

# Les grands types de réactions

- Les réactions Acides / Bases
- Les réactions d'oxydo-réduction
- Les réactions de précipitation
- Les réactions de complexation

# Réactions d'oxydo-réduction

✓ Équilibres acido-basiques =  
réactions d'échange de protons

✓ Équilibres d'oxydo-réduction =  
réactions d'échange d'électrons

# LES RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

# Objectifs de ce cours

- ✓ Oxydation et réduction
- ✓ oxydants et réducteurs
- ✓ Étage d'oxydation ou nombre d'oxydation
- ✓ Couples rédox
- ✓ Comment équilibrer les équations des réactions rédox
- ✓ Classement des couples rédox et prévision de la réaction spontanée
- ✓ Les piles électrochimiques
- ✓ Dosages d'oxydoréduction

# Oxydation et réduction

L'**oxydation** est la **perte d'électrons** par un corps et la **réduction** correspond au processus inverse de **fixation d'électrons**.

- Un corps qui perd des électrons est donc oxydé.
- Un corps qui gagne des électrons est au contraire réduit.

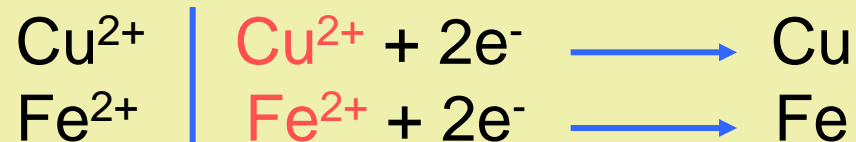
Dans les réactions d'oxydoréduction, les électrons sont transférés d'un corps à un autre.

- ❖ Le corps qui **libère** des électrons (et les perd donc) est **oxydé** et est nommé **le réducteur de la réaction**.
- ❖ Le corps qui **capte** les électrons est **réduit** et nommé **l'oxydant de la réaction**.

# LES RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

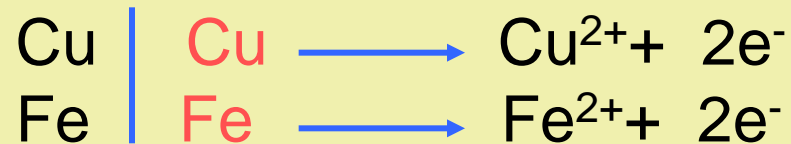
➤ **L'oxydant** est le réactif capable de provoquer une oxydation c'est-à-dire qu'il capte un ou plusieurs électrons

**Exemple**



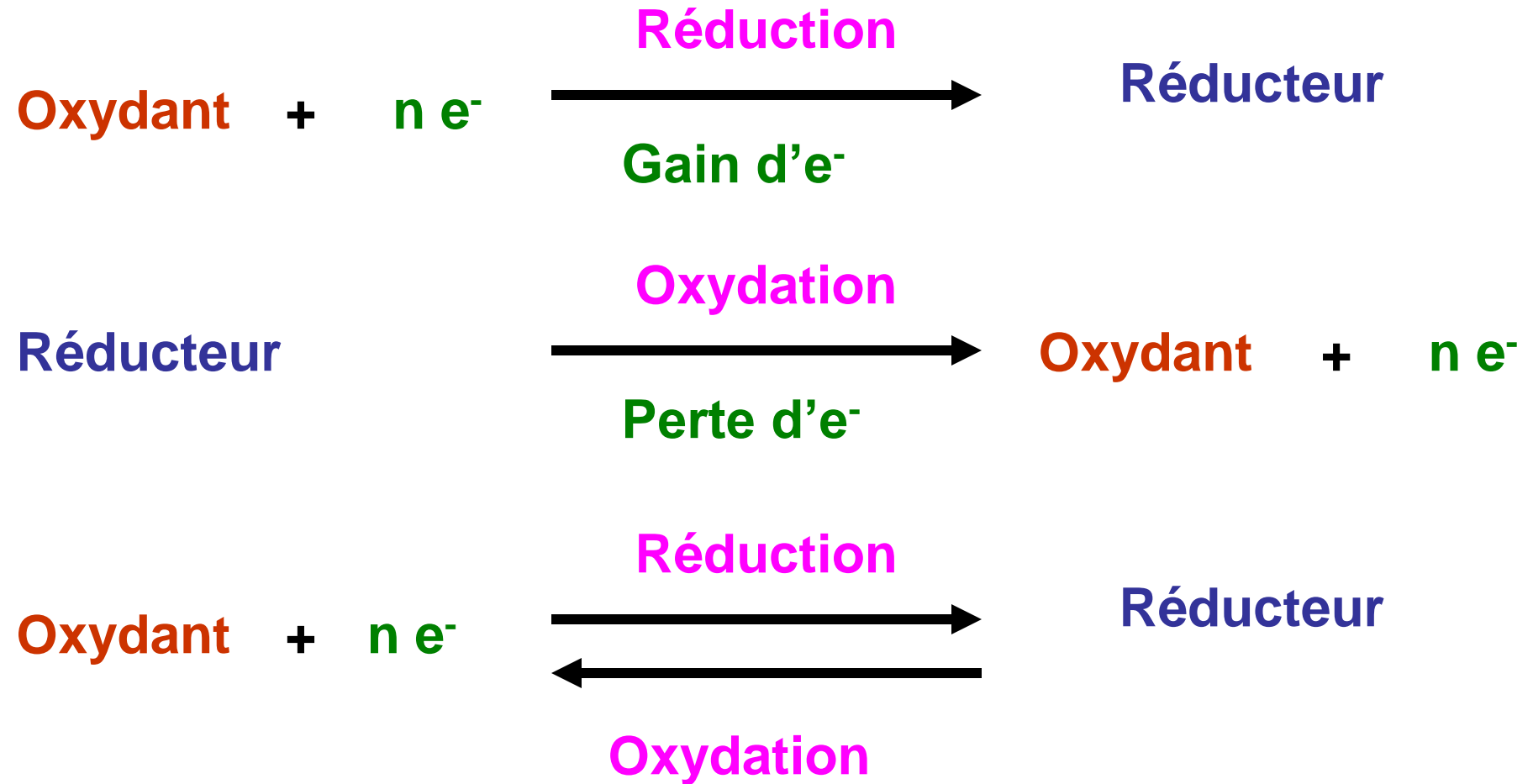
➤ **Le réducteur** est le réactif capable de provoquer une réduction c'est-à-dire qu'il cède un ou plusieurs électrons.

**Exemple**

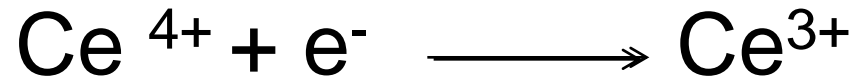


Au cours de la réaction :

l'**oxydant** est **réduit** et le **réducteur** est **oxydé**.

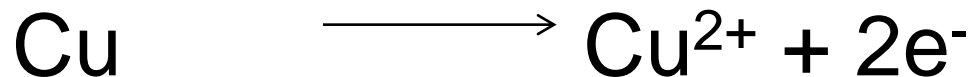


- **Oxydant** : espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons



**Oxydant** = **accepteur d'électrons**

- **Réducteur** : espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons



**Réducteur** = **donneur d'électrons**

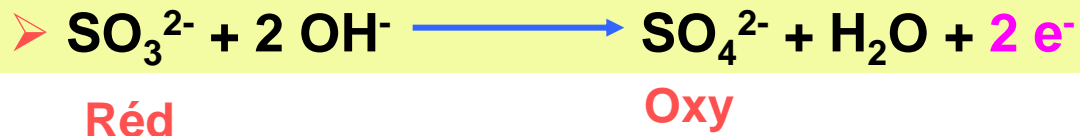
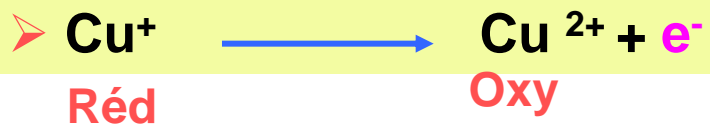
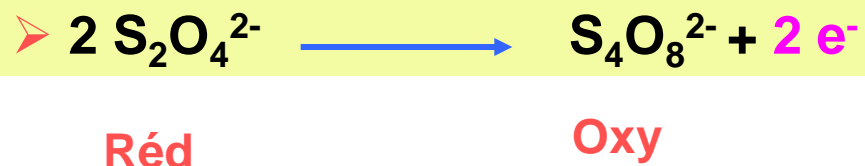


## Question 1

Indiquer l'oxydant et le réducteur dans les réactions suivantes :



Avec: **Réd:** Réducteur  
**Oxy:** Oxydant



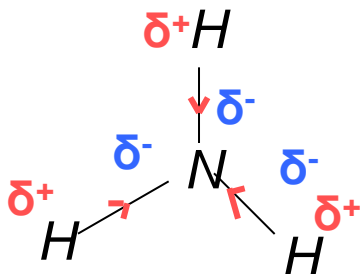
# Étage d'oxydation (ou nombre d'oxydation)

L'étage d'oxydation (**E.O.**) d'un atome est la **charge** formelle que porte cet atome, lorsque, dans chaque liaison où il intervient, on attribue une charge négative à l'atome le plus **électronégatif** et une charge positive à l'autre

L'E.O. s'exprime par un nombre entier positif ou négatif.

## Exemple

Les étages d'oxydation du l'azote (N) et de l'hydrogène (H) dans l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) sont **-3** pour N et **+1** pour l'H.



$$\text{E.O.} = [(-3) \times 1] + [(+1) \times 3] = 0$$

**N**                      **H**  
nbr de liaison

# Calcul de l'étage d'oxydation des atomes

Il est important de savoir calculer l'étage d'oxydation des atomes, car nous en aurons besoin pour déterminer le nombre d'électrons transférés lors d'une oxydoréduction

1) La première chose à retenir est que la somme algébrique des étages d'oxydation des éléments constitutifs d'une molécule (ou d'ion) est égale à la charge électrique nette.

Cela veut dire que si la molécule est neutre, la somme des n.O est égale à zéro, s'il s'agit d'un ion, la somme est égale à la charge de l'ion.

$$\sum_i (\text{E.O.})_i = \text{charge nette}$$

**Exemple**

$$\sum (\text{E.O.}) \text{ de } \text{H}_2\text{SO}_4 = 0$$

$$\sum (\text{E.O.}) \text{ de } \text{SO}_4^{2-} = -2$$

# Calcul de l'étage d'oxydation des atomes

2) La deuxième chose à retenir est le nombre d'oxydation de certains éléments:

<b>Les métaux</b>	E.O. = +1	Famille Ia: Li, Na, K, Ag
	E.O. = +2	Famille IIa: Be, Mg, Ca, Ba, Zn
	E.O. = +3	Famille IIIa: B, Al
<b>L'hydrogène</b>	E.O. = -1	Dans un hydrure ( $H^-$ ). Ex: NaH
	E.O. = 0	Exclusivement dans la molécule $H_2$
	E.O. = +1	À part ces deux cas ci-dessus, l'hydrogène est toujours à l'étage +1
<b>L'oxygène</b>	E.O. = -2	Presque toujours
	E.O. = -1	Dans peroxyde $H_2O_2$
	E.O. = 0	Exclusivement dans la molécule $O_2$ et $O_3$ (Ozone)
<b>Le fluor</b>	E.O. = -1	Presque toujours
	E.O. = 0	Exclusivement dans la molécule $F_2$

# Calcul de l'étage d'oxydation des atomes

## Exemples

► E.O. Du soufre dans la molécule  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ?



$$2 \text{ E.O.}_{(\text{Na})} + \text{E.O.}_{(\text{S})} + 3 \text{ E.O.}_{(\text{O})} = 0$$

$$2 (+1) + \text{E.O.}_{(\text{S})} + 3 (-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad \text{E.O.}_{(\text{S})} = 0 - (2 - 6) = +4$$

► E.O. Du soufre dans l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$ ?



$$\text{E.O.}_{(\text{S})} + 4 \text{ E.O.}_{(\text{O})} = -2$$

$$\text{E.O.}_{(\text{S})} + 4 (-2) = -2 \quad \longrightarrow \quad \text{E.O.}_{(\text{S})} = -2 - (-8) = +6$$

# Calcul de l'étage d'oxydation des atomes

Question 1: Quel est l'E.O. du chlore dans:

L'acide perchlorique, $\text{HClO}_4$ ,	$\longrightarrow$	$(\text{Cl}) + 4(-2) + (+1) = 0$	Cl : +7
l'oxyde chloreux, $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ,	$\longrightarrow$	$2(\text{Cl}) + 3(-2) = 0$	Cl : +3
le Chlorure d'hydrogène, $\text{HCl}$ ,	$\longrightarrow$	$(\text{Cl}) + (+1) = 0$	Cl : -1
l'ion hypochlorite, $\text{ClO}^-$	$\longrightarrow$	$(\text{Cl}) + (-2) = -1$	Cl : +1
l'ion Chlorate $\text{ClO}_3^-$	$\longrightarrow$	$(\text{Cl}) + 3(-2) = -1$	Cl : +5

Question 2: Quel est l'E.O. du soufre dans:

L'acide sulfurique, $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,	$\longrightarrow$	$(\text{S}) + 2(+1) + 4(-2) = 0$	S : +6
l'ion hydrogénosulfure, $\text{HS}^-$ ,	$\longrightarrow$	$(\text{S}) + (+1) = -1$	S : -2
l'ion thiosulfate, $\text{S}_2\text{O}_3^-$	$\longrightarrow$	$2(\text{S}) + 3(-2) = -2$	S : +2
l'ion hydrogénosulfite, $\text{HSO}_3^-$	$\longrightarrow$	$(\text{S}) + (+1) + 3(-2) = -1$	S : +4

# Utilisation de l'étage ou nombre d'oxydation

○ Le nombre d'oxydation (appelé aussi degré d'oxydation) est un nombre qui caractérise l'état d'oxydation d'un élément dans un composé chimique.

❖ Plus ce nombre est élevé et plus le composé est oxydant

❖ Plus ce nombre est faible et plus le composé est réducteur.

○ A l'intérieur d'un même couple, l'oxydant possède donc le nombre d'oxydation le plus élevé et le réducteur le nombre d'oxydation le plus faible.

➤ Au cours d'une oxydation le nombre d'oxydation augmente.

➤ Au cours d'une réduction le nombre d'oxydation diminue.

Si le nombre d'oxydation **ne varie pas**, c'est que la réaction envisagée n'est pas **une réaction d'oxydoréduction**.

La variation du nombre d'oxydation au cours de la 1/2 réaction d'oxydoréduction permet de déterminer le nombre d'électron mis en jeu par celle-ci.

La variation du nombre d'oxydation est égale au nombre d'électrons échangé par un atome de l'élément considéré au cours de la transformation étudiée.

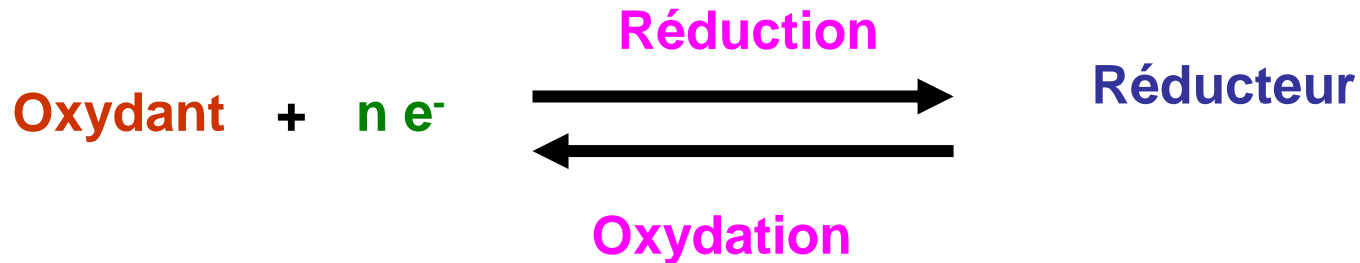
Pour ces diverses raisons on utilise parfois le nombre d'oxydation pour déterminer

- 1) Si une réaction est ou non une réaction d'oxydoréduction;
- 2) Pour équilibrer les 1/2 réactions;
- 3) Pour déterminer qui sont l'oxydant et le réducteur dans un couple.



# Couple d'Oxydoréduction

On appelle couple d'oxydoréduction ou couple oxydoréducteur un couple de deux substances qui peuvent être transformées l'une à l'autre par oxydation ou réduction.



Les deux substances sont dites **Espèces Conjuguées**.

Le passage d'une forme à l'autre implique une variation du nombre d'électrons.

Cette variation du nombre d'électrons peut être évidente quand des ions interviennent mais elle peut aussi ne pas l'être quand aucune des espèces du couple n'est chargée.

Des règles simples permettront d'identifier les couples d'oxydoréduction à coup sur.

# Couple d'Oxydoréduction

➤ **couple d'oxydo-réduction** ou **couple redox** est un couple formé par un oxydant et son réducteur **conjugué**.



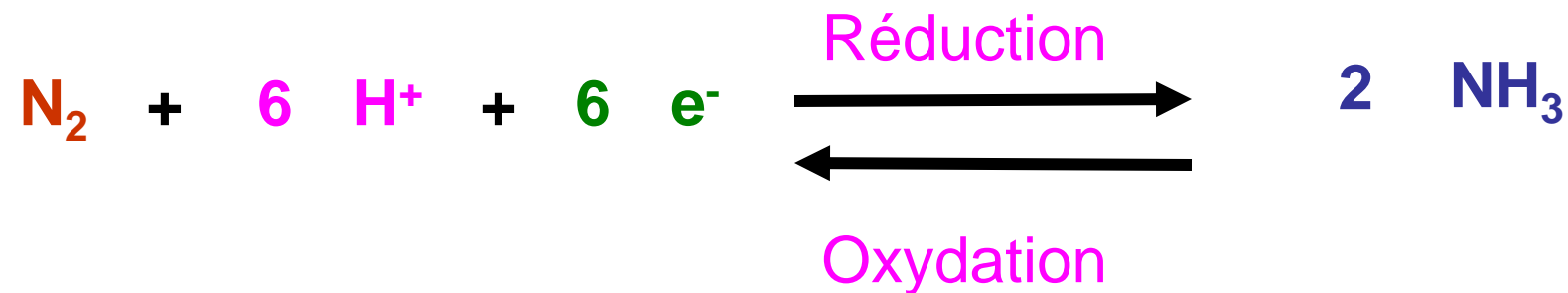
Exemples de couple rédox:

Couple rédox	Oxydant	+ n e <sup>-</sup>	⇌	Réducteur
Cu <sup>2+</sup> / Cu	Cu <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	⇌	Cu
Fe <sup>2+</sup> / Fe	Fe <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	⇌	Fe
H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub>	2 H <sup>+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	⇌	H <sub>2</sub>
Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	+ 1 e <sup>-</sup>	⇌	Fe <sup>2+</sup>

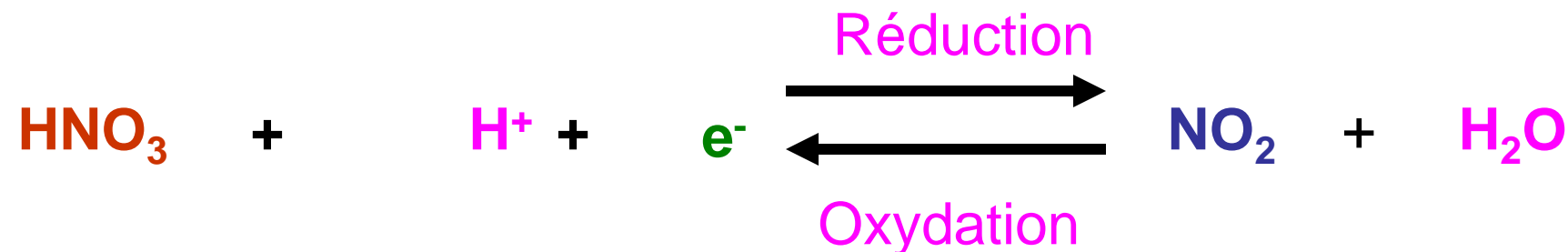
➤ Par convention, on écrit l'oxydant à gauche et le réducteur à droite du trait oblique

La plupart des couples d'oxydoréduction concernent des espèces non chargées et il n'est pas toujours évident de se rendre compte que le passage d'une espèce à l'autre implique une variation du nombre d'électron.

**N<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>**      **N<sub>2</sub> = Oxydant**      **NH<sub>3</sub> = Réducteur**



**HNO<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub>**      **HNO<sub>3</sub> = Oxydant**      **NO<sub>2</sub> = Réducteur**



# Couple oxydo-réducteur: forme oxydée / forme réduite

Dans une réaction d'oxydation ou de réduction, les formes oxydées et réduites se correspondent donc deux à deux et se transforment mutuellement l'une à l'autre. On dit que la réaction met en ouvre un couple oxydo-réducteur. Chaque couple oxydo-réducteur est formé de l'association d'une forme oxydée (ou oxydante) et d'une forme réduite (ou réductrice).

## Exemples:

identifier les forme réduites et les formes oxydée des espèces rédox suivantes. ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ;  $\text{Na}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ )

Couple  $\text{SO}_3$  /  $\text{SO}_3^{2-}$

Forme oxydée / forme réduite

Couple  $\text{Na}^+$  /  $\text{Na}$

Forme oxydée / forme réduite

Couple  $\text{N}_2$  /  $\text{NH}_3$

Forme oxydée de l'azote / forme réduite

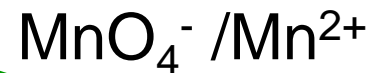
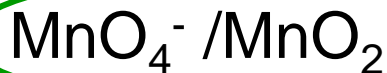
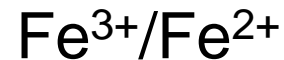
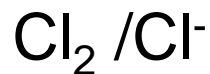
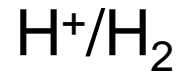
# Couples redox et réactions redox

## Couples redox

Convention:

les couples redox toujours écrits Ox/Red

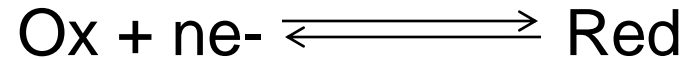
Exemples de couples redox :



Une même espèce peut appartenir à plusieurs couples redox

Un couple redox n'est défini que si l'on connaît l'oxydant et le réducteur

# Écriture des demi réaction du couples redox



On équilibre du point de vue masse :

- l'espèce principale
- Les O sous forme de molécules d'H<sub>2</sub>O
- Les H avec des H<sup>+</sup>

On équilibre du point de vue charge avec des électrons

Toute demi-réaction doit être équilibrée du point de vue masse et du point de vue charge

# Écriture des demi réaction du couples redox



On équilibre du point de vue masse :

- l'espèce principale
- Les O sous forme de molécules d' $\text{H}_2\text{O}$
- Les H avec des  $\text{H}^+$

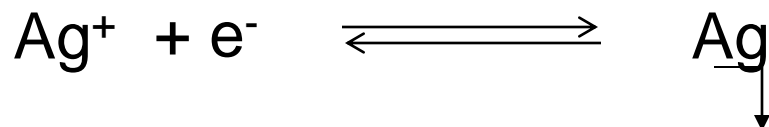
On équilibre du point de vue charge avec des électrons



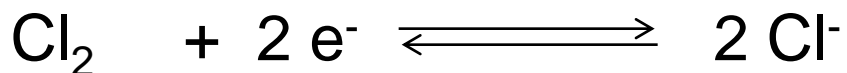
Toute demi-réaction doit être équilibrée  
du point de vue masse et du point de vue charge

# Écriture des demi réaction du couples redox

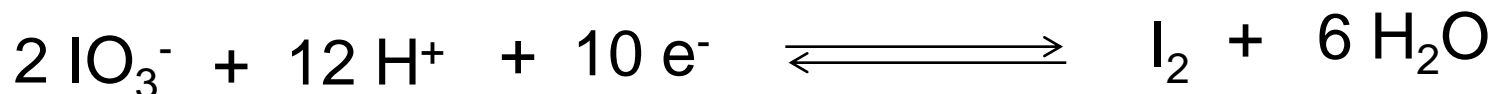
Ag<sup>+</sup>/Ag



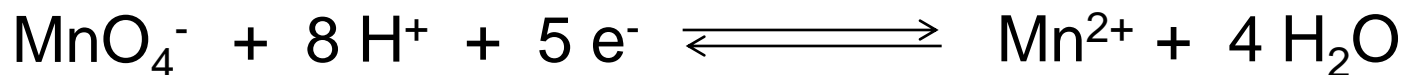
Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>



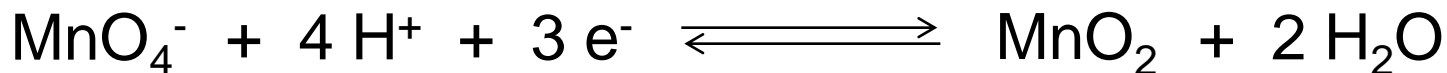
IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sub>2</sub>



MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup>



MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/MnO<sub>2</sub>



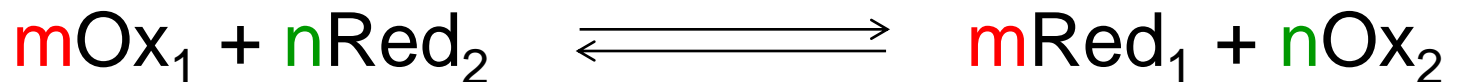
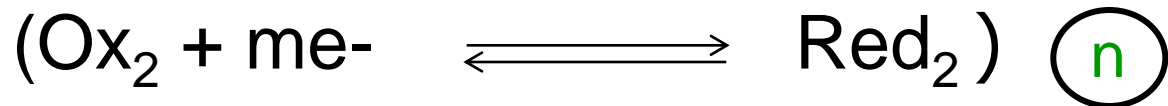
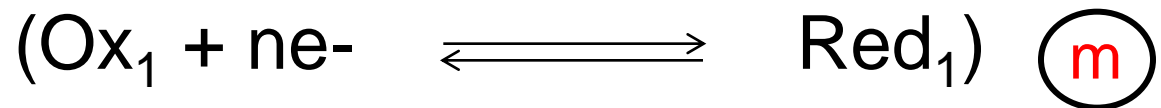


# Réactions rédox

## Pas d'électrons libres en solution

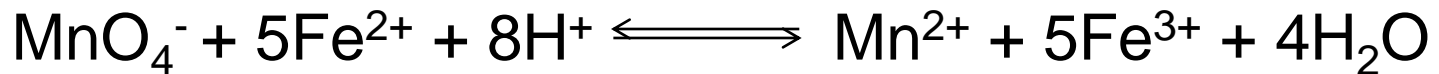
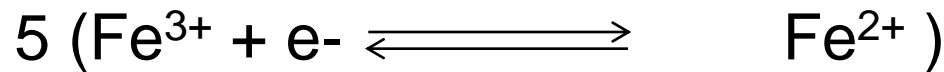
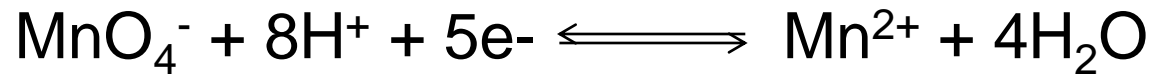
→ obligatoirement réactions entre deux couples redox

Le nombre d'électrons échangés doit être le même pour les deux couples rédox



# Réactions rédox

Exemples de réactions rédox :



Sens de la réaction?

 Nécessité de classer les différents couples rédox les uns par rapport aux autres

# Réaction d'oxydoréduction

Pour un couple, le passage d'une forme à l'autre constitue une **demi-réaction** d'oxydoréduction.

➤ Une réaction d'oxydoréduction implique en effet **deux couples oxydoréduction différents**.

➤ Au cours de la réaction d'oxydoréduction, le réducteur d'un des couples cède des électrons à l'oxydant de l'autre couple.

➤ Une réaction d'oxydoréduction est donc une réaction d'échange d'électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.

➡ **Les deux réactifs se transforment en leur espèce conjuguée.**

Les électrons sont simplement **échangés** entre les réactifs. Ils ne sont ni créés, ni détruits. Le nombre d'électron cédé par le réducteur est obligatoirement strictement égal au nombre d'électron fixé par l'oxydant. Ils n'apparaissent pas dans l'équation bilan.

Couple 1 : Ox<sub>1</sub> / Red<sub>1</sub>

Couple 2 : Ox<sub>2</sub> / Red<sub>2</sub>

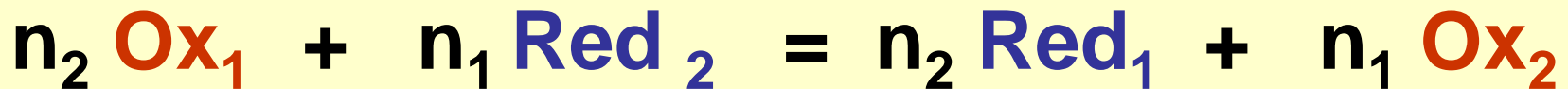
Demi-réaction 1 : Ox<sub>1</sub> + n<sub>1</sub> e<sup>-</sup> = Red<sub>1</sub>      Demi-réaction 2 : Ox<sub>2</sub> + n<sub>2</sub> e<sup>-</sup> = Red<sub>2</sub>

La réaction entre les couples est la somme des deux 1/2 réactions affectées de coefficients tels que le nombre d'électrons échangé soit le même.

En général on multiplie la réaction 1 par n<sub>2</sub> et la réaction 2 par n<sub>1</sub> ainsi le nombre d'électrons échangés est n<sub>1</sub> \* n<sub>2</sub>

Réaction d'oxydoréduction entre les couples 1 et 2

Oxydation



Réduction



## Aspects thermodynamique et cinétique :

➤ A priori, les réactions d'oxydoréduction peuvent se produire aussi bien dans un sens que dans l'autre.

**Il s'agit d'équilibres chimiques classiques.**

Néanmoins, la plupart des réactions d'oxydoréduction ont un sens très nettement favorisé (constante d'équilibre très grande) et pourront être considérées comme **quasi quantitatives** dans ce sens privilégié.

Nous verrons plus loin qu'il est possible de prévoir à priori ce sens privilégié.

➤ D'un point de vue **cinétique**, les réactions d'oxydoréduction sont souvent des réactions **lentes**.

# Equilibrage des réactions d'oxydoréduction

- ✓ Comme toute réaction chimique une réaction d'oxydoréduction doit respecter les règles de conservation de la matière et des charges électriques...
- ✓ On doit donc équilibrer l'équation bilan en y faisant figurer les coefficients stœchiométriques adéquats.
- ✓ Il existe des règles simples qu'il suffira de suivre strictement pour pouvoir équilibrer les réactions d'oxydoréduction sans risques d'erreurs.
- ✓ On procède différemment selon que la réaction a lieu en milieu acide ou basique.

***Dans la grande majorité des cas on opère en milieu acide.***

# MARCHE A SUIVRE DANS UN MILIEU ACIDE

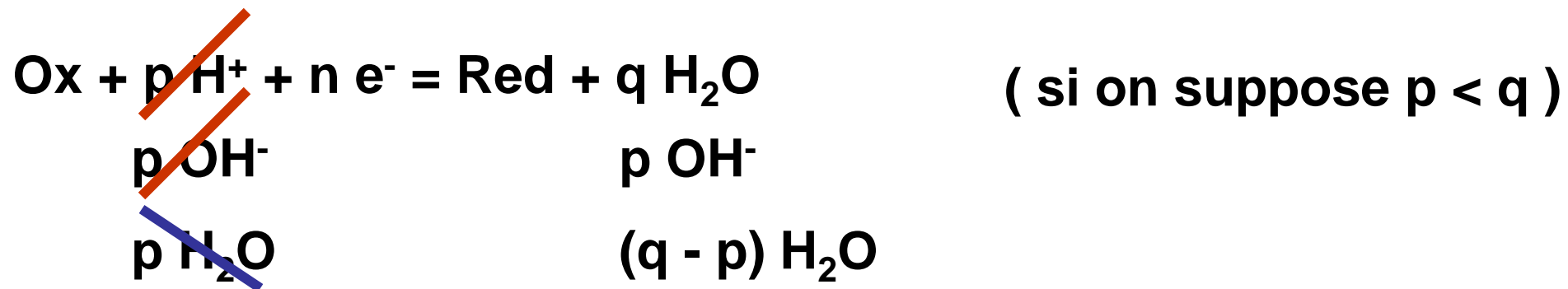
On commence par équilibrer les deux demi-réactions d'oxydoréduction **avant** d'équilibrer **la réaction elle-même**.

## Equilibrage des demi-réactions :

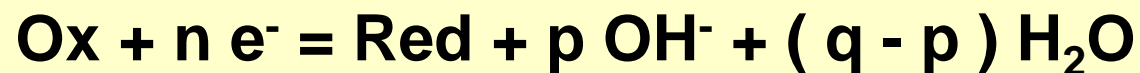
- 1) On équilibre en premier lieu les « atomes ordinaires » (autres que O et H) en introduisant des coefficients stœchiométriques.
- 2) On équilibre les atomes d'oxygène en ajoutant des molécules d'eau du côté de la flèche ou il en manque.
- 3) On équilibre les atomes d'hydrogène en ajoutant des ions hydrogène  $H^+$  du côté de la flèche ou il en manque.
- 4) On équilibre les charges électriques en ajoutant des électrons ( $e^-$ ) du côté de la flèche ou il en manque.

# MARCHE A SUIVRE DANS UN MILIEU BASIQUE

- 1) On équilibre d'abord la réaction comme s'elle avait lieu en milieu acide en suivant les règles précédentes.
- 2) On élimine les ions  $H^+$  en ajoutant des ions  $OH^-$  de chaque côté de la flèche.
- 3) On remplace les  $H^+$  et  $OH^-$  situés du même côté par des molécules d'eau.
- 4) On simplifie éventuellement l'écriture en supprimant les  $H_2O$  du côté de la flèche où ils sont le moins nombreux.



( si on suppose  $p < q$  )



1/ 2 réaction équilibrée  
en milieu basique



## Exemple

### Couple $\text{N}_2$ et $\text{NH}_3$



$6 \text{H}^+$  et  $6 \text{e}^-$  se compensent

Pas de charges

- 1) on équilibre les atomes d'Azote **N**
- 2) on équilibre les atomes d'oxygène : ici , il n'y en a pas
- 3 ) on équilibre les atomes d '**Hydrogène** en ajoutant des **H<sup>+</sup>**
- 4 ) on équilibre les **charges** en ajoutant des **e<sup>-</sup>**

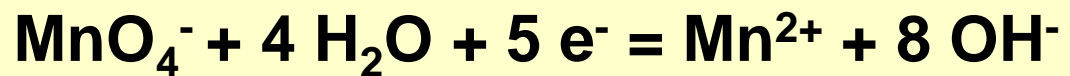
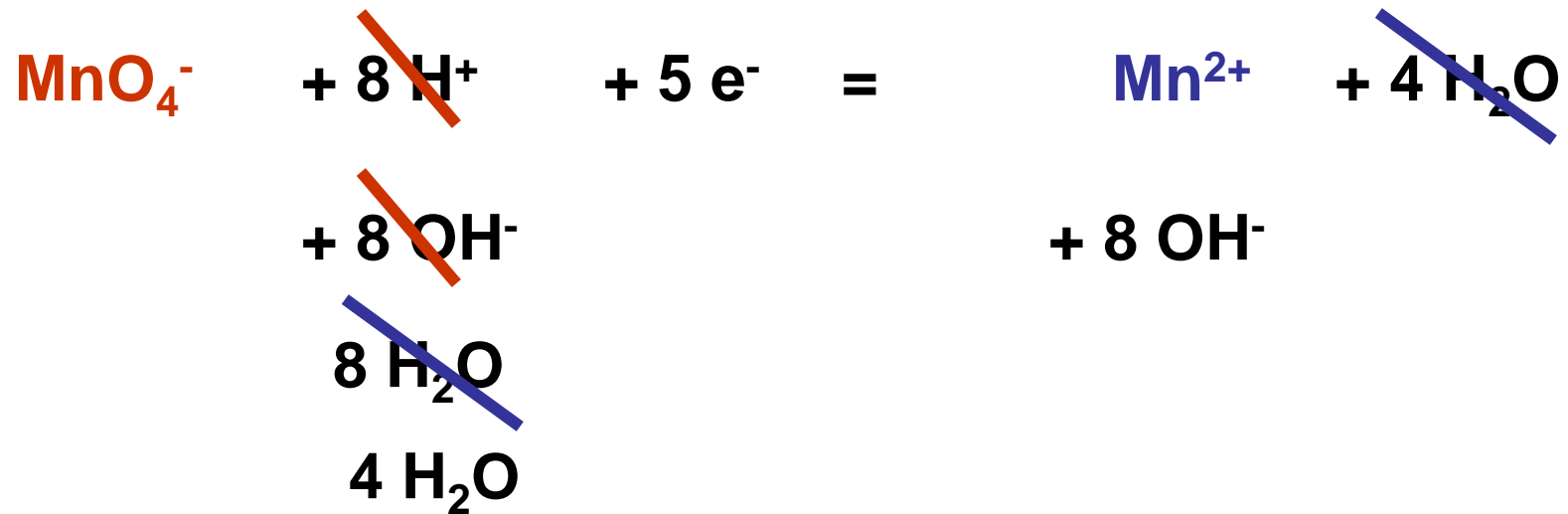
## Exemple

Couple  $\text{HNO}_3 / \text{NO}_2$



- 1) on équilibre les atomes d'Azote **N** (rien à faire)
- 2) on équilibre les atomes d'oxygène **O** en ajoutant  $\text{H}_2\text{O}$
- 3) on équilibre les atomes d'Hydrogène **H** en ajoutant des  $\text{H}^+$
- 4) on équilibre les **charges** en ajoutant des  $\text{e}^-$

# Couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ en milieu basique



# Prévision du sens de la réaction d'oxydoréduction

- Les réactions d'oxydoréduction sont des équilibres chimiques.
- Elles sont caractérisées par une constante d'équilibre  $K_R$ .
- La valeur de  $K_R$  permet de savoir quel est le sens privilégié de la réaction.
- Le sens pour lequel  $K_R$  est le plus élevé est le sens « normal » (ou spontané) de la réaction.
- Dans bien des cas, la valeur de  $K_R$  est très élevée dans un sens ( $K_R > 10^4$ ) et très petite dans l'autre ( $K_R < 10^{-4}$ ).
- La réaction peut alors être considérée comme totale dans un sens et négligeable dans l'autre.

Dans la pratique, on utilise une autre grandeur caractéristique des deux couples d'oxydoréduction concernés.

- Cette grandeur  $E^0$  est appelée **le Potentiel Standard** ou le **Potentiel de Référence du couple oxydoréducteur**.

- Cette grandeur est une tension électrique et s'exprime donc en Volts (V).
- Chaque couple possède ainsi son propre Potentiel de Référence et celui-ci est indiqué dans des tables.
- Plus la valeur de ce Potentiel de Référence **est élevé** et plus le pouvoir **oxydant du couple est élevé**.
- Plus la valeur de ce Potentiel de Référence **est faible** et plus le pouvoir **réducteur du couple est élevé**.



Une substance est d'autant plus **oxydante** que le potentiel de son couple est **élevé**



Une substance est d'autant plus **réductrice** que le potentiel de son couple est **faible**.

La réaction spontanée se produisant dans les conditions standards entre deux couples d'oxydoréduction est celle qui se produit entre le meilleur oxydant (**de  $E^0$  le plus élevé**) et le meilleur réducteur (**de  $E^0$  le plus faible**)

## Conditions standards

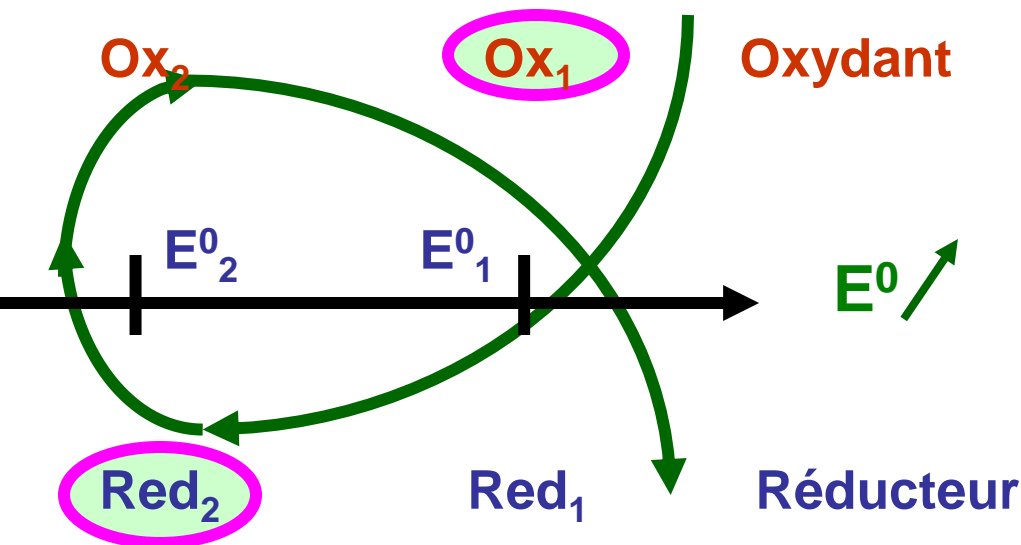
- On est dans les conditions standards quand les concentrations de toutes les espèces intervenant dans les couples concernés sont égales à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- De plus la pression doit être égale à  $1 \text{ atm}$ .
- La température peut être quelconque, mais les tables donnant les valeurs thermodynamiques à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $298 \text{ K}$ ), on se place en général à cette température.

# « Règle » du $\alpha$

Moyen permettant la prévision de la réaction spontanée entre 2 couples dans les conditions standards

Meilleur Oxydant

$$E^0_1 > E^0_2$$



$Ox_1$  meilleur oxydant que  $Ox_2$

$Red_2$  meilleur réducteur que  $Red_1$

Meilleur Réducteur



Réaction spontanée

## Règle du $\gamma$

Moyen permettant la prévision de la réaction spontanée entre 2 couples dans les conditions standards

Oxydant

$E^0$

Réducteur

Ox<sub>1</sub>

$E^0_1$

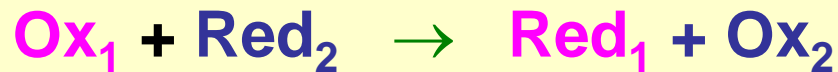
Red<sub>1</sub>

Ox<sub>2</sub>

$E^0_2$

Red<sub>2</sub>

$$E^0_1 > E^0_2$$



Réaction spontanée



Pouvoir Réducteur

Forme Oxydante

$\text{Al}^{3+}$   
 $\text{Cr}^{2+}$  (ion chromeux)  
 $\text{Zn}^{2+}$   
 $\text{Fe}^{2+}$  (ion ferreux)  
 $\text{Cr}^{3+}$  (ion chromique)  
 $\text{Sn}^{2+}$  (ion stanneux)  
 $\text{Pb}^{2+}$   
 $\text{H}^+$   
 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  (ion tétrathionate)  
 $\text{CH}_3\text{-COOH}$  (acide acétique)  
 $\text{Sn}^{4+}$  (ion stanique)  
 $\text{Cu}^{2+}$  (ion cuivrique)  
 $\text{Cu}^{2+}$   
 $\text{I}_2$   
 $\text{O}_2$   
 $\text{Fe}^{3+}$  (ion ferrique)  
 $\text{Hg}_2^{2+}$  (ion mercureux)  
 $\text{Hg}^{2+}$  (ion mercurique)  
 $\text{Ag}^+$   
 $\text{NO}_3^-$  (ion nitrate)  
 $\text{Br}_2$

Forme Réductrice

$\text{Al}$   
 $\text{Cr}$   
 $\text{Zn}$   
 $\text{Fe}$   
 $\text{Cr}^{2+}$  (ion chromeux)  
 $\text{Sn}$   
 $\text{Pb}$   
 $\text{H}_2$   
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (ion thiosulfate)  
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$  (éthanol)  
 $\text{Sn}^{2+}$  (ion stanneux)  
 $\text{Cu}^+$  (ion cuivreux)  
 $\text{Cu}$   
 $\text{I}^-$   
 $\text{H}_2\text{O}_2$  (eau oxygénée)  
 $\text{Fe}^{2+}$  (ion ferreux)  
 $\text{Hg}$   
 $\text{Hg}$   
 $\text{Ag}$   
 $\text{NO}$  (monoxyde d'azote)  
 $\text{Br}^-$

$E^0$  ( V )

-1,66  
-0,91  
-0,76  
-0,44  
-0,41  
-0,14  
-0,13  
0  
0,09  
0,11  
0,14  
0,15  
0,34  
0,53  
0,69  
0,77  
0,79  
0,79  
0,80  
0,96  
1,07

Pouvoir Oxydant

Quelques couples oxydoréducteurs et leur potentiel de référence

Pouvoir Réducteur

Forme Oxydante	Forme Réductrice	$E^0$ ( V )
$\text{IO}_3^-$ (ion iodate)	$\text{I}_2$	1,19
$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (ion dichromate)	$\text{Cr}^{3+}$ (ion chromique)	1,33
$\text{Cl}_2(\text{aq})$	$\text{Cl}^-$	1,34
$\text{MnO}_4^-$ (ion permanganate)	$\text{Mn}^{2+}$	1,51
$\text{BrO}_3^-$ (ion bromate)	$\text{Br}_2$	1,52
$\text{Ce}^{4+}$ (ion cerrique)	$\text{Ce}^{3+}$ (ion cerreux)	1,61
$\text{ClO}^-$ (ion hypochlorite -Javel)	$\text{Cl}_2$	1,72
$\text{H}_2\text{O}_2$ (eau oxygénée)	$\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{F}_2$	$\text{F}^-$	2,87

Pouvoir Oxydant

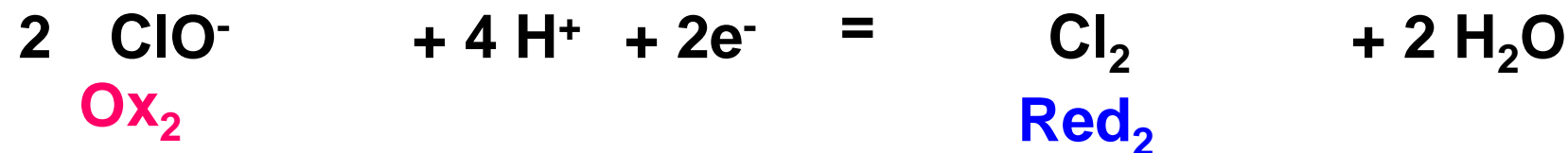
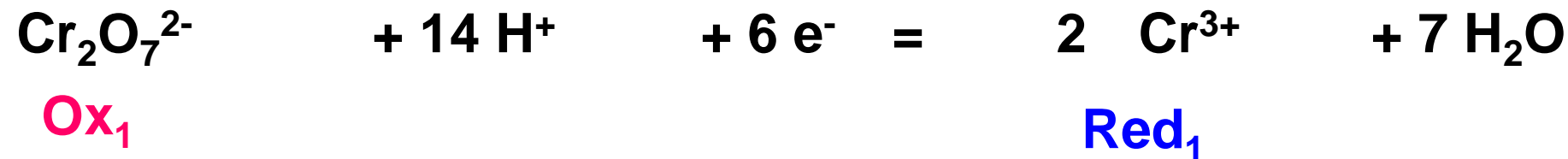
Quelques couples oxydoréducteurs et leur potentiel de référence

## Application

Prévoir la réaction qui se produit dans les conditions standards entre les deux couples suivants :

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  ( $E^0_1 = 1.33 \text{ V}$ ) et  $\text{ClO}^- / \text{Cl}_2$  ( $E^0_2 = 1.72 \text{ V}$ )

### 1) Ecriture et équilibrage des deux 1/2 réactions



### 2) Recherche des $E^0$ dans les tables :

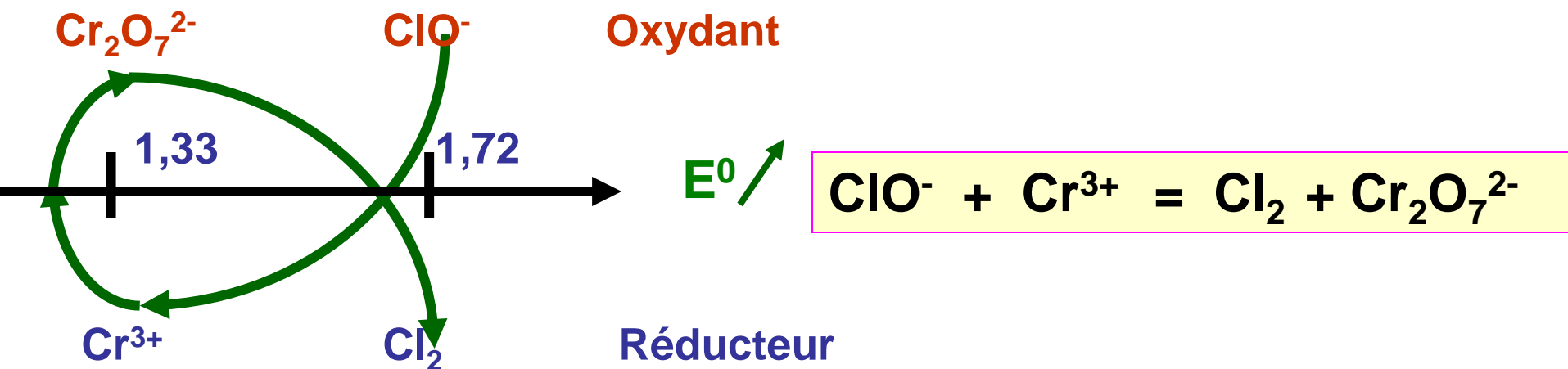
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$

$E^0_1 = 1,33 \text{ v}$

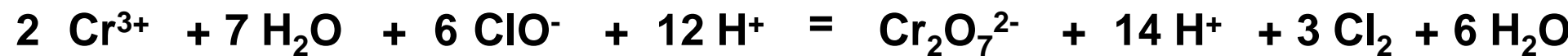
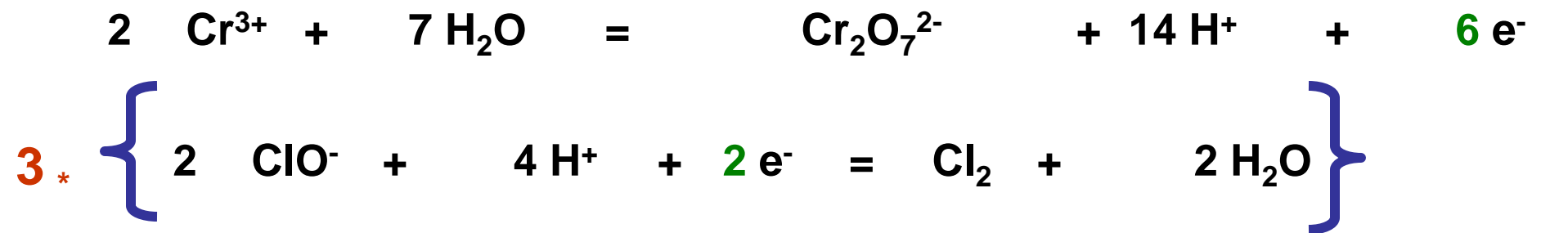
$\text{ClO}^- / \text{Cl}_2$

$E^0_2 = 1,72 \text{ v}$

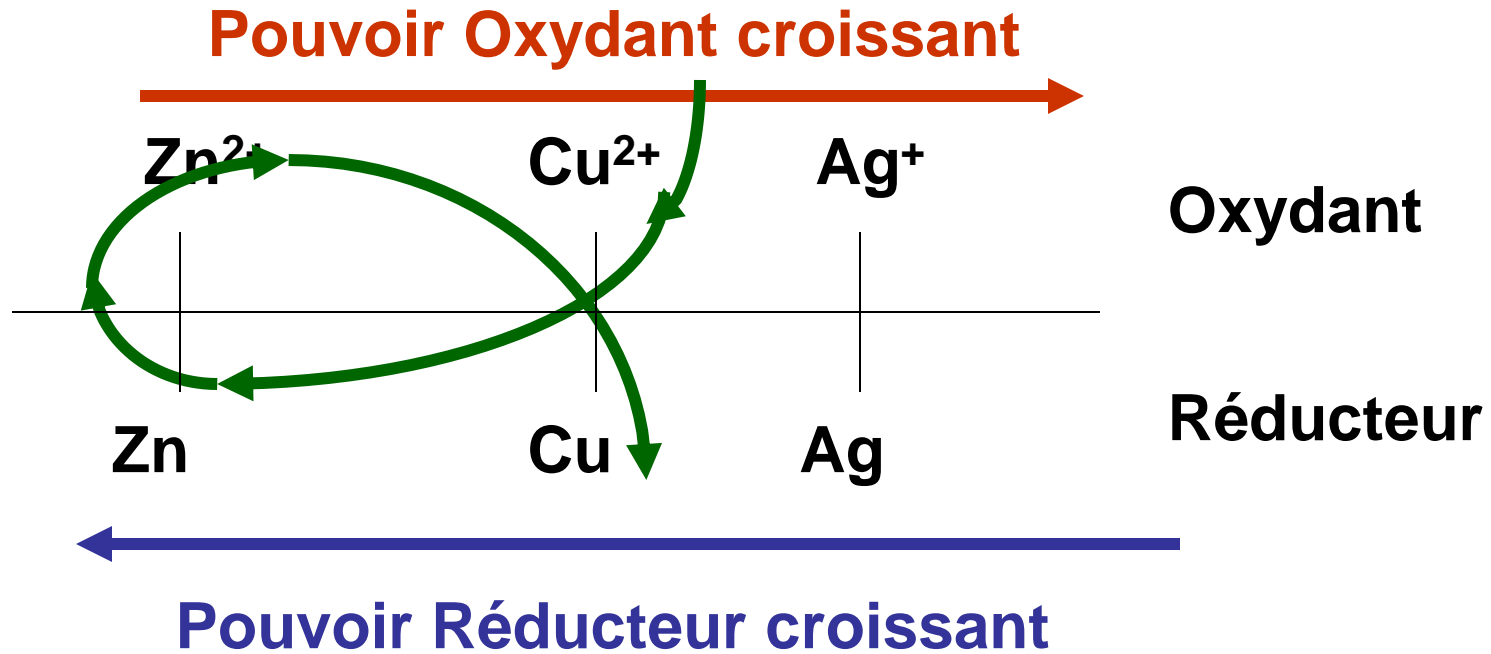
## 2) Prédiction de la réaction spontanée



## 3) Ecriture et équilibrage la réaction



# Classement qualitatif des espèces Oxydantes et réductrices



On peut classer tous les couples oxydoréducteur selon la force de leur oxydant (ou celle de leur réducteur).

L'oxydant le plus puissant réagira avec le réducteur le plus puissant lors de la réaction spontanée on retrouve la règle du  $\alpha$ .

## Exercice 1

a) Comment varie le nombre d'oxydation lors d'une réduction

b) L'équation :  $K = K^+ + e^-$  représente-t-elle une réduction ?

a) Le nombre d'oxydation **diminue** lors d'une **réduction**.

b) Non. K perd un électron pour devenir positif. Le nombre d'oxydation passe ainsi de 0 à +1, donc **augmente** : il s'agit d'une **oxydation**.

## Exercice 2

Déterminez l'oxydant et le réducteur dans les oxydoréductions suivantes :



a) On attribue les nombres d'oxydations pour chaque élément à gauche et à droite de l'équation :



Na passe de 0 à +1, donc donne 1 électron : Na est le réducteur.

Cl passe de 0 à -1, donc accepte 1 électron :  $\text{Cl}_2$  est l'oxydant.

b) On attribue les nombres d'oxydations pour chaque élément à gauche et à droite de l'équation :



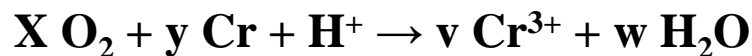
S dans le  $\text{SO}_2$  passe de +8 à 0, donc accepte 8 électrons :  $\text{SO}_2$  est l'oxydant.

S dans  $\text{H}_2\text{S}$  passe de -2 à 0, donc donne 2 électrons :  $\text{H}_2\text{S}$  est le réducteur.

### Exercice 3

1) Définir les termes suivants : réaction d'oxydoréduction ; réaction de précipitation ; solubilité et cinétique chimique.

2) Equilibrer la réaction d'oxydoréduction ci-dessous en indiquant le couple redox oxydé et le couple redox réduit ?

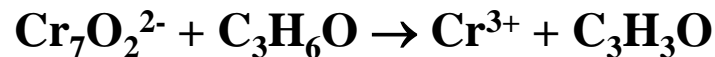


3) Dans un réacteur on mélange les couples ( $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ), ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ) et ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ )  
Entre ces 3 couples quelle réaction aura lieu spontanément?

**Données :**  $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = + 0.80 \text{ V}$       $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$       $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0.76 \text{ V}$

### Exercice 4

1) Equilibrer les réactions suivantes :



2) Quelle est la nature de ces réactions. Justifier votre réponse?

# Piles électrochimiques

Nous avons vu qu'au cours d'une réaction rédox, des électrons étaient transférés de l'oxydant d'un couple au réducteur d'un autre couple.

Il est possible de réaliser ce transfert d'électrons d'un couple à l'autre sans mélanger les réactifs, par l'intermédiaire de **deux électrodes** et d'un **conducteur extérieur**.

On a alors une **PILE électrochimique**

Les deux demi-réactions d'oxydation et de réduction ont alors lieu dans deux compartiment séparés.

Le compartiment où à lieu l'oxydation est appelé le compartiment Anodique (ou plus simplement Anode).

Le compartiment où à lieu la réduction est appelé le compartiment Cathodique (ou plus simplement Cathode).



**ANODE**      **OXYDATION**

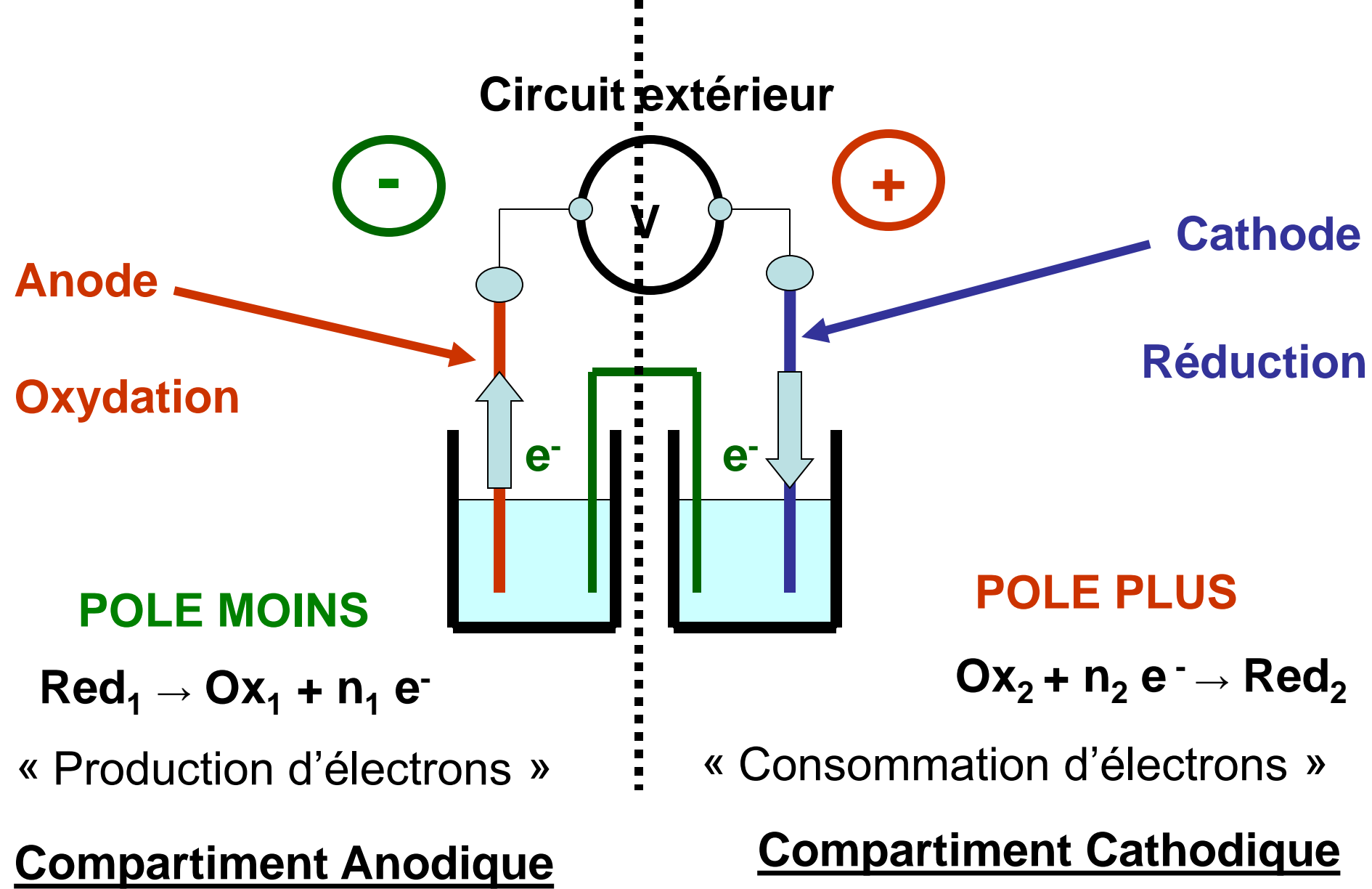


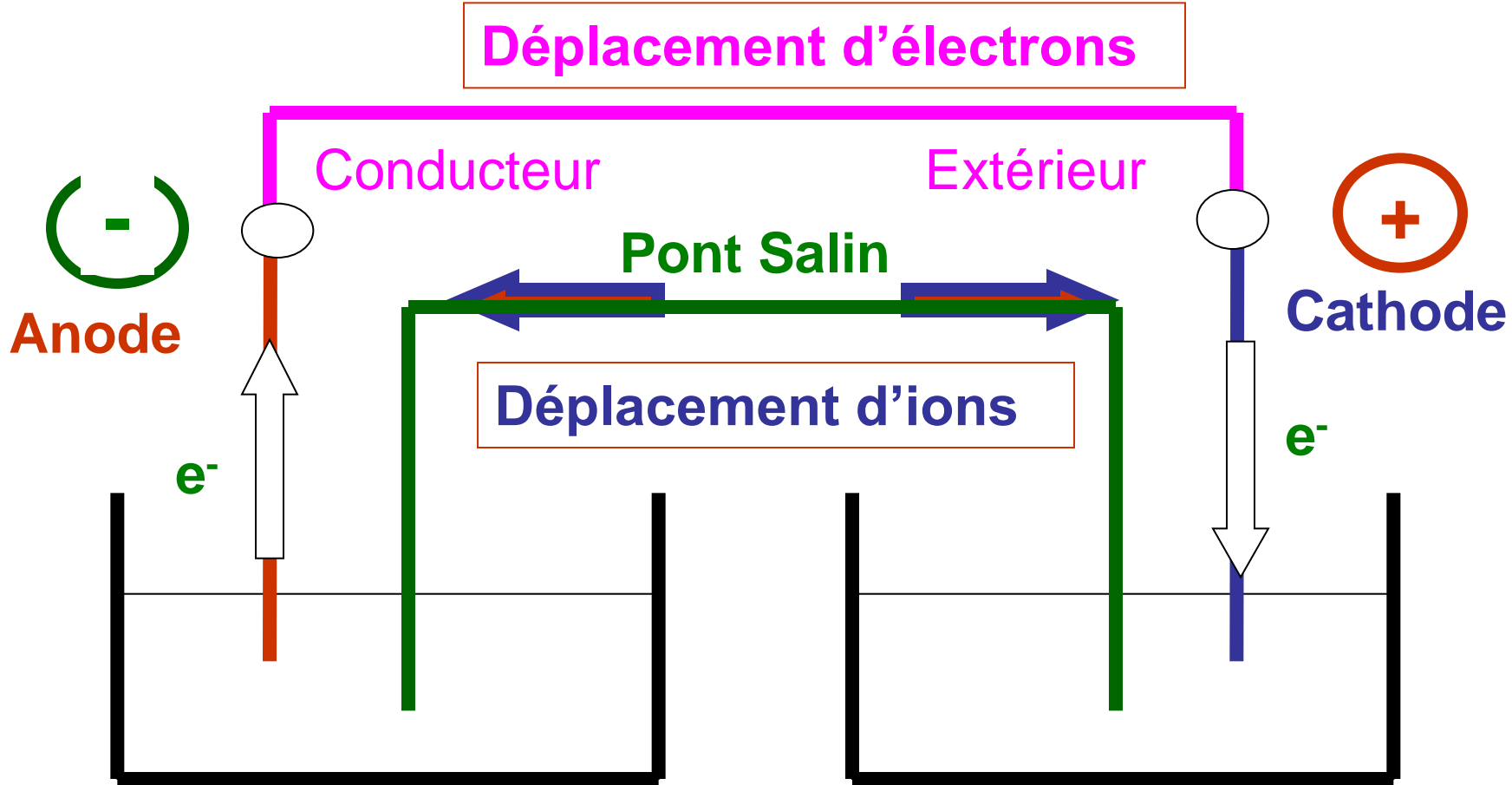
**CATHODE**      **REDUCTION**



- ✓ A l'anode il y a « apparition » d'électrons grâce à la 1/2 réaction d'oxydation.
- ✓ Les électrons « formés » à l'Anode vont circuler dans le conducteur extérieur et vont finalement atteindre la Cathode.
- ✓ A la Cathode les électrons seront « consommés » par la 1/2 réaction de réduction.
- ✓ Des électrons circulent donc dans le conducteur extérieur. Il y a bien création d'un courant électrique.

Les électrons circulent de l'**Anode** qui est donc le **pôle MOINS** de la pile vers la **Cathode** qui est son **pôle PLUS**.





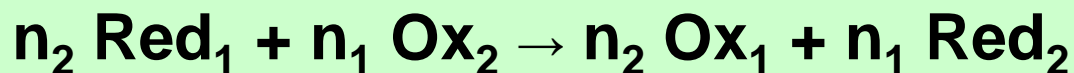
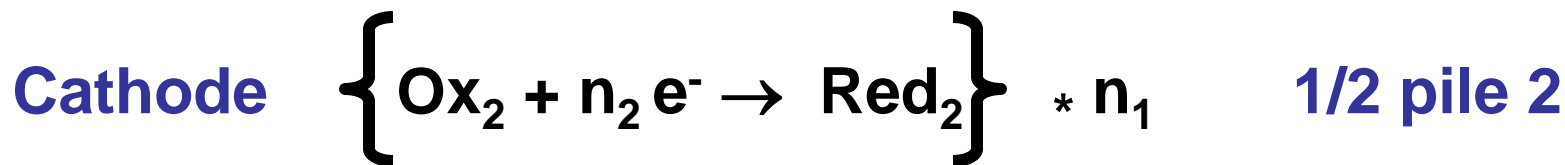
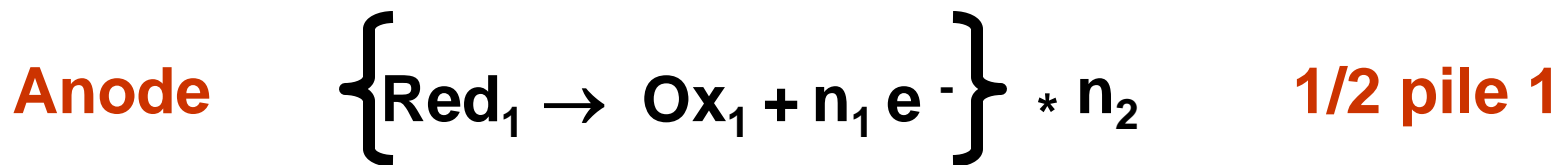
**Pour que le circuit soit fermé, il est nécessaire de relier les deux compartiments par un pont salin.**

Ce pont salin est généralement constitué par un gel contenant un sel ionique appelé électrolyte (souvent  $KNO_3$ ).

Les ions contenus dans le gel sont libres de se déplacer et assurent ainsi la continuité du circuit électrique.

Bien entendu, le nombre d'électrons qui part de l'anode doit être égal à celui qui parvient à la cathode.

D'un point de vue chimique, la réaction qui se produit est la réaction d'oxydoréduction « normale » entre les couples 1 et 2.



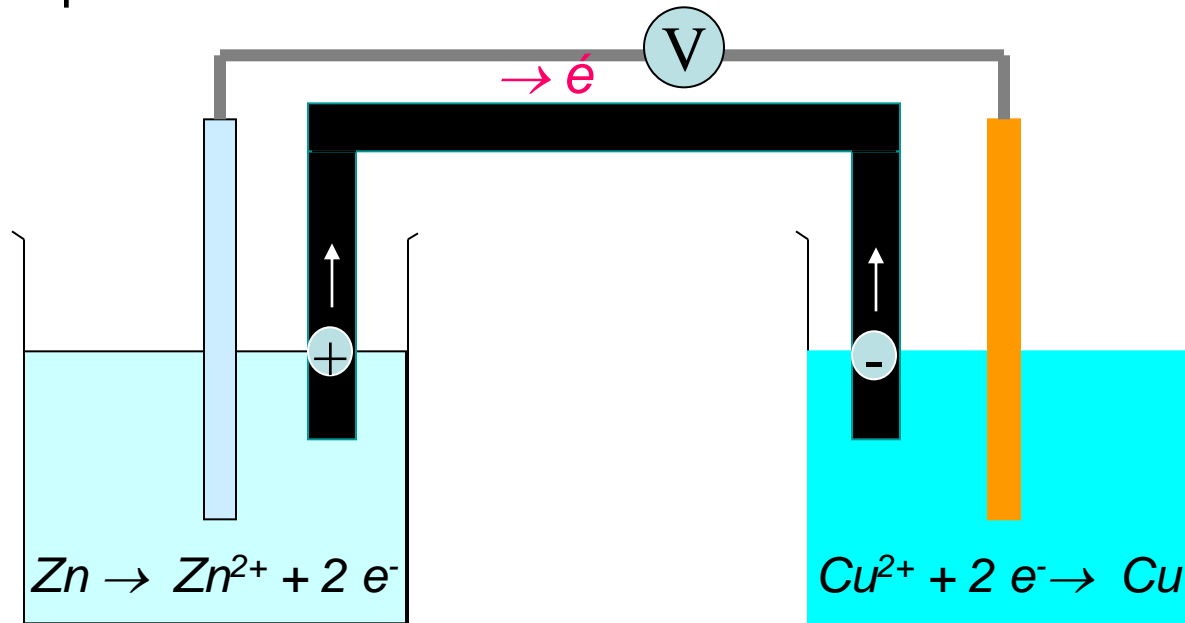
Réaction globale  
de la pile

Cette réaction est obtenue sans mélange des réactifs entre eux !

# Forces électromotrices de piles

Un instrument nommé « voltmètre » permet de mesurer l'énergie électrique qu'une pile peut fournir.

On nomme « **force électromotrice** » (abréviation : **f.é.m.**) le nombre de volts mesuré ( $\Delta E$ ) de la pile.



La pile convertit **l'énergie chimique** d'une réaction d'oxydoréduction en **énergie électrique**.  $\Delta E$  dépend de la **constante d'équilibre de la réaction**.

La **f.é.m.** d'une pile dépend de la nature des deux électrodes et de la nature du dispositif permettant aux ions de circuler (jonction).

- Une pile électrochimique produit donc un courant électrique.
- D'un point de vue énergétique il y a transformation d'énergie chimique (de la réaction) en énergie électrique.
- La pile possède deux pôles électriques entre lesquels règne une différence de potentiel ( ou tension électrique).
- Le potentiel du pôle PLUS (Cathode) est bien entendu supérieur à celui du pôle MOINS (Anode).
- La force électromotrice (ou f.e.m) de la pile est la différence de potentiel entre ses deux bornes.

La f.e.m d'une pile est par convention toujours positive.

$$\mathbf{f.e.m = \Delta E = E^+ - E^-}$$

# Potentiel standard d'oxydoréduction

La mesure des f.e.m des piles est à l'origine de la notion de potentiel de référence des couples d'oxydoréduction.

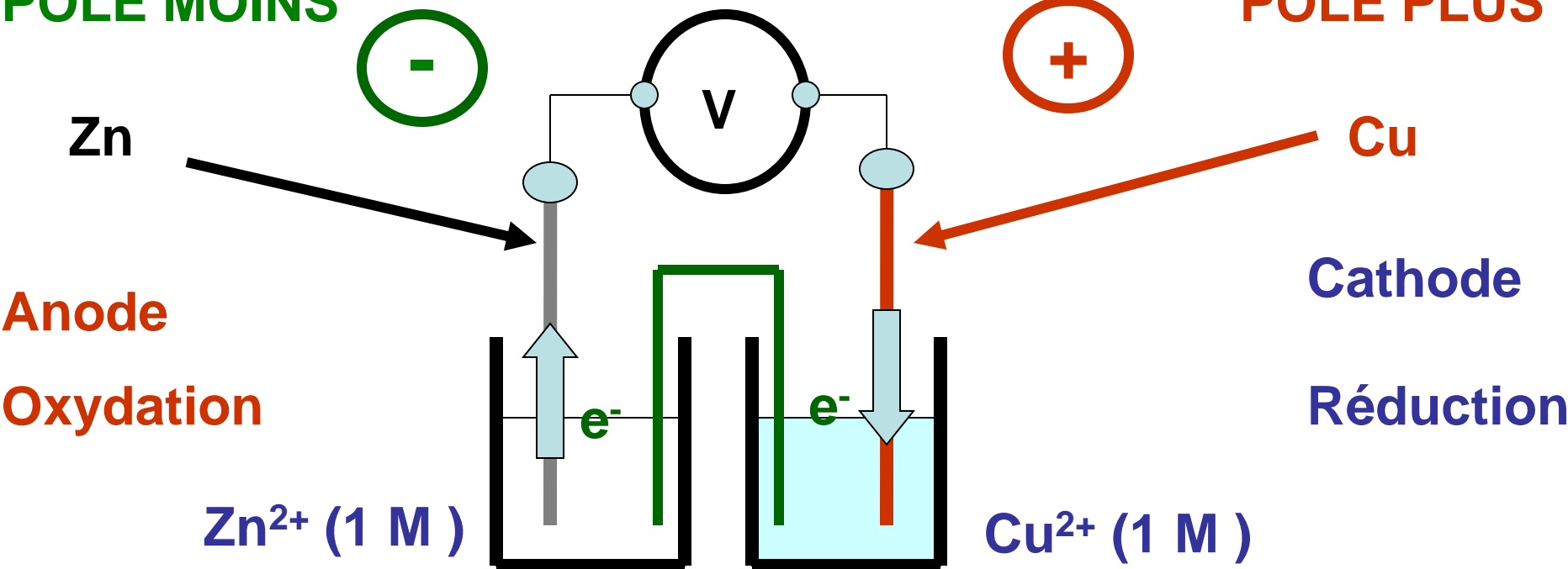
Si on réalise une pile à partir de deux couples d'oxydoréduction 1 et 2 et en se plaçant dans les conditions standards ( toutes les concentrations d'espèces intervenant dans les couples égale à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $P = 1 \text{ atm}$  ) la f.e.m de la pile est par définition égale à la **différence des potentiels de références** des deux couples considérés.

La mesure de la f.e.m d'une telle pile à l'aide d'un voltmètre va donc permettre de classer quantitativement les couples d'oxydoréduction les uns par rapports au autres.

Si on réalise la pile entre les couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$

**POLE MOINS**

**POLE PLUS**

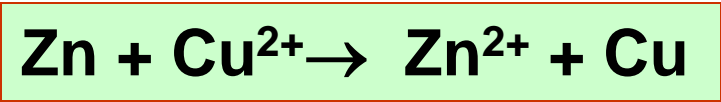


**f.e.m =  $E_{\text{cu}} - E_{\text{zn}} = 1,1 \text{ v}$**



« Production d'électrons »

« Consommation d'électrons »

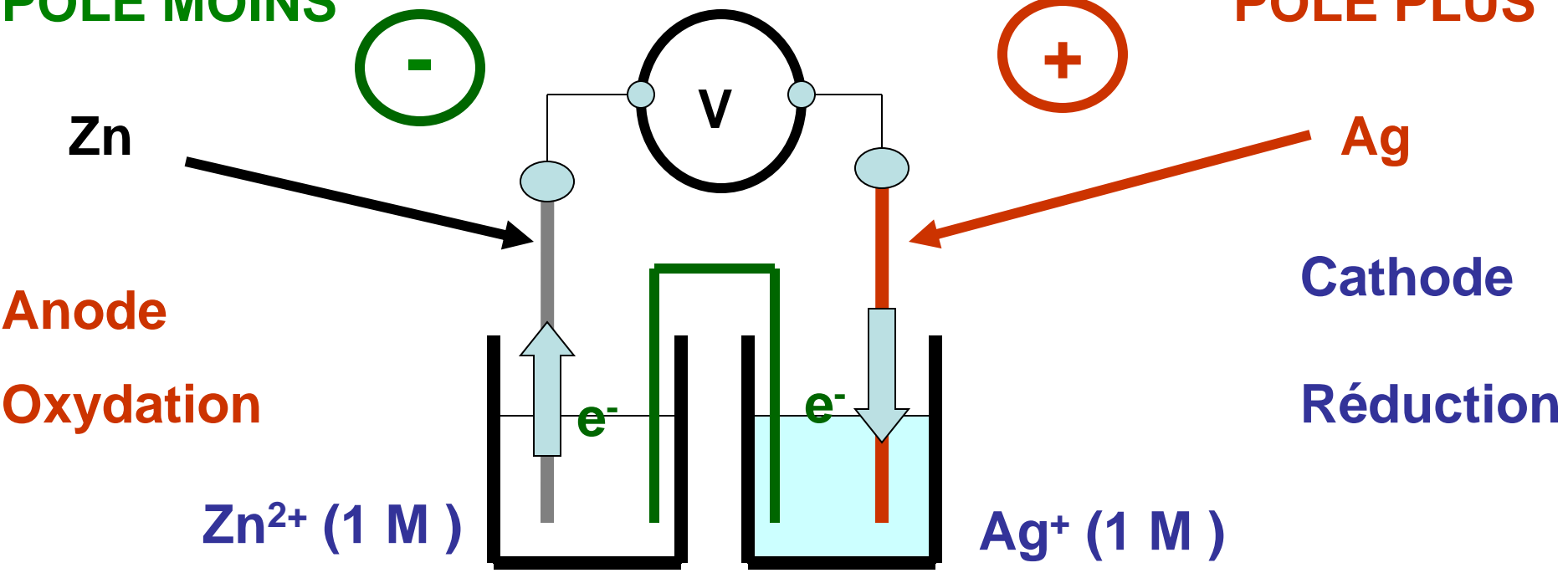




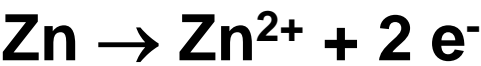
Si on réalise la pile entre les couples  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$

**POLE MOINS**

**POLE PLUS**

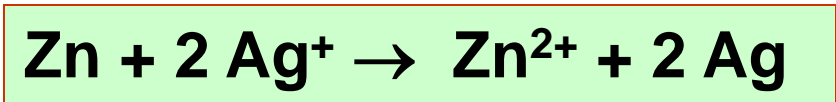


**f.e.m =  $E_{\text{Ag}} - E_{\text{zn}} = 1,56 \text{ v}$**



« Production d'électrons »

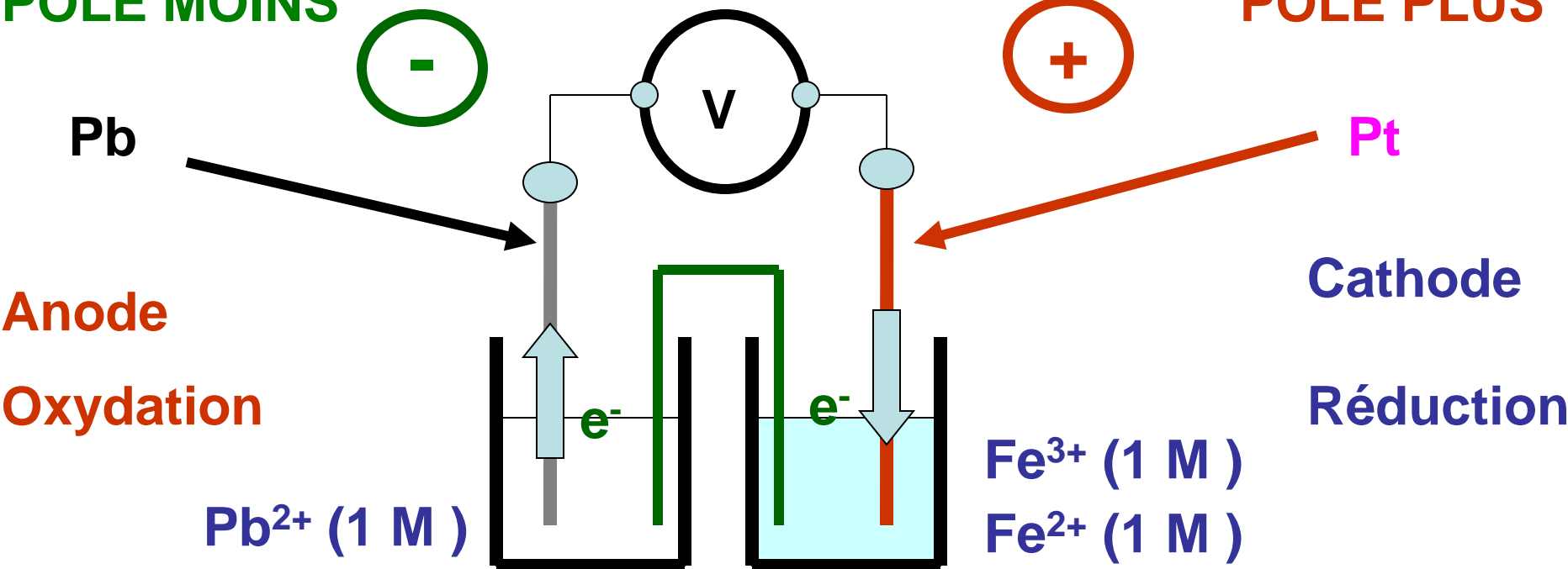
« Consommation d'électrons »



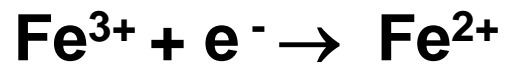
Si on réalise la pile entre les couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$

**POLE MOINS**

**POLE PLUS**

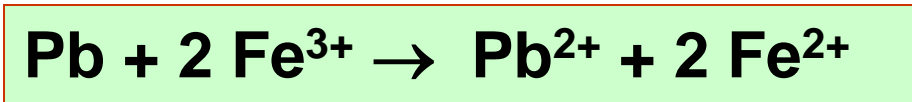


**f.e.m =  $E_{\text{Fe}} - E_{\text{Pb}} = 0,90 \text{ v}$**

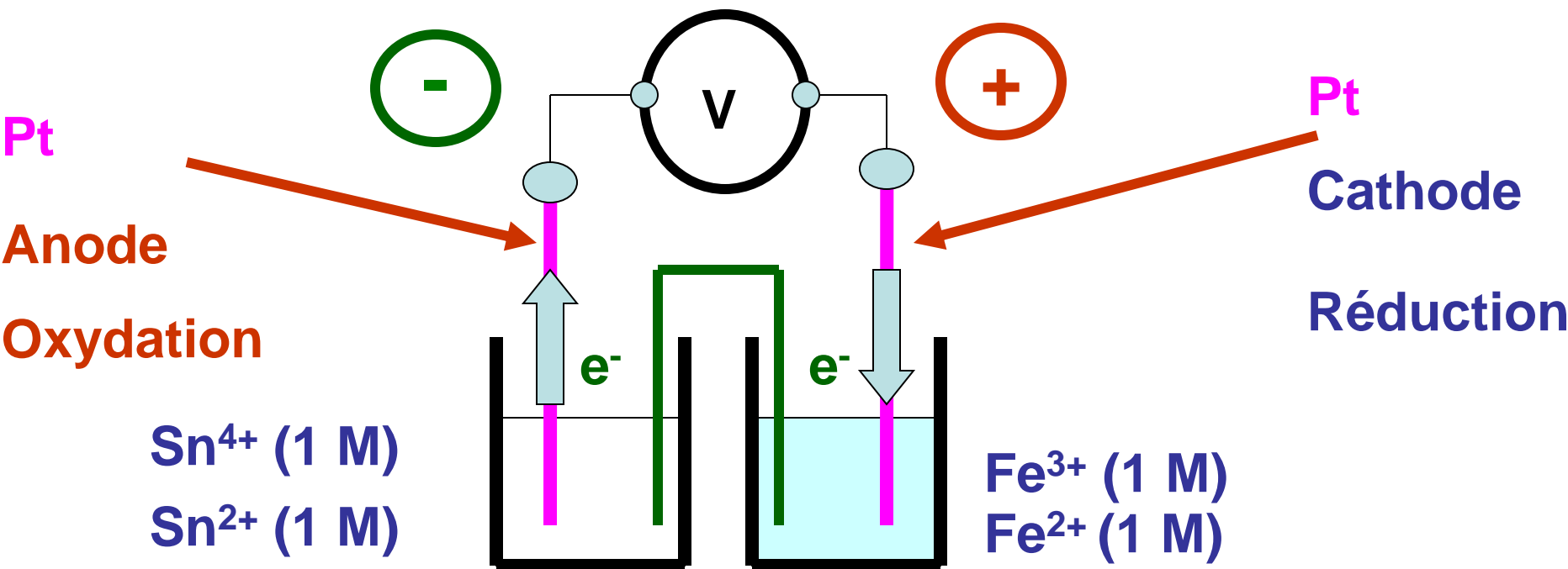


« Production d'électrons »

« Consommation d'électrons »



Si on réalise la pile entre les couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$



**POLE MOINS**

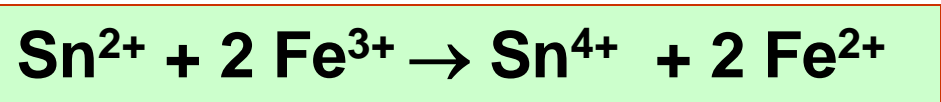
$$\text{f.e.m} = E_{\text{pt}} - E_{\text{zn}} = 0,63 \text{ v}$$

**POLE PLUS**



« Production d'électrons »

« Consommation d'électrons »



On ne peut mesurer expérimentalement que des Différences de Potentiel.

Il serait intéressant de pouvoir associer un potentiel particulier à chaque couple oxydoréducteur.

Il suffit de choisir arbitrairement un couple particulier à qui on attribuera un Potentiel de Référence nul.

Le couple de référence choisit est le couple  $H^+/H_2$ .

$$E^0 (H^+/H_2) = 0,000 \text{ v}$$

Pour pouvoir comparer les autres couples au couple de référence  $H^+/H_2$  il faut utiliser une 1/2 pile utilisant ce couple.

Cette 1/2 pile est appelée :

Electrode de Référence à l'Hydrogène ( E.R.H )

# Electrode de Référence à l'Hydrogène (schéma de principe)

Fil de Platine

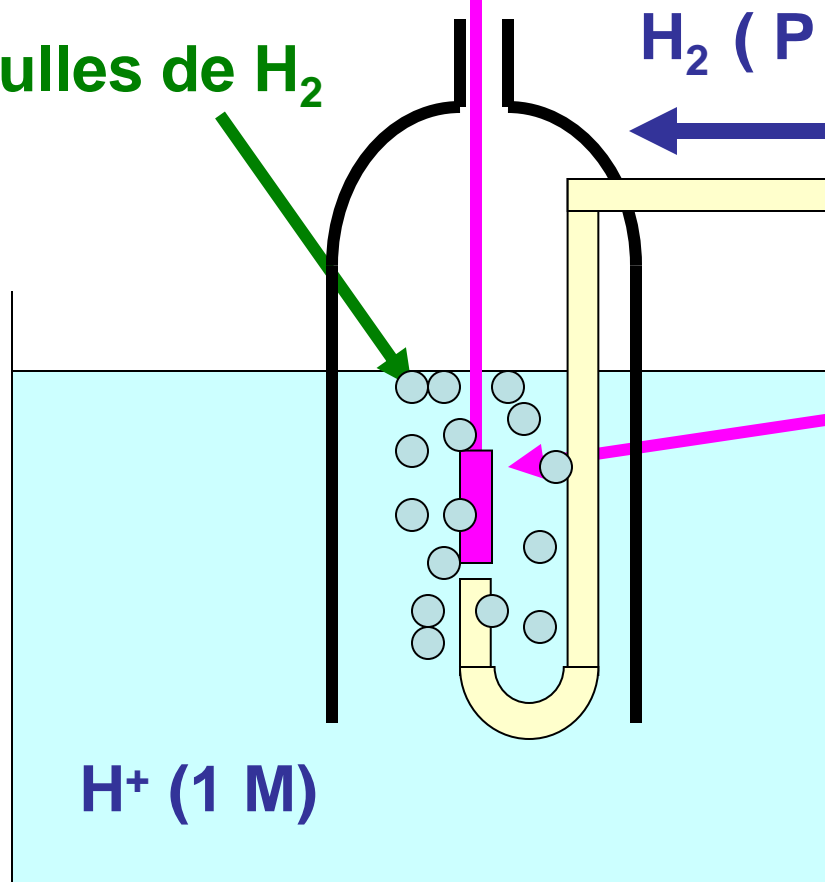
Bulles de  $H_2$

$H_2$  ( P = 1 bar )

Electrode de Platine

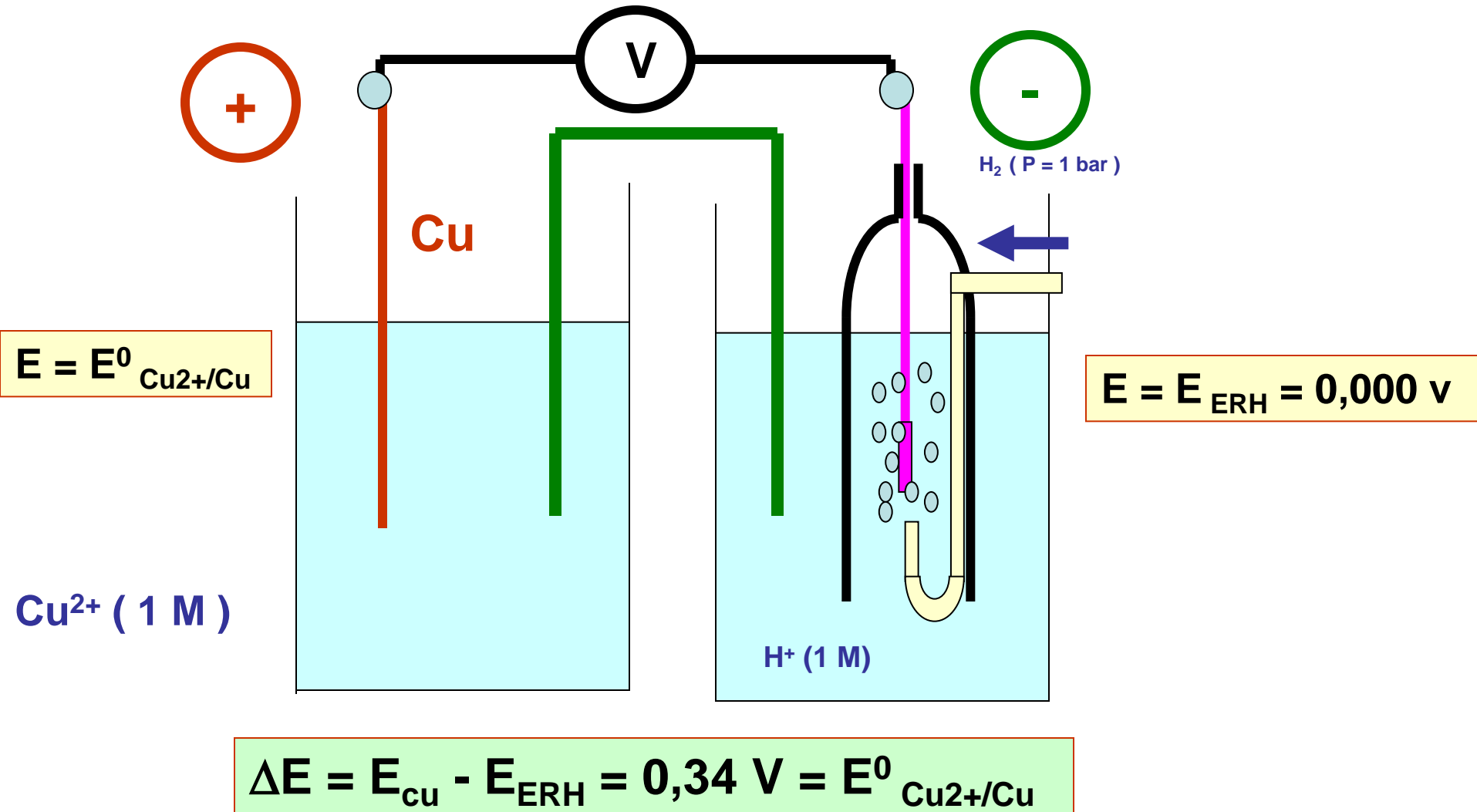
Solution acide contenant l'ion  
Hydronium  $H_3O^+$  (ou  $H^+_{aq}$ )

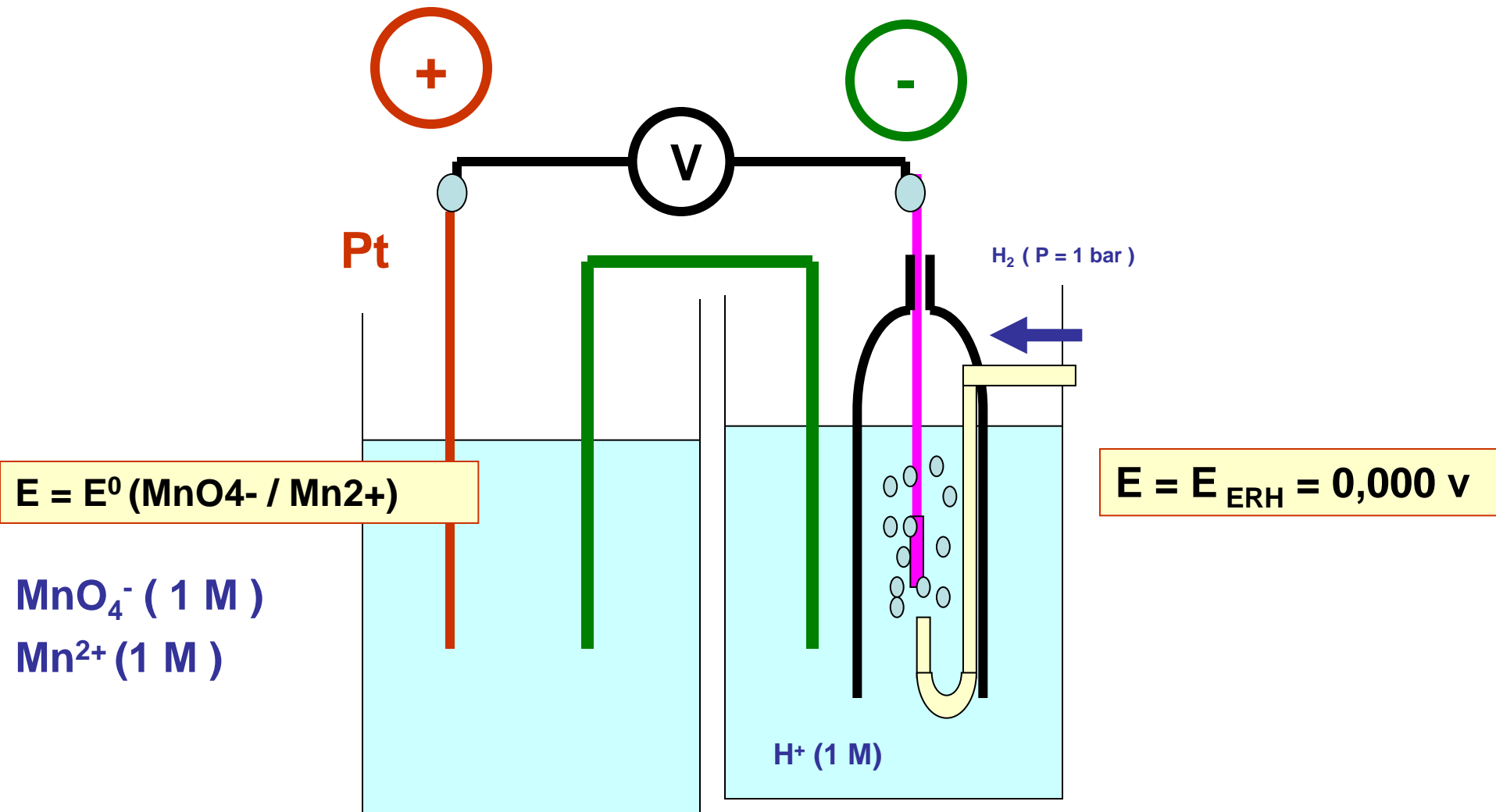
à la concentration  $1 \text{ mol.L}^{-1}$



On associe ensuite cette 1/2 pile à Hydrogène à une autre 1/2 pile et on mesure la f.e.m correspondante.

La f.e.m de la pile est égale au Potentiel de Référence du couple étudié.





$$E = E^0 (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$$

$\text{MnO}_4^-$  (1 M)  
 $\text{Mn}^{2+}$  (1 M)

$$E = E_{\text{ERH}} = 0,000 \text{ v}$$

$$\Delta E = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ERH}} = 1,51 \text{ V} = E^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}$$

# Le Potentiel d'électrode

Il est donc possible d'attribuer un potentiel à une électrode trempant dans une solution contenant les espèces conjuguées d'un couple oxydoréducteur.

Si toutes les espèces intervenant dans le couple sont à la concentration de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour les espèces dissoutes ou sous la pression 1 bar pour les gaz (Conditions standards), ce potentiel est le Potentiel Normal ou Potentiel de Référence du couple étudié.

---

**Que se passe-t-il si on ne se trouve pas dans les conditions standards ?**

**C'est la loi de NERNST qui permet de répondre à cette question ?**



# Loi de NERNST

Le potentiel pris par une électrode trempant dans une solution **dépend** du **couple étudié** mais aussi **des concentrations ou des pressions** pour les gaz des espèces intervenant dans le couple.

$$E = E^0 + (R T / n F) \log Q$$

R = Cte des gaz parfaits = 8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

F = Le Faraday = charge d'une mole d'e<sup>-</sup> ≈ 96500 C

T = Température exprimée en Kelvins

n = nombre d'électrons mis en jeu par le couple étudié

Q = Quotient de réaction

$Q$  est une grandeur très similaire à la constante d'équilibre d'une réaction chimique ordinaire.

Elle s'applique ici à la 1/2 réaction d'oxydoréduction du couple étudié écrite dans le sens Réducteur  $\rightarrow$  Oxydant +  $ne^-$

Ce ne sont toutefois pas les activités à l'état d'équilibre qui interviennent mais les activités initiales des diverses espèces au moment du mélange.

$$K = \prod a_i^{v_i}$$

Réactif  $v_i < 0$

Produit  $v_i > 0$

Activités à l'état d'équilibre

$$Q = \prod a_i^{v_i}$$

Réactif  $v_i < 0$

Produit  $v_i > 0$

Activités initiales

**On utilise généralement la loi de Nernst sous une forme légèrement différente.**

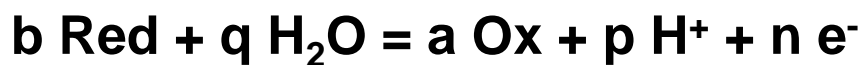
**On suppose que la température est de 25 °C soit 298,15 K**

$$E = E^0 + (R T / n F) \ln Q$$

$$E = E^0 + (0,02569262 / n) * 2,30258 \log Q$$

$$E = E^0 + (0,059 / n) \log Q \approx E^0 + (0,06 / n) \log Q$$

Soit la réaction rédox suivante



$$Q = a_{\text{Ox}}^a a_{\text{H}^+}^p a_{\text{Red}}^{-b} a_{\text{H}_2\text{O}}^{-q}$$

$$\text{H}_2\text{O} = \text{Solvant} \Rightarrow a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

$$Q = a_{\text{Ox}}^a [\text{H}^+]^p a_{\text{Red}}^{-b}$$

$$\text{H}^+ = \text{Soluté} = \text{H}^+_{\text{aq}} \Rightarrow a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+]$$

$$E = E^0 + (0,06 / n) \log ( a_{\text{Ox}}^a [\text{H}^+]^p a_{\text{Red}}^{-b} )$$

Exemple



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

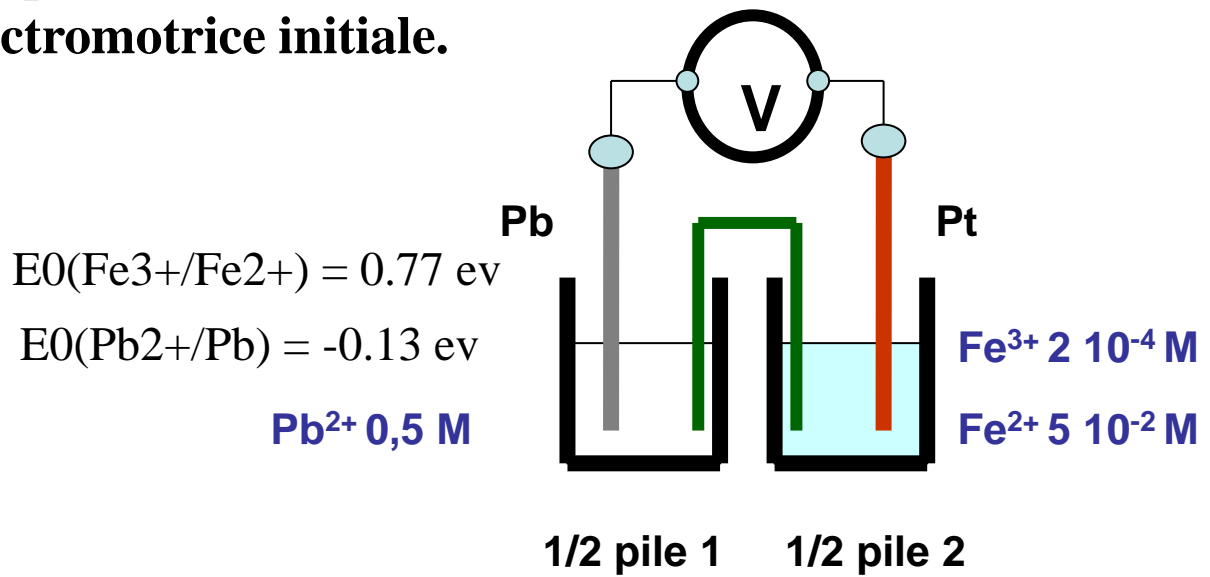
## On exprime souvent cette loi sous la forme condensée

$$E = E^0 + (0,06 / n) \log ([Ox]^\alpha / [Red]^\beta)$$

- ✓ Cette loi permettra de calculer simplement le potentiel d'une électrode trempant dans une solution contenant au moins un oxydant et son réducteur conjugué.
- ✓ On pourra donc dans le cas d'une pile calculer le potentiel de chaque électrode. On connaîtra ainsi **la polarité de chacune** et on pourra **déduire la 1/2 réaction se produisant à chaque électrode** et donc la **réaction globale de la pile**.
- ✓ On pourra calculer le potentiel réel de l'électrode même si on ne se trouve pas dans les conditions standards.

# Exemple :

Déterminer pour la pile suivante : La polarité des électrodes, les 1/2 réactions se produisant à chacune d'entre elle, la réaction globale et la force électromotrice initiale.



## • Calcul des potentiels d'électrode

1/2 pile 1       $\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2e^-$        $E_1 = E^0_1 + (0,06 / 2) \log [\text{Pb}^{2+}]$

$E_1 = -0,13 + (0,06 / 2) \log ( 0,5 ) = -0,148 \text{ V}$

1/2 pile 2       $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$        $E_2 = E^0_2 + 0,06 \log ( [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] )$

$E_2 = 0,77 + 0,06 \log ( 5 \cdot 10^{-2} / 2 \cdot 10^{-2} ) = 0,746 \text{ V}$

On a :  $E_2 > E_1 \Rightarrow$  L'électrode 2 est le pôle PLUS et l'électrode 1 est le pôle MOINS de la pile.

**f.e.m initiale** :  $\Delta E = E^+ - E^- = 0,746 - (-0,148) = 0,894 \text{ V}$

Dans le circuit extérieur, les électrons circulent de l'électrode 1 (pôle moins) vers l'électrode 2 (pôle plus).

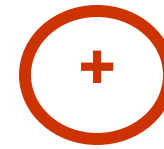
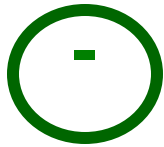
Il y a donc « production d'électrons » = Oxydation à l'électrode 1 et « consommation d'électrons » = Réduction à l'électrode 2.

L'électrode 1 est l'Anode, l'électrode 2 est la Cathode.



**POLE MOINS**

**POLE PLUS**



**Pb**

**Pt**

**Cathode**

**Anode  
Oxydation**

**Réduction**

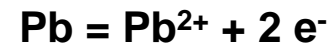
