$

$E_2^0 = E_1^0$ (la même électrode) et $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ est stable = 5.10^{-4} M

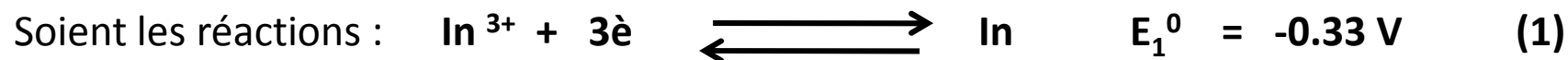
$$F.e.m = \Delta E = 0.46 = 0.059 \text{ Log } 5.10^{-4} - (+0.059 \text{ Log } \left[\frac{5.10^{-4}}{2^2} \right] + 0.059 \text{ Log } K_f)$$

$$K_f = 1.6 \cdot 10^7$$

Les approx sont justifiées si on calcule $[\text{Ag}^+]$ à partir de cette valeur de K_f .

4 -Combinaison des demi réactions

1) Pour obtenir le potentiel std d'une nouvelle réaction



Pour la réaction (1) on a $\Delta G_1^0 = -n_1 F E_1^0 = -3 F E_1^0$

$$\Delta G_2^0 = -n_2 F E_2^0 = -2 F E_2^0$$

$$\Delta G_3^0 = -n_3 F E_3^0 = -F E_3^0$$

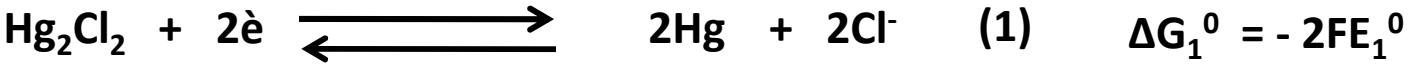
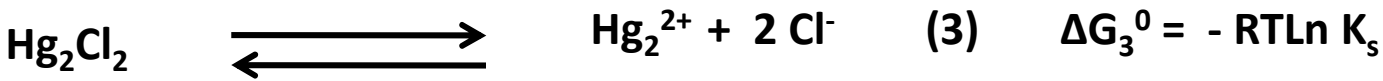
$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 \quad \longrightarrow \quad -F E_3^0 = -3 F E_1^0 - (-2 F E_2^0) \text{ alors } E_3^0 = -0.19 \text{ V}$$

2) Pour obtenir une Cte thermodynamique

Si on donne les potentiels std des couples ox/red suivants:

$$E_1^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0.268 \text{ V} \quad \text{et} \quad E_2^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0.79 \text{ V}$$

Pour déterminer la constante K_s (produit de solubilité) du Hg_2Cl_2 selon la réaction :



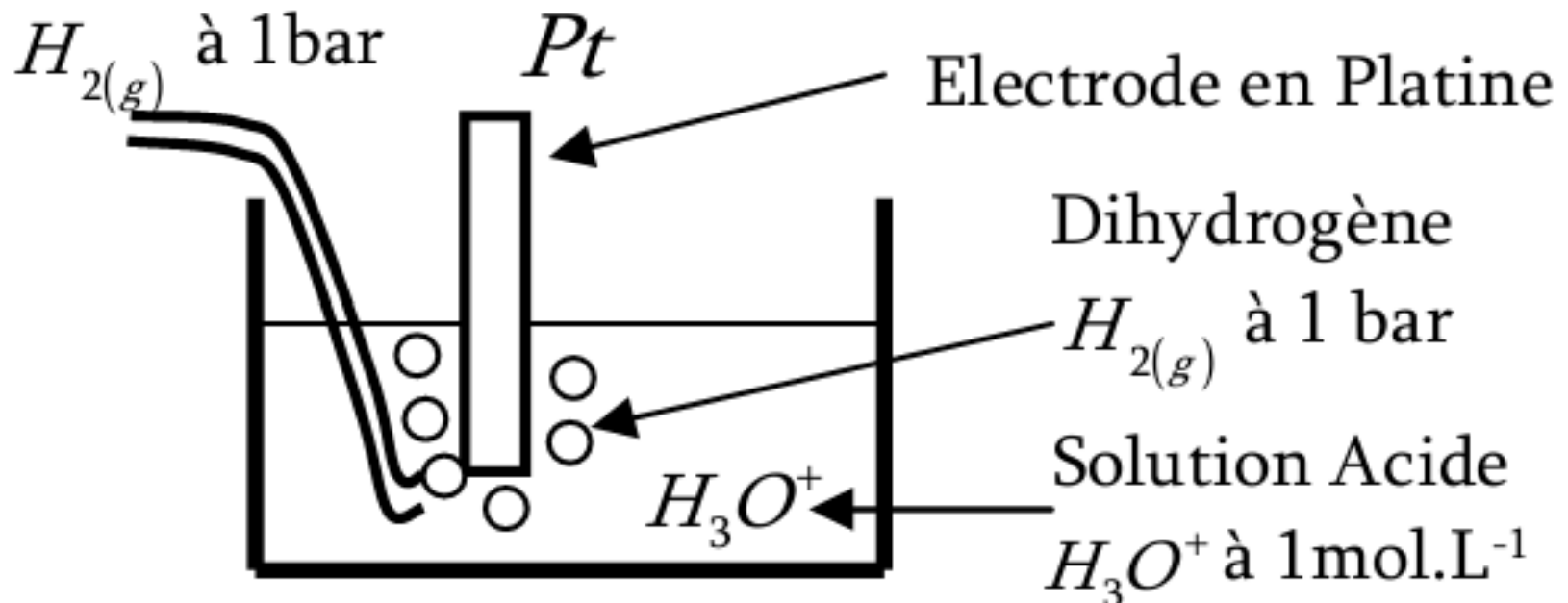
La 3^{ème} réaction est la combinaison des réactions (2) - (3) donc

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 \quad \longrightarrow \quad - RT \ln K_s = - 2FE_1^0 - (-2FE_2^0) \quad \longrightarrow$$

$$0.06 \text{ Log } K_s = 2E_1^0 - 2E_2^0 \quad \longrightarrow \quad K_s = \frac{10^{2E_1^0 - 2E_2^0}}{0.06} \quad \longrightarrow \quad K_s = 1.7 \cdot 10^{-18}$$

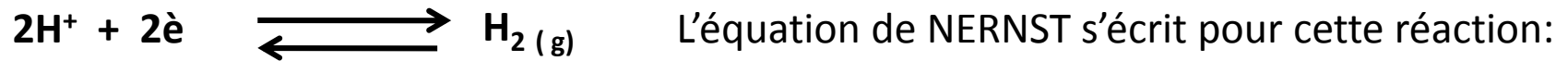
5 - Potentiel d'une électrode

Electrode normale à hydrogène E.N.H



$$E_{H^+/H_2} = 0,00V$$

La réaction qui se passe à l'électrode est:



$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} \quad \text{Pour } E^0 = 0.0 \text{ V et } P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm} \longrightarrow$$

$$E_{\text{H}_2} = -0.06 \text{ pH}$$

Exemple : On calcule le potentiel en f (pH) d'une électrode de platine plongée dans une solution contenant le couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ au mêmes concentrations $E^0 = 1.52 \text{ V}$



Le potentiel de l'électrode de platine est donné par l'équation de NERNST

$$E_{\text{Pt}} = 1.52 + \frac{0.06}{5} \text{Log} \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1.52 - \frac{0.06}{5} 8 \text{ pH}$$

Le potentiel de l'électrode est fonction de pH de la solution

6 - Détermination expérimentale des potentiels redox standard

En réalise une pile en associant une électrode E.N.H et une autre électrode plongée dans la solution contenant le couple ox/red. Le tout relié a un mV mètre

