

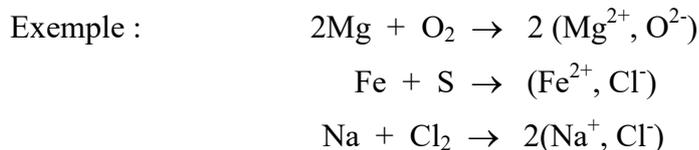
Le terme «oxydation» a été utilisé la première fois par Lavoisier. Il était réservé aux réactions au cours desquelles de l'oxygène se fixait sur des corps purs simples ou composés. On pouvait observer par exemple qu'un morceau de fer nu laissé à l'air, finissait par rouiller. Alors que le terme «réduction» a été employé pour désigner les réactions au cours desquelles de l'oxygène a été enlevé à des corps purs composés.

Ce n'est qu'au vingtième siècle, après la découverte de l'électron par Thompson et de l'introduction du modèle atomique de Bohr que l'on a réexaminé les réactions chimiques en tenant compte des nouveaux modèles. Les similitudes observées ont amené les chimistes au concept actuel de l'oxydo-réduction qui fait appel au transfert d'électrons. Actuellement, ce type de réactions chimiques sont dénommées les réactions d'oxydo-réduction pour signifier que l'oxydation a lieu en même temps que la réduction. Les deux termes sont reliés.

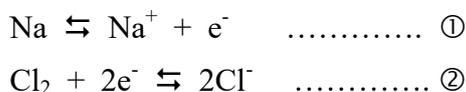
III- Équilibre oxydo-réduction

1- Définition

On constate effectivement des réactions où les transferts d'électrons jouent un rôle essentiel.



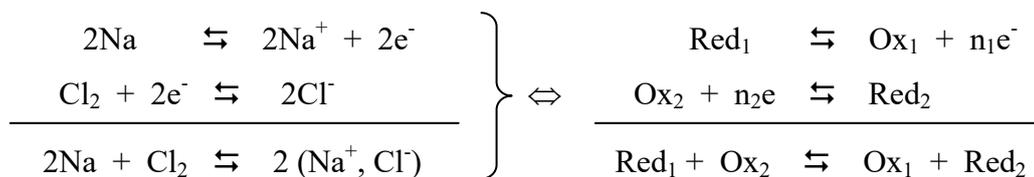
Ces réactions peuvent se décomposer en somme de demi-réactions, tel :



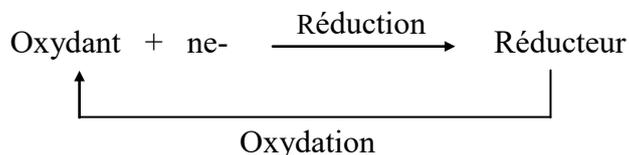
Il ressort de ces demi-réactions, qu'un atome de sodium ne perd son électron que si un atome Cl est là pour le capter. On dit alors que le chlore est plus oxydant (noté Ox) que l'ion sodium et que le sodium est plus réducteur (noté Red) que l'ion chlore.

Ainsi, on conclut qu'un oxydant est toujours conjugué à un réducteur, les deux espèces formant alors un **couple redox**, noté **Ox/Red**. Par convention, on écrit toujours à gauche du trait oblique l'oxydant et à droite le réducteur. Les deux couples mis en jeu ci-dessus sont : Na^+/Na et Cl_2/Cl^-

La réaction englobant à la fois la demi-réaction d'oxydation (perte d'électrons ①) et celle de réduction (gain d'électrons ②) est donc nommée la réaction **oxydoréduction** et son équation est obtenue en superposant les deux demi-réactions de manière que le nombre d'électrons perdus par le métal soit égal au nombre d'électrons gagnés par le chlore.



On peut donc schématiser une réaction d'oxydoréduction par une combinaison de demi-réactions du type :



Important et à retenir

La représentation d'une réaction d'oxydoréduction, telle explicitée précédemment correspond à un cas limite pour lequel il y a effectivement transfert d'électrons, principalement lors de la formation de composés ioniques. Cependant, dans de nombreuses réactions, le transfert d'électrons n'est pas total : il y a formation de liaison de covalence plus ou moins polarisée entre deux espèces chimiques.

Exemple : $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$

La polarisation des liaisons, donc le transfert électronique partiel, dépend de la différence d'électronégativité des atomes.

Ainsi, il est à retenir que la réaction d'oxydoréduction peut être définie sous les deux aspects du transfert total ou partiel d'électrons et conduit à deux modes de représentation :

- par les demi-réactions (échange électronique (vue précédemment))
- par variation du nombre d'oxydation (défini ci-dessous)

2- Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation « **n.o** » (ou états d'oxydation ou degré d'oxydation) d'un atome est la charge électrique entière, positive, négative ou nulle, que cet atome prend ou tend à prendre, au sein d'une molécule. Il est conventionnellement écrit en chiffres romains. Pour chaque atome, c'est la somme des charges électriques que l'atome acquiert dans chaque liaison ou il intervient, la charge négative étant attribuée à l'atome le plus électronégatif et la charge positive étant attribuée à l'atome le plus électropositif. Les règles pratiques que l'on utilise pour calculer le « **n.o** » des atomes sont :

- le **n.o** d'un atome constitutif d'un corps simple est toujours égal à zéro ($\text{n.o}(\text{Na}) = 0$; $\text{n.o}(\text{H}_2) = 0$)
- le **n.o** d'un ion est égal à sa charge ($\text{n.o}(\text{Fe}^{2+}) = +\text{II}$; $\text{n.o}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = -\text{II}$)
- le **n.o** de l'hydrogène = +I, sauf pour les hydrures (LiH ; NaH ; KH ; ...) = -I
- le **n.o** de l'oxygène = -II, sauf pour les peroxydes (H_2O_2 ; K_2O_2 ; Na_2O_2 ; ...) = -I
- la somme algébrique des **n.o** des atomes constitutifs d'une molécule est égale à la charge globale de cette dernière

Exemple : $\text{n.o}(\text{Cl})$ dans HClO_4 $1 + x + 4 \cdot (-2) = 0 \Rightarrow x = +7$

$\text{n.o}(\text{Mn})$ dans MnO_4^- $x + 4 \cdot (-2) = -1 \Rightarrow x = +7$

$\text{n.o}(\text{Cr})$ dans CrO_7^{2-} $2x + 7 \cdot (-2) = -2 \Rightarrow x = +6$

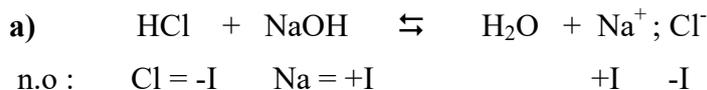
Important et à retenir

Les nombres d'oxydation permettent de repérer les réactions redox qui s'accompagnent nécessairement de la variation du nombre d'oxydation de deux éléments, de sorte que :

- un oxydant est un élément dont le **n.o** peut diminuer
- un réducteur est un élément dont le **n.o** peut augmenter
- l'oxydation d'un élément s'accompagne de l'augmentation de son **n.o**
- la réduction d'un élément s'accompagne de la diminution de son **n.o**

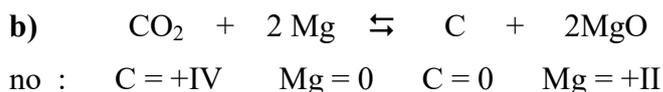
2-1 Identification d'une réaction chimique

Soit les deux réactions suivantes :



On constate que le n.o (Cl) = -I et reste -I et celui de (Na) = +I et reste +I

Donc pas de variation du n.o, par conséquent la réaction chimique n'est pas une réaction redox mais plutôt une réaction acido-basique



Dans cet exemple on a une variation du n.o : - n.o (C) passe de +IV à 0 (il diminue)

- n.o (Mg) passe de 0 à +II (il augmente)

Donc cette réaction chimique est une réaction redox.

2-2 Equilibrage d'une réaction redox

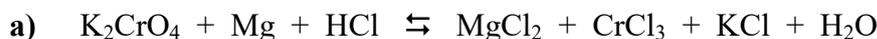
Le nombre d'oxydation se révèle très important pour l'identification sans erreur de la forme oxydée et de la forme réduite d'un couple redox.

Les règles à respecter pour équilibrer une réaction redox sont :

- Identifier les formes Ox et Red en utilisant le n.o
- Ecrire les demi-réactions redox (réactions d'échange d'électrons) et indiquer les couples Ox/Red
- Egaler le nombre d'électrons échangés (équilibrer les demi-réactions)
- Ecrire l'équation bilan équilibrée (additionner les demi-réactions)
- Respecter le bilan de charge (E.N) : utiliser H^+ en milieu acide et OH^- en milieu basique
- Respecter le bilan de matière (C.M) : conservation de H et O par addition de H_2O

Exemple :

Soit les réactions suivantes :



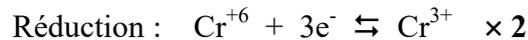
1/ Identification des couples et les éléments dont le n.o change lors de la réaction



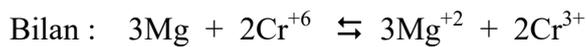
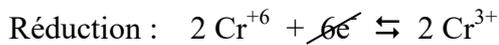
2/ Ecrire les demi-réactions redox et les couples redox

- n.o de Mg diminue \Rightarrow Mg subit une réaction d'oxydation : $\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{+2} + 2\text{e}^-$
- n.o de Cr augmente \Rightarrow Cr subit une réaction de réduction : $\text{Cr}^{+6} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$
- les couples Ox/red : Mg^{+2}/Mg et $\text{Cr}^{+6}/\text{Cr}^{3+}$

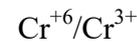
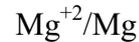
3/ éгалer le nombre l'électron



4/ Ecrire la réaction bilan



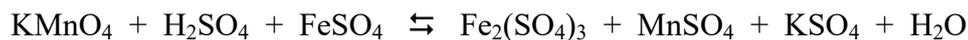
couples redox



5/ Porter les *coefficients stœchiométriques* de l'équation bilan pour le magnésium et le chrome dans l'équation principale et équilibrer le reste des éléments

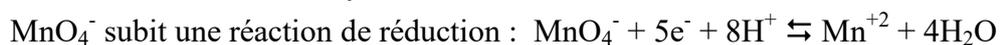
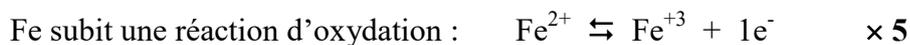


✓ Identification des couples et les éléments dont le n.o change lors de la réaction

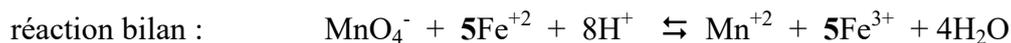
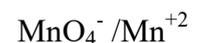
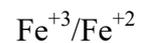


n.o : Mn = +VII Fe = +II Fe = +III Mg = +II

✓ Ecrire les demi-réactions redox, les couples redox, éгалer le nombre d'électrons et noter la réaction bilan



Couples redox



✓ Porter les *coefficients stœchiométriques* (prendre un multiple si nécessaire) de l'équation bilan pour l'ion permanganate et le fer dans l'équation principale pour équilibrer le reste des éléments

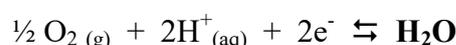


3- Cas particuliers de réactions redox : ampholyte et dismutation

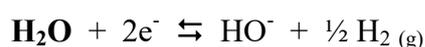
☞ **Ampholyte** est un caractère au cours duquel une substance se comporte parfois comme un réducteur et parfois comme un oxydant.:

Exemple : l'eau est un ampholyte d'oxydoréduction

✓ elle joue le rôle de réducteur dans le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:



✓ elle joue le rôle d'oxydant dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$:



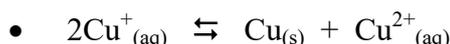
↪ **La dismutation** est un cas particulier dans certaines réactions d'oxydoréduction durant laquelle une même espèce joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur. C'est le cas lorsqu'un élément initialement présent à un seul degré d'oxydation se trouve, après réaction, sous plus de deux degrés d'oxydation différents.

Exemple :



n.o de Cl : 0 -I +V

La réaction montre qu'un atome de chlore (n.o = 0) est réduit en ion chlorure (n.o = -I) et qu'un autre atome de chlore est oxydé en ion chlorate (n.o = +V)



Dans cette réaction de dismutation, l'espèce Cu^+ qui se dismute est un ampholyte qui réagit sur lui-même, en tant qu'oxydant (Eq.1) et en tant que réducteur (Eq.2), pour donner un autre oxydant (n.o = +II) et un autre réducteur (n.o = 0). En conséquence le Cu^+ ne peut subsister en solution aqueuse (brève présence) et c'est en fait le couple Cu^{2+}/Cu qui détermine les réactions redox du cuivre dans l'eau.



4- Comparaison entre les réactions d'oxydo-réductions et les réactions acido-basiques

Les réactions d'oxydo-réductions présentent des analogies avec les réactions acido-basiques. Les deux réactions impliquent chacune le transfert (du donneur vers l'accepteur) d'une ou de plusieurs particules chargées, celles-ci étant des électrons dans le cas des oxydo-réductions et des protons dans celui des réactions acido-basiques (si on considère la définition de Bronsted). Lorsqu'un acide libère un proton, il devient une base conjuguée capable d'en accepter un. Par analogie, lorsqu'un réducteur donne un ou des électrons, il devient un oxydant conjugué. Il faut retenir, que les réactions d'oxydo-réductions peuvent impliquer le transfert simultané de plusieurs électrons, contrairement aux réactions acido-basiques où l'acide ne cède ses protons qu'un par un.

5- Notion de potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel redox

5-1 Définition du potentiel redox

Le potentiel d'oxydo-réduction, ou potentiel redox, est une grandeur empirique exprimée en volt (V) et notée E. Cette mesure est appliquée aux couples d'oxydo-réductions pour prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles. Par convention, le potentiel standard (ou normal) E° est mesuré par rapport à une Electrode Normale à Hydrogène (ENH), c'est-à-dire au couple eau/hydrogène (H^+/H_2), de potentiel nul.

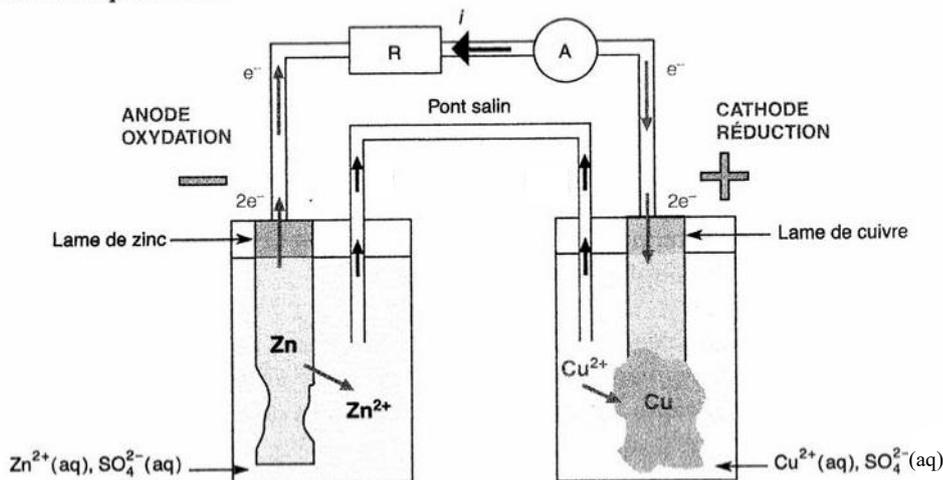
5-2 Mesure du potentiel redox

La mesure d'un potentiel redox se fait expérimentalement à l'aide de deux demi-piles. Concrètement, ces dernières sont constituées chacune d'un soluté et d'une électrode, les solutés sont reliés entre eux par un pont salin qui leur permet d'échanger des ions, et les électrodes sont reliés entre elles par un circuit électrique sur lequel est placé un voltmètre. Les deux demi-piles, une fois reliées, forment une pile électrique fournissant un courant continu, alimenté par les

réactions chimiques qui ont lieu spontanément aux électrodes dès lors qu'est formée la pile. Le sens du courant indique le couple de plus fort potentiel et la mesure de la force électromotrice (exprimée en volt) correspond au potentiel d'oxydo-réduction.

Exemple de la pile Daniell : Cette pile est nommée pile à densité de Daniell, elle fut l'une des premières cellules galvaniques qui ait trouvé une vaste utilisation pratique. Comme le montre le schéma ci-dessous, un pont salin relie une solution de sulfate de cuivre (CuSO₄) dans laquelle plonge une plaque de cuivre à une solution de sulfate de zinc (ZnSO₄) dans laquelle plonge une plaque de zinc.

Schéma de la pile Daniell



En reliant les deux plaques par un fil électrique, on remarque le passage d'un courant électrique de la lame de cuivre vers la lame de zinc. D'autre part, on constate que la plaque de zinc se désagrège et la lame de cuivre se couvre d'un dépôt de rouge caractéristique du cuivre métallique. Ce phénomène s'explique par le fait que des électrons sont libérés au niveau de la lame de zinc et arrivent par la suite à la lame de cuivre où ils sont consommés à l'interface métal-solution par des ions de cuivre (Cu²⁺).

Ainsi :

- la lame de zinc est le siège d'une **oxydation** : $Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \Rightarrow$ c'est l'**anode**
- la lame de cuivre est le siège d'une **réduction** : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)} \Rightarrow$ c'est la **cathode**

la réaction globale est : $Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

Le passage du courant électrique dans les solutions est assuré par le mouvement des ions. En particulier, les cations du pont salin vont vers la cathode et les anions vers l'anode ce qui assure la neutralité de chaque demi-pile

Le potentiel de la pile (cellule) correspond à la différence de potentiel entre les deux compartiments, celui de droite (la cathode) moins celui de gauche (l'anode). A noter, que le potentiel est toujours positif et que l'ENH est égal à zéro.

$$E_{pile} = E_{cathode} - E_{anode}$$

Quant au potentiel pour chaque compartiment [$\alpha Ox + ne^- \rightleftharpoons \beta Red$], il est donné par l'équation de Nernst :

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^\alpha}{[Red]^\beta}$$

Avec les produits et réactifs sont ceux de la demi-réaction (à l'équilibre) du compartiment, dans l'ordre ou l'oxydant est pris comme réactif, α et β sont les coefficients stœchiométriques.

n : nombre de moles d'électrons

E_0 : force électromotrice standard (1 mol.L⁻¹ ; 1 atm)

R : constante des gaz parfaits = 8,31 J.K.mol⁻¹

F : constante de Faraday = 96500 C

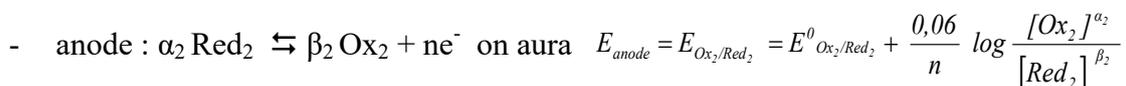
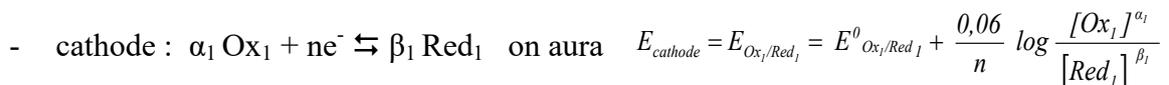
T : activité des différentes espèces participant à la demi-réaction

Cette équation est plus souvent utilisée à 25°C, et à cette température on obtient $RT/F \ln \approx 0,059 \log \approx 0,06 \log$

L'équation de Nernst s'écrit alors :

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]^\alpha}{[Red]^\beta}$$

Ainsi, dans le cas général pour une :



le potentiel (ou la fem) de la pile est :

$$E_{pile} = E_{cathode} - E_{anode} = \left[E^0_{Ox_1/Red_1} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_1]^{\alpha_1}}{[Red_1]^{\beta_1}} \right] - \left[E^0_{Ox_2/Red_2} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_2]^{\alpha_2}}{[Red_2]^{\beta_2}} \right]$$

$$E_{pile} = E^0_{Ox_1/Red_1} - E^0_{Ox_2/Red_2} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_1]^{\alpha_1} \cdot [Red_2]^{\beta_2}}{[Red_1]^{\beta_1} \cdot [Ox_2]^{\alpha_2}}$$

Important et à retenir

☞ Le potentiel standard E^0 est donné lorsque toutes les espèces sont à l'état standard, c'est-à-dire : pression = 1 atm, température = 25°C et pH = 0 ($[H^+] = 1$; de même si la réaction est équilibrée avec OH^- , on obtient une valeur de E^0 à pH = 14)

☞ Par ailleurs, en pratique, le pH d'une solution est souvent différent de ces valeurs limites de 0 et 14. Si par exemple, on effectue la réaction en milieu neutre à pH = 7, la concentration en ions H^+ (ou de OH^-) diffère d'un facteur 10^7 par rapport aux valeurs précédentes. Ainsi, le potentiel d'équilibre de la solution aura une valeur très différente du potentiel standard du couple. Ceci conduit à sortir les concentrations de H^+ (ou OH^-) du quotient réaction dans l'équation de Nernst et à les inclure dans la valeur du potentiel standard désigné dans ce cas comme le **potentiel standard apparent**.

Exemple : soit la réaction $H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2H^+ + 2e^-$ couple H_2O_2/O_2

la formule de Nernst exprimant le potentiel est :

$$E_{H_2O_2/O_2} = E^0_{H_2O_2/O_2} - \frac{0,06}{2} \log \frac{[H_2O_2]}{[H^+]^2} = \underbrace{E^0_{H_2O_2/O_2} - 0,06 \text{ pH}}_{E^{\circ'}_{H_2O_2/O_2}} - 0,03 \log [H_2O_2]$$

6- Prédiction du sens d'évolution spontanée d'un système redox

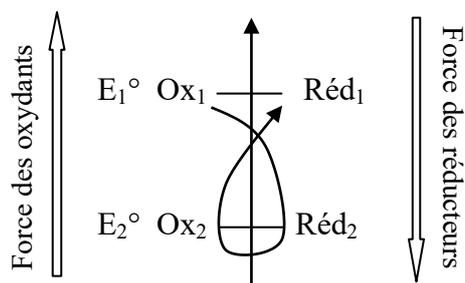
Afin de prévoir le sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydo-réduction, il est nécessaire de comparer les potentiels associés aux deux couples redox. Ils sont classés par ordre croissant, plus le potentiel est élevé plus la forme oxydée a tendance à accepter les électrons. L'écart des potentiels standards atteint 0,27 V au minimum. En pratique on utilise la règle du gamma.

Considérons les deux couples $Ox_1/ Ré_1$ et $Ox_2/ Ré_2$, de potentiel standard respectif E_1° et E_2° de la réaction globale :



- si $E_1^\circ > E_2^\circ$ la réaction est favorisée dans le sens $\textcircled{1} \Rightarrow Ox_1$ est meilleur oxydant que Ox_2 puisqu'il réussit à lui prendre des électrons dans la compétition des deux couples redox.

Par ailleurs, en utilisant la règle du dit gamma, il est possible de prévoir le sens de la réaction redox. En plaçant les couples sur une échelle par potentiel décroissant, l'oxydant le plus fort (ici Ox_1) réagira avec le réducteur le plus fort (ici $Ré_2$) placé en dessous, pour donner $Ré_1$ et Ox_2



- si $E_1^\circ = E_2^\circ \Rightarrow$ le système est à l'équilibre et il n'y a pas d'évolution du système.

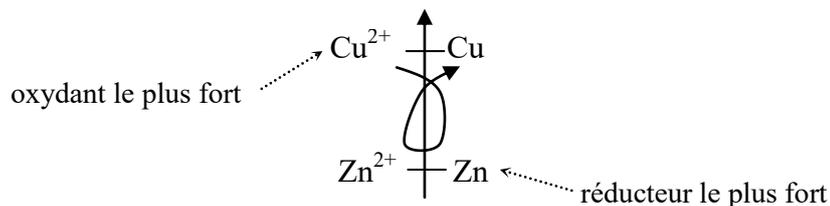
Exemple :

- soit les demi-réactions :



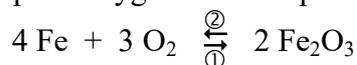
La classification des couples redox par leur potentiel standard via la règle gamma permet de prévoir quelle réaction est possible. Elle peut se produire uniquement entre l'oxydant le plus fort d'un couple avec le réducteur le plus fort de l'autre couple.

Donc :

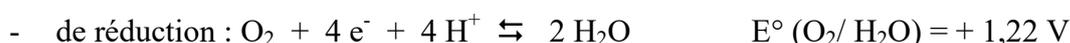


Ainsi, seule une réaction entre Cu^{2+} et Zn est possible : $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$

- oxydation du fer par l'oxygène de l'air pour former de l'hématite (Fe_2O_3) :



La réaction bilan d'oxydo-réduction découle des demi-réactions :



$E^\circ (O_2/ H_2O) > E^\circ (Fe^{2+}/ Fe) \Leftrightarrow$ la réaction s'effectue dans le sens $\textcircled{1}$.

Toutefois, il faut noter qu'une réaction possible peut ne pas avoir lieu, ou seulement très lentement, pour des raisons cinétiques. Exemple de l'oxydation du fer par l'air (formation de la rouille).

7- Domaine de prédominance et d'existence d'un composé redox

7-1 Domaine de prédominance

Un diagramme de prédominance indique la forme prédominante d'un composé redox à un potentiel donné. Sa construction repose sur l'utilisation de l'équation de Nernst

Exemple :

Soit le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; à 25°C l'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

- ✓ Si $E > E^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$ prédomine
- ✓ Si $E < E^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} \Rightarrow \text{Fe}^{2+}$ prédomine

7-2 Domaine d'existence (cas où une espèce est solide)

On définit un domaine d'existence, dans le cas où une des espèces du couple redox est solide.

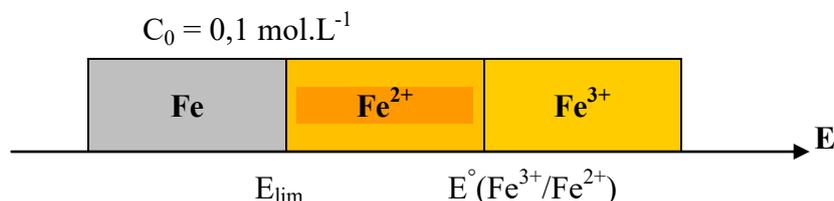
Exemple :

Considérons le couple Fe^{2+}/Fe avec une concentration totale en fer fixée à $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (choix arbitraire). À 25°C l'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E^0_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C_0}$$

Si $[\text{Fe}^{2+}] < C_0 \Rightarrow$ on rentre dans le domaine d'existence du fer ; c'est-à-dire pour $E < E_{\text{lim}} = E^0_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} + 0,03 \log C_0$

Des deux exemples donnés ci-dessus (7-1 et 7-2), on peut établir un diagramme faisant apparaître un domaine de prédominance et d'existence du fer.



8- Influence de quelques facteurs sur le potentiel redox

8-1 Influence du pH

Certains oxydants et leurs réducteurs associés peuvent échanger des protons en même temps qu'ils échangent des électrons. Dans ce cas, le pH de la solution intervient dans l'expression du potentiel redox d'électrode.

Soit l'équation générale : $\text{Ox}_1 + x \text{H}_3\text{O}^+ + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}_1 + y \text{H}_2\text{O}$

L'équation de Nernst s'écrit alors :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1] \cdot [\text{H}^+]^x}{[\text{Red}_1]}$$

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log [\text{H}^+]^x + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \times \text{pH} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = E^{0'} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

le terme $E^{0'} = E^0 + 0,06 \times x/n \cdot \text{pH}$ est appelé **potentiel standard apparent** ; il traduit la variation de E avec le pH lorsque les formes oxydées et réduites du couple sont dans leur état standard.

Ainsi, le pH influence le potentiel d'équilibre d'un couple redox et permet de définir des diagrammes de prédominance. De sorte que si :

- $E^0 = E^{0'} \Rightarrow \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = 1$; le couple est inerte vis-à-vis du pH
- $E^0 = E^{0'} \Rightarrow \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} > 1$; l'oxydant est prédominant
- $E^0 = E^{0'} \Rightarrow \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} < 1$; le réducteur est prédominant

Donc, si le pH augmente $\Rightarrow E^{0'}$ diminue, le pouvoir de l'oxydant diminue et le pouvoir du réducteur augmente.

8-2 Influence de la concentration

La modification des concentrations des espèces oxydantes et réductrices peut intervenir de différentes façons. De sorte que la présence dans la solution d'espèces susceptibles d'interagir avec l'oxydant ou le réducteur, voir même avec l'un ou l'autre peut conduire à la formation des complexes ou à des précipités.

a) Influence de la complexation

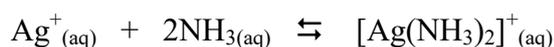
Une première façon de modifier la concentration d'une espèce, qu'elle soit oxydante ou réductrice, consiste à introduire une espèce complexante dans le milieu. Exemple, l'action du ligand ammoniac NH_3 sur des ions tels que Cu^{2+} (formation du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) ou Ag^+ (complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$).

Considérant la demi-réaction redox : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})}$ avec $E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = 0,8 \text{ V}$

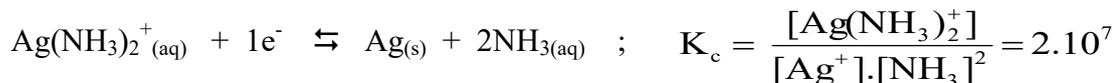
Le potentiel redox s'écrit :

$$E = E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}]_{(\text{s})}} \quad ; \quad [\text{Ag}]_{(\text{s})} = 1$$

L'addition de NH_3 (ligand) entraîne une consommation des ions Ag^+ , oxydant du couple, par la réaction de complexation quantitative d'équation :



Ainsi, la concentration en Ag^+ diminue en même temps que le potentiel $E \Leftrightarrow$ le pouvoir oxydant de Ag^+ diminue. Dans ces conditions, on peut travailler avec le couple $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}$ de la demi-réaction :



Dans ce cas, la relation de Nernst s'écrit :

$$E = E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \log [\text{Ag}^+] = E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{K_c \cdot [\text{NH}_3]^2}$$

$$E = E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - 0,06 \log K_c + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2}$$

on pose $E^{\circ'}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) \equiv E^{\circ}(\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}) = E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,06 \log K_c$ qui correspond au **potentiel de référence apparent** du couple Ag^+/Ag en présence du ligand NH_3 et il correspond au couple $(\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag})$

Donc :

$$E^{\circ}(\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}) = 0,8 - 0,06 \log 2.10^7 = 0,36 \text{ V}$$

Il en résulte que le potentiel de référence E° (0,8 V à 0,36 V) diminue lorsque les ions Ag^+ sont complexés par le ligand NH_3

Important et à retenir

- ☞ La complexation de l'espèce oxydante d'un couple entraîne une diminution de son potentiel de référence.
- ☞ Le potentiel de référence apparent de l'espèce oxydante ($E^{\circ'}(\text{Ox}/\text{Red}) \equiv E^{\circ}(\text{Ox}(\text{L})_m/\text{Red}) = E^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red}) - 0,06/n \log K_{C(\text{Ox})}$) est d'autant plus faible que le complexe formé est plus stable.
- ☞ Le même raisonnement est adopté dans le cas où l'espèce réductrice (Red) puisse donner un complexe avec le ligand (L). le potentiel de référence apparent du couple formé sera noté : $E^{\circ'}(\text{Ox}/\text{Red}) \equiv E^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red}(\text{L})_m) = E^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red}) - 0,06/n \log K_{C(\text{Red})}$
- ☞ La complexation de l'espèce réductrice d'un couple entraîne une augmentation de son potentiel de référence.
- ☞ Le potentiel de référence apparent de l'espèce réductrice est d'autant plus élevée que le complexe formé est plus stable.

Conclusion

Une diminution de E° correspond à un abaissement de la frontière qui sépare les zones de prédominance de Ox et Red ; de sorte que la zone de prédominance de Ox devient plus importante. Inversement, une augmentation de E° correspond à une augmentation de Red.

b) Influence de la précipitation

La précipitation de l'une des espèces du couple redox, voir des deux, est aussi un moyen de modifier les concentrations de ces espèces donc de modifier l'équilibre d'oxydoréduction auquel elles participent. L'exemple classique, qui figure dans tous les ouvrages, concerne la précipitation du chlorure d'argent.

Les réactions qui rentrent en jeu sont :

- la demi-réaction : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})}$ $E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = 0,8 \text{ V}$
- la demi-réaction : $\text{AgCl}_{(\text{s})} + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
- la solubilité : $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{pKs} = -\log \text{Ks} = 9,75$

on considère les couples redox Ag^+/Ag et AgCl/Ag des deux demi-réactions

9- Les titrages Rédox

Couramment utilisés dans les laboratoires d'analyses, tout comme les titrages acido-basiques, les titrages redox consistent à déterminer la concentration dans une solution d'une espèce ayant des propriétés oxydoréductrices. Par ailleurs, la réaction de titrage doit être quantitative (différence de potentiel entre les deux couples suffisante), unique (pas d'autres espèces susceptibles de réagir avec la solution titrante ou l'espèce formée), totale et rapide

En pratique, on introduit progressivement des quantités croissantes d'une solution B dans un volume connu d'une solution A jusqu'à ce que toutes les molécules de A aient été consommées. On dit alors que l'on a atteint *l'équivalence*. Le point de l'équivalence est défini comme un état du titrage pour lequel les *espèces A et B (réactifs titré et titrant respectivement) ont été introduites en proportions stoechiométriques par rapport à la réaction de dosage*.

Exemple : Titrage d'une solution de fer (II) par une solution de permanganate de potassium « Manganimétrie »

Le dosage s'effectue à l'aide d'instruments de verrerie adaptés : soit la solution d'ions Fe^{2+} placée dans un erlenmeyer et la solution titrante contenant les ions permanganate MnO_4^- introduite dans une burette.

La réaction globale de dosage s'écrit : $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{Fe}^{3+}$

Cette réaction met en évidence la présence des ions H^+ en tant que réactifs, il faudra donc travailler en milieu acide. A noter, que l'acide chlorhydrique (HCl) doit être évité car les ions chlorure ont des propriétés rédox et pourraient intervenir dans le dosage (MnO_4^- peut oxyder les ions Cl^- avec libération de Cl_2). De même, pour l'acide nitrique (HNO_3) qui contient les ions NO_2^- qui réduit le MnO_4^- . Généralement, les deux acides les plus utilisés dans tous les dosages sont H_3PO_4 et H_2SO_4 .

La réaction présente bien un caractère spontané et total :

- le potentiel de l'oxydant MnO_4^- est bien supérieur [$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$] à celui du réducteur Fe^{2+} [$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$]
- l'écart entre les potentiels est supérieur à $0,3\text{V} \Rightarrow$ la réaction est bien totale.

↳ la question posée est de savoir comment repérer l'équivalence ?

Pour ce faire on va essayer de repérer l'équivalence par un changement de couleur dans le bécher. Il faut savoir que les ions permanganate sont de couleur violette et que tous les autres ions sont incolores.

- Contenu du bécher avant l'équivalence : les ions permanganate sont en défaut par rapport au réducteur, chaque goutte ajoutée se décolore au contact du réducteur. Ils sont donc complètement consommés. Ainsi, dans le bécher, il y a présence des ions : Mn^{2+} , Fe^{2+} (non complètement consommés car ils étaient en excès) et Fe^{3+} . Donc la solution contenue dans le bécher est incolore
- Contenu du bécher à l'équivalence : les ions permanganate sont introduits dans les proportions stœchiométriques par rapport aux ions Fe^{2+} . Ces deux ions sont complètement consommés par la réaction de dosage totale. Ainsi, dans le bécher il reste les ions : Mn^{2+} et Fe^{3+} . Expérimentalement, il faut donc repérer la première goutte qui tend à colorer de façon durable la solution dans le bécher. Il ne reste plus qu'à lire le volume à l'équivalence sur la burette graduée.
- Contenu du bécher après l'équivalence : les ions permanganate sont cette fois-ci en excès par rapport au réducteur dosé. Ainsi, dans le bécher, il ne reste plus d'ions Fe^{2+} sauf les ions permanganate qui s'accumulent dans le milieu. La solution contenue dans le bécher est donc colorée en violette

Conclusion : l'équivalence peut être repérée lors du changement de couleur dans le bécher qui passe d'incolore à violette.

Pour rappel la détermination de la concentration d'une des deux solutions s'effectue via la relation de neutralisation : $C_1.V_1 = C_2.V_2$

Exercices d'auto-évaluation

1- Une réaction d'oxydo-réduction est un échange

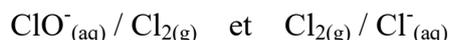
- L'oxydantdes ; le réducteur des électrons
- Une oxydation est une d'électrons ; une réduction est un d'électrons

2- Ecrire la demi-réaction électrique relative au couple Zn^{2+}/Zn . Quel est l'oxydant et le réducteur

3- L'acide nitrique HNO_3 est utilisé au cours d'une réaction redox. Celui-ci se transforme en gaz, le monoxyde d'azote. Parmi les quatre demi-réactions suivantes laquelle est correcte ? Équilibrer cette dernière demi-réaction

- $NO_3^- + 3e^- + \dots \rightleftharpoons NO + \dots$ demi-réaction d'oxydation
- $NO_3^- + 3e^- + \dots \rightleftharpoons NO + \dots$ demi-réaction de réduction
- $NO_3^- + \dots \rightleftharpoons NO + 3e^- + \dots$ demi-réaction de réduction
- $NO_3^- + \dots \rightleftharpoons NO + 3e^- + \dots$ demi-réaction d'oxydation

4- L'eau de Javel, désinfectant d'usage courant, est fabriquée par action du dichlore gazeux sur une solution d'hydroxyde de sodium. Cette réaction d'oxydoréduction met en jeu les deux couples donnés ci-dessous :



a- Ecrire les deux demi-équations d'oxydoréduction correspondantes.

b- A partir de ces deux demi-équations d'oxydoréduction, donner une équation chimique ayant pour seuls réactifs $Cl_{2(g)}$ et H_2O .

5- Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 appelé communément (eau oxygénée) est un antiseptique qui intervient dans les deux couples rédox suivants, caractérisés par les potentiels standards respectifs : $E_1^\circ (H_2O_2/H_2O) = 1,77$ volts et $E_2^\circ (O_2/H_2O_2) = 0,68$ volts

Quelle est la réaction d'oxydo-réduction possible entre ces deux couples ? Justifier

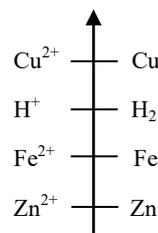
- a) $O_2 + 2H_3O^+ \rightleftharpoons 2H_2O + 2H^+$
- b) $2H_2O + H_2 \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
- c) $2H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O$
- d) $H_2O_2 + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+ + \frac{1}{2} O_2$
- e) $O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_2O_2$

6- On chauffe légèrement un tube à essai contenant des copeaux de plomb et de l'acide chlorhydrique 1 M. Un dégagement gazeux de dihydrogène se produit et les deux couples intervenant sont H^+/H_2 et Pb^{2+}/Pb . Ecrire les demi-réactions de l'oxydo-réduction. En déduire la réaction globale.

7- Exprimer le potentiel redox du système riboflavine-leucorivoflavine (RB/RBH₂) en fonction du pH de la solution à 25°C.

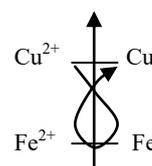
8- D'après le schéma suivant :

- a) L'ion H^+ est-il l'oxydant ou le réducteur du couple H^+/H_2
- b) Avec quelle(s) espèce(s) chimique(s) peut-il réagir ?
- c) Quelles règles faut-il appliquer ?
- d) En déduire la liste des métaux attaqués par l'acide



9- Dans le schéma suivant :

- a) Désigner l'oxydant et le réducteur
- b) Désigner les espèces chimiques qui peuvent être oxydées et réduites.
- c) Ecrire les demi-réactions, puis l'équation bilan de l'oxydo-réduction



10- Le dichlore Cl_2 (g) peut se préparer au laboratoire, sous la hotte en ajoutant avec précaution, une solution d'acide chlorhydrique $\text{HCl}_{(aq)}$ à une solution de permanganate de potassium $\text{KMnO}_{4(aq)}$

a) Etablir l'équation de cette réaction d'oxydo-réduction en précisant les espèces oxydées et réduites

b) Pourrait-on remplacer la solution d'acide chlorhydrique par une solution de chlorure de sodium ? Expliquer

11- On se propose de doser les ions Cu^{2+} présents dans une solution aqueuse en les faisant réagir avec les ions iodure I^- d'une autre solution.

a) Une réaction entre Cu^{2+} et I^- paraît-elle envisageable compte tenu des potentiels rédox standard de Cu^{2+} et I^- .

b) En fait la réaction est compliquée par l'apparition possible du précipité CuI par réaction entre l'ion Cu^{2+} et l'ion I^- . Écrire la demi-réaction rédox mettant en jeu le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_{(s)}$

c) En considérant une solution contenant des ions Cu^{2+} , Cu^+ , I^- et le précipité CuI , déterminer le potentiel rédox standard associé au couple $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_{(s)}$ à 25°C . Si l'on n'arrive pas à résoudre cette question on pourra admettre la valeur soit $0,89\text{ V}$

d) Quelle réaction se produit lorsque l'on mélange des ions Cu^{2+} et des ions I^- en solution dans les conditions standards

e) Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction à 25°C et en déduire si celle-ci est utilisable pour un dosage des ions Cu^{2+}

f) Pour réaliser le dosage, on se place en excès d'ions iodures et on dose le diiode I_2 formé par l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Écrire la réaction entre l'ion thiosulfate et le diiode. Cette réaction peut-elle être considérée comme totale

g) A 20 cm^3 d'une solution d'ions Cu^{2+} de concentration inconnue, on ajoute 50 cm^3 d'une solution d'ions I^- de concentration $0,2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On dose le diiode formé I_2 par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ce dernier dosage nécessite 18 cm^3 de thiosulfate. Déterminer la concentration de la solution d'ions Cu^{2+} .

i) Vérifier que l'on était bien en excès d'ions iodures

Données : Potentiel rédox standard des divers couples à 25°C

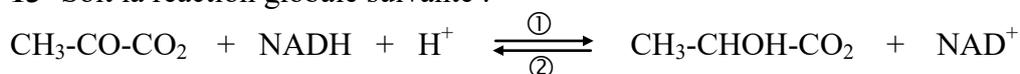
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} : E_1^\circ = 0,34\text{ V}$; $\text{Cu}^+/\text{Cu} : E_2^\circ = 0,17\text{ V}$; $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^- : E_3^\circ = 0,62\text{ V}$; $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} : E_4^\circ = 0,08\text{ V}$

Produit de solubilité (à 25°C) de l'iodure de cuivre (I) $\text{CuI} : K_s = 10^{-12}$.

12- En fonction des potentiels rédox normaux des couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\frac{1}{2}\text{Br}_2/\text{Br}^-$, donnés dans le tableau ci-dessous. Dire si une réaction peut avoir lieu quand on met en présence : MnO_4^- et Br_2 ; MnO_4^- et Br^- ; Mn^{2+} et Br^-

Réaction	E° (Volts)
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,18
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,06

13- Soit la réaction globale suivante :



- Quel est le composé qui joue le rôle du réducteur et celui qui joue le rôle de l'oxydant. Justifier.

Donner les demi-réactions d'oxydation et de réduction de la réaction globale. Dans quel sens la réaction globale évolue-t-elle dans les conditions standard, sachant que $E_1^\circ(\text{NAD}^+/\text{NADH}) = -0,32\text{ V}$ et $E_2^\circ(\text{CH}_3\text{-CO-CO}_2/\text{CH}_3\text{-CHOH-CO}_2) = -0,19\text{ V}$. Justifier votre réponse.