



Chapitre III : Oxydoréduction

Plan (Cliquer sur le titre pour accéder au paragraphe)

I- GENERALITES.....	2
1- Nombre d'oxydation	2
2- Equation-bilan d'oxydoréduction.....	3
3- Couple d'oxydoréduction	3
4- Electrode ou demi-pile.....	3
a- Définition	3
b- Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction	4
5- Mesure du potentiel d'oxydoréduction	5
a- Pile ou Cellule galvanique	5
b- Pont salin.....	5
c- Mesure de la fem	5
d- Electrode de référence : Electrode standard à hydrogène	5
e- Autres électrodes de référence.....	6
II- COURBE DE TITRAGE REDOX :	8
1- Calcul d'une constante d'équilibre d'oxydoréduction	8
2- Exemple.....	8
3- Repérage de l'équivalence à l'aide d'un indicateur coloré	9

Les réactions d'oxydoréduction sont particulièrement dans les processus du métabolisme humain (production d'énergie), mais au niveau industriel avec notamment tous les phénomènes de corrosion et les réactions d'électrolyse en vue de l'obtention de métaux (hydrométallurgie du zinc, corrosion, cf. cours de Spécial).

I- Généralités

1- Nombre d'oxydation

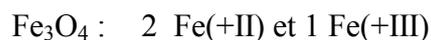
Le nombre d'oxydation d'un élément caractérise son état d'oxydation. Il est noté en chiffre romain.

- Il est égal à la charge de l'élément lorsque celui-ci est seul : Na^+ (+I) ; Cl^- (-I), Mg^{2+} (+II)...
- Dans un édifice polyatomique, le nombre d'oxydation d'un élément est égal à la charge portée par cet élément lorsque tous les électrons des liens ont été attribués à l'éléments le plus électronégatif, les doublets non liants étant attribués à l'élément qui les porte. Il faut donc écrire la structure de Lewis de l'édifice polyatomique (cf. cours de Sup).
- Un nombre d'oxydation est donc un entier relatif. On peut le calculer en appliquant la formule :

$$\sum_{\text{tous les éléments}} \text{nombre d'éléments} \otimes \text{nombre d'oxydation} = \text{charge globale de l'édifice polyatomique}$$

- De manière générale, le nombre d'oxydation de l'hydrogène est de +I, sauf dans le dihydrogène où il est de 0, dans un hydrure (comme par exemple hydrure de sodium NaH) où il vaut -I.
- De manière générale, le nombre d'oxydation de l'oxygène vaut -II sauf dans le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) où il vaut -I, dans le dioxygène (0) et dans l'oxyde de fluor (F_2O) +II.

Attention aux oxydes métalliques, où parfois un métal a différents nombres d'oxydation :



2- Equation-bilan d'oxydoréduction

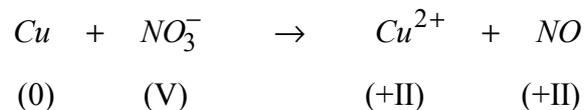
Dans une réaction d'oxydoréduction, deux éléments uniquement voient leur nombre d'oxydation varier : un élément est oxydé (son nombre d'oxydation augmente), un élément est réduit (son nombre d'oxydation diminue).

Dans une réaction d'oxydoréduction, les variations globales (nombre d'éléments \otimes variations du nombre d'oxydation de cet élément) des deux éléments concernés sont égales en valeur absolue.

Pour équilibrer une réaction d'oxydoréduction, il suffit d'équilibrer :

- les variations globales, puis le nombre d'oxygène en général avec de l'oxygène au nombre d'oxydation (-II), c'est-à-dire avec H_2O dans le cas où l'oxygène n'est pas concerné par la réaction d'oxydation ;
- on équilibre ensuite le nombre d'éléments hydrogène, avec des protons H^+ , toujours si l'hydrogène n'est pas concerné par la réaction d'oxydoréduction ;
- on vérifie que les charges sont équilibrées.

Exemple :



3- Couple d'oxydoréduction

Un couple d'oxydoréduction est constitué de deux espèces dont **un et un seul élément** voit son nombre d'oxydation varier. On peut alors écrire une demi-équation rédox ou équilibre électrochimique :



Cette demi-équation rédox s'équilibre comme pour une réaction d'oxydoréduction. La variation du nombre d'oxydation globale est égale au nombre d'électrons échangé

4- Electrode ou demi-pile

a- Définition

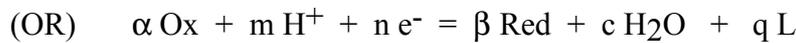
Une électrode est constituée :

- d'un couple d'oxydoréduction ;

- d'un électrolyte (solution aqueuse ionique permettant le transport du courant à l'intérieur de la demi-pile par migration des ions) ;
- d'un conducteur métallique (dans certains cas, lorsque de l'oxydant ou du réducteur aucun n'est métal, on utilise un métal *noble* c'est-à-dire non oxydable (ou de potentiel standard élevé) tel que le platine.

b- Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction

Lorsqu'une électrode est plongée dans une solution en équilibre, son potentiel d'oxydoréduction est déterminé par les couples d'oxydoréduction (OR) en équilibre dans la solution, selon la relation de NERNST :



$$E_{OR} = E_{OR}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[Ox]^{\alpha} [H^+]^m}{[Red]^{\beta} \cdot [L]^q}$$

$$E_{OR} = E_{OR}^{\circ} + \frac{R \cdot T \cdot \ln 10}{n \cdot F} \cdot \log \frac{[Ox]^{\alpha} [H^+]^m}{[Red]^{\beta} \cdot [L]^q}$$

$$\text{avec } \frac{R \cdot T \cdot \ln 10}{n \cdot F} \approx 60 \text{ mV} = 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}$$

Ce potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction est mesurée à partir d'une pile, constituée de :

- Electrode standard à hydrogène (dont le potentiel est nul) ;
- D'un pont salin ou d'une jonction électrolytique telle qu'une membrane semi-perméable aux ions ;
- De l'électrode d'étude.

La *fem* mesurée est égale au potentiel d'oxydoréduction ou potentiel d'électrode. Ceci n'est qu'une définition car l'électrode standard à hydrogène n'est pas réalisable expérimentalement.

5- Mesure du potentiel d'oxydoréduction

a- Pile ou Cellule galvanique

On ne sait mesurer que des différences de potentiel, aussi utilise-t-on toujours *deux électrodes* plongeant dans *deux solutions* réunies par un *pont conducteur* afin que le circuit électrique soit fermé (par exemple sur un voltmètre) et que les deux solutions électrolytiques des demi-piles soient au même potentiel (auquel cas, on dit que le **potentiel de jonction** est nul). Ceci ne peut être réalisé que si les constitutifs du pont salin ont **même mobilité**.

Chaque ensemble {électrode et solution} constitue une demi-cellule galvanique (couramment appelée demi-pile, voire électrode), et leur réunion par le pont conducteur constitue une cellule galvanique (couramment appelée pile électrochimique).

b- Pont salin

Le pont peut-être constitué :

- d'une simple paroi poreuse au travers de laquelle les ions peuvent diffuser ;
- par un électrolyte (par exemple KCl ou NH_4NO_3) figé par un gel ou imprégnant un morceau de papier filtre ;
- d'une solution électrolytique commune aux deux demi-pile.

c- Mesure de la fem

En utilisant un voltmètre à très grande impédance d'entrée (supérieure à un mégohm) on peut mesurer la force électromotrice (*fem*) de cette pile qui ne débite pas : c'est de la **potentiométrie** à courant nul.

d- Electrode de référence : Electrode standard à hydrogène

L'une des électrodes sert de **référence**. Son potentiel E_r est fixé par sa nature et par la solution dans laquelle elle est immergée.

L'électrode standard à l'hydrogène ou E.S.H. est l'électrode servant à fixer la référence des potentiels. Elle est constituée théoriquement :

- d'un fil de platine ;
- d'une solution d'acide à la concentration standard, $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$;

- dans laquelle bulle du dihydrogène sous la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$
 Cette électrode est irréalisable expérimentale car il faudrait utiliser une concentration en acide d'une mole.L⁻¹ (concentration standard). Or pour de telle concentration, il n'est pas possible d'identifier activité à concentration/c^o

e- Autres électrodes de référence

- On utilise fréquemment **l'électrode au calomel (EC)**. Elle est constituée par le couple calomel (**chlorure de mercure**_(s) / **mercure**_(l) , **Hg₂Cl₂(s) / Hg(l)**) dans une solution de chlorure de potassium (KCl) saturée en Hg₂Cl₂, le mercure servant d'électrode. Son potentiel est déterminé par la concentration en ion chlorure (Cl⁻).

On obtient **l'électrode au calomel saturée (ECS)** lorsque la solution est aussi saturée en KCl. Dans ces conditions, son potentiel par rapport à **l'électrode standard (normale) à hydrogène (ESH)** qui fixe conventionnellement le 0 des potentiels redox est :

$$E_{ECS} \approx 0,25 \text{ V.}$$

- On utilise aussi **l'électrode au chlorure d'argent**. Elle est constituée par le couple chlorure d'argent (I) / argent soit AgCl(s) / Ag(s), dans une solution de KCl saturée en AgCl, l'argent servant d'électrode. Son potentiel est déterminé par la concentration en Cl⁻. KCl est souvent à la concentration de 3 mol.L⁻¹. Dans ces conditions, le potentiel par rapport à ESH est $E_{AgCl} \approx 0,21 \text{ V}$.
- On utilise aussi l'électrode au **sulfate de mercure (I)** (mercureux). Elle est constituée par le couple **sulfate de mercure (I) / mercure** , **Hg₂SO₄(s) / Hg(l)**, dans une solution de sulfate de potassium (K₂SO₄) saturée en Hg₂SO₄, le mercure servant d'électrode. Dans ces conditions, le potentiel par rapport à ESH est $E_{Hg_2SO_4} \approx 0,63 \text{ V}$.

IL NE FAUT JAMAIS PLONGER UNE ELECTRODE CONTENANT DES CHLORURES DIRECTEMENT DANS UNE SOLUTION CONTENANT DES IONS ARGENT.

Plus généralement, il ne faut jamais plonger une électrode contenant un ion précipitant directement dans une solution contenant un ion copécipitant. Il y aurait précipitation à la jonction (de AgCl par exemple) et détérioration de l'électrode. Il faudrait réparer par

dissolution du précipité (AgCl (s)) dissous par complexation en milieu ammoniacal concentré).

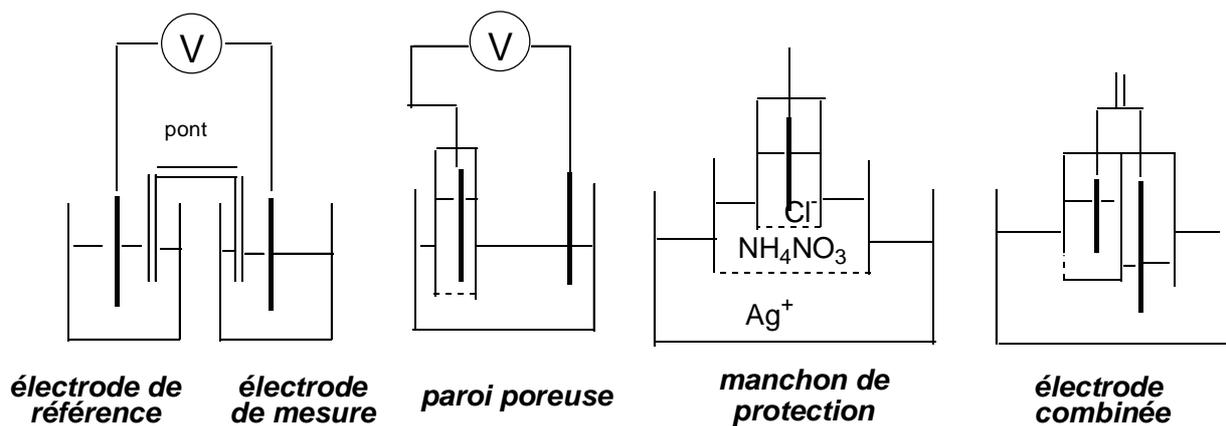
On choisira donc une électrode appropriée à la solution à étudier, ou on interposera une jonction supplémentaire (par exemple à NH_4NO_3).

L'autre électrode indicatrice (de mesure) plonge dans la solution à étudier et son potentiel est déterminé par la composition de cette solution.

Cette électrode peut être un métal faisant partie d'un couple OR (électrode métallique) : par exemple une électrode d'argent pour le couple Ag^+ / Ag .

Elle peut être aussi constituée par un conducteur électronique (généralement métallique) inerte vis-à-vis des espèces chimiques présentes (électrode redox) pour indiquer le potentiel redox d'un couple présent sous forme dissoute : par exemple une électrode de platine (Pt) pour le couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.

Il existe des électrodes dites combinées, reliées au voltmètre par un câble coaxial (à plusieurs conducteurs), qui sont en fait constituées par une électrode indicatrice associée à une demi-cellule de référence et sa jonction conductrice.



II- Courbe de titrage redox :

1- Calcul d'une constante d'équilibre d'oxydoréduction

Un équilibre d'oxydoréduction est caractérisé comme tout équilibre par une constante d'équilibre. Celle-ci se calcule à partir des potentiels standards des couples mis en jeu dans la réaction d'oxydoréduction.

Supposons que l'équilibre mettent en jeu l'oxydant Ox_1 du couple Ox_1/Red_1 et le réducteur Red_2 du couple Ox_2/Red_2 , la constante d'équilibre vaut :

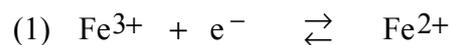
$$\log K^\circ(T) = \frac{E^\circ_{Ox_1/Red_1} - E^\circ_{Ox_2/Red_2}}{0,06} \cdot |\Delta n.o.globale|$$

$|\Delta n.o.globale|$ variation globale des nombres d'oxydation

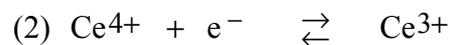
Cette formule, à établir, se démontre en disant qu'à l'équilibre, les 2 couples coexistent, la solution ayant un et un seul potentiel, celui-ci est égal au potentiel d'oxydoréduction de chacun des couples. De cette égalité des potentiels d'oxydoréduction de chacun des 2 couples, en regroupant les termes en \log , on fait apparaître $\log K^\circ(T)$.

2- Exemple

Soit l'étude du dosage d'une solution de Fe(II) par le Ce(IV). Les demi-équations rédox des couples mis en jeu sont les suivantes :



$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{1} \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad \text{avec } E_1^\circ = 0,77 \text{ V}$$



$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \cdot \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \quad \text{avec } E_2^\circ = 1,7 \text{ V}$$

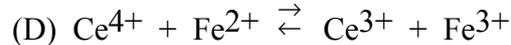
Si une solution contenant des ions Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ce^{4+} et Ce^{3+} est à l'équilibre, le potentiel d'oxydo-réduction E d'une électrode plongée dans cette solution sera donné aussi bien par E_1 que par E_2 :

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{1} \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]_{\text{éq}}}{[Fe^{2+}]_{\text{éq}}} = E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \cdot \log \frac{[Ce^{4+}]_{\text{éq}}}{[Ce^{3+}]_{\text{éq}}}$$

On en déduit alors :

$$\log K^\circ(T) = \frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,06} = 15$$

où K est la constante de la réaction de dosage (D)



Vue la valeur élevée de cette constante thermodynamique, la réaction peut être considérée comme totale et donc permettre le dosage d'une solution de Fe^{2+} par Ce^{4+} .

3- Repérage de l'équivalence à l'aide d'un indicateur coloré

L'**équivalence** sera obtenue lorsque Ce^{4+} aura été ajouté à la solution à titrer dans les proportions stœchiométriques par rapport à Fe^{2+} à doser, selon l'équation bilan de la réaction de dosage (D).

De manière générale, à l'équivalence les réactifs ont été mélangés en proportions stœchiométriques, c'est-à-dire que la quantité d'électrons échangés est égale à celle que l'oxydant peut capter, égale elle-même à celle que le réducteur peut céder.

A l'équivalence, on aura donc :

$$[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}] \approx 0 \text{ et } [\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] \text{ (E)}$$

Le système est évidemment à l'équilibre et E est donc donné par :

$$E = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}} = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]_{\text{éq}}}{[\text{Ce}^{3+}]_{\text{éq}}}$$

avec comme valeurs à l'équilibre, les valeurs à l'équivalence (E). soit à l'équivalence :

$$\frac{[\text{Ce}^{4+}]_{\text{éq}}}{[\text{Ce}^{3+}]_{\text{éq}}} = \frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{2 \times 0,06}$$

Et donc :

$$E_{\text{équivalence}} = \frac{E_2^\circ + E_1^\circ}{2} \approx 1,2 \text{ V}$$

Un indicateur coloré d'oxydoréduction correspond à un couple oxydoréducteur dont la forme oxydée et la forme réduite sont de couleurs différentes.

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{ind}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a [\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]^b}$$

Si on ajoute une petite quantité d'indicateur à la solution à doser, tant que $E < E^{\circ}_{\text{ind}}$, soit $(\text{Ox}) \ll (\text{Red})$ la couleur prédominante est celle de la forme réduite de l'indicateur ; si $E > E^{\circ}_{\text{ind}}$, $(\text{Ox}) \gg (\text{Red})$ la couleur prédominante est celle de la forme oxydée de l'indicateur.

Il faut donc que l'indicateur utilisé ait un E°_{ind} voisin du potentiel à l'équivalence.

Ici l'orthophénanthroline ferreuse convient :

$$E^{\circ}_{\text{ind}} \approx 1,1 \text{ V pour le couple } \text{Fe}[\text{o-phen}]_3^{3+}/\text{Fe}[\text{o-phen}]_3^{2+} \text{ (bleu / rouge)}$$