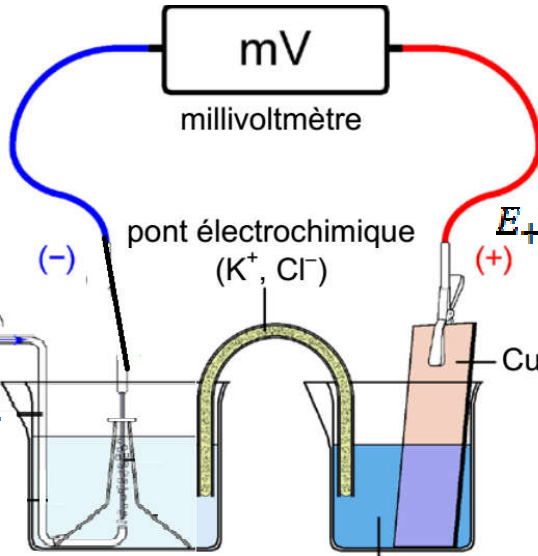
Au pole (-) la réaction est :



$$E_{H_2} = E_{H_2}^0 + \frac{0.06}{2F} \text{Log} \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

pour pH = 0 et P_{H₂} = 1 atm

$$\longrightarrow E_{H_2} = 0.0 V$$



Au pole (+) la réaction est :



$$E_+ = E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0.06}{2} \text{Log} [Cu^{2+}]$$

Pour [Cu²⁺] = 1 mol/l \longrightarrow

$$E_+ = E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0$$

La fem de la pile est $\Delta E = E_+ - E_- = E_{Cu^{2+}/Cu}^0$

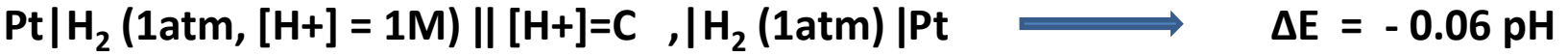
Alors la valeur lue en mV mètre est le potentiel std E⁰ du couple ox/red

7- Mesure de pH

a) Mesure de pH par l'utilisation de deux électrodes à hydrogène

Dans ce cas une électrode est l'ENH ($[H^+] = 0$ et $P_{H_2} = 1 atm$)

Et l'autre électrode est une électrode à hydrogène plongeant dans la solution de pH inconnu



b) Mesure de pH par l'utilisation d'une électrode de référence et une électrode de verre

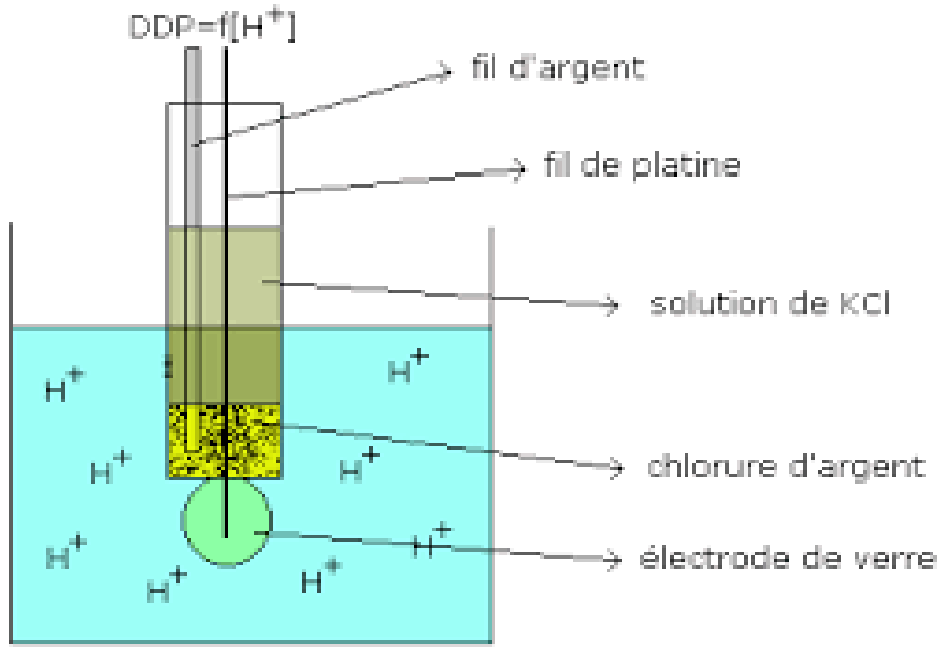
$\Delta E = Cte - 0.06 pH_{solution}$

Electrode de référence est AgCl/Ag de potentiel

$E_{ref} = E_{Ag}^0 + 0.06 \log \frac{Ks}{[Cl^-]}$

Si on fixe $[Cl^-] \longrightarrow E_{ref} = Cte$

Il s'établit une ddp entre les parois de La membrane de l'électrode de verre



$\Delta E_1 = 0.06 pH_{ext} - 0.06 pH_{int}$ donc $\Delta E_2 = E_{ref} - \Delta E_1 = Cte - 0.06 pH_{ext}$ car pH_{int} est aussi = Cte

Le pH_{ext} est donc accessible à la mesure

V-8 Titrage d'oxydo réduction

Il est possible de déterminer la concentration d'une solution d'un oxydant ou d'un réducteur Par un titrage.

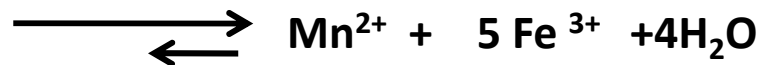
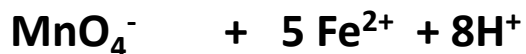
Exemple : Titrage des ions Fe^{2+} par le KMnO_4 en milieu $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$.

La réaction de titrage est



$$E^0 (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.52 \text{ V} \quad \text{Et} \quad E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V} \quad \longrightarrow \quad K = 10^{61} \quad \text{R. Totale}$$

A l'équivalence on a $C_0V_0 = 5 C_1V$



$V=0$

0

C_0V_0

0

0

$V < V_e$

ϵ

$C_0V_0 - 5 C_1V$

C_1V

$5 C_1V$

$V = V_e$

ϵ

ϵ

C_1V_e

$5 C_1V_e$

$V > V_e$

$C_1(V - V_e)$

ϵ

C_1V_e

$5 C_1V_e$

V=0 le potentiel de la solution n'est pas défini

$$V < V_e \quad E = 0.77 + 0.06 \text{Log} \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.77 + 0.06 \text{Log} \frac{5C_1V}{C_0V_0 - 5C_1V} = 0.77 + \text{Log} \frac{V}{V_e - V}$$

Equation de type Henderson ou:

- 1) Le potentiel ne dépend pas des concentrations
- 2) Le point de ½ équivalence est un point d'inflexion en ce point $E = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 \text{ V}$

$$V = V_e \quad C_0V_0 = 5C_1V_e \quad \text{Il en résulte } [Fe^{2+}] = 5 [MnO_4^-] \quad \text{et} \quad [Fe^{3+}] = 5 [Mn^{2+}]$$

E_e est le potentiel à l'équivalence

$$E_e = 0.77 + 0.06 \text{Log} \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E_e = 1.52 + \frac{0.06}{5} \text{Log} \frac{[MnO_4^-] [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = 1.52 + \frac{0.06}{5} \text{Log} \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

$$\longrightarrow 5E_e = 5.1.52 + 0.06 \text{Log} \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \longrightarrow$$

$$6E_e = 8.37 + 0.06 \text{Log} \frac{[MnO_4^-] [Fe^{3+}]}{[Mn^{2+}] [Fe^{2+}]}$$

À l'équivalence on a : $[Fe^{2+}] = 5 [MnO_4^-]$ et $[Fe^{3+}] = 5 [Mn^{2+}] \longrightarrow E_e = 1.39 \text{ V}$

$$V > V_e \quad E = 1.52 + \frac{0.06}{5} \text{Log} \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1.52 + \frac{0.06}{5} \text{Log} \frac{C_1 V - C_1 V_e}{C_1 V_e} = 1.52 + \frac{0.06}{5} \text{Log} \frac{V - V_e}{V_e}$$

La courbe de titrage est:

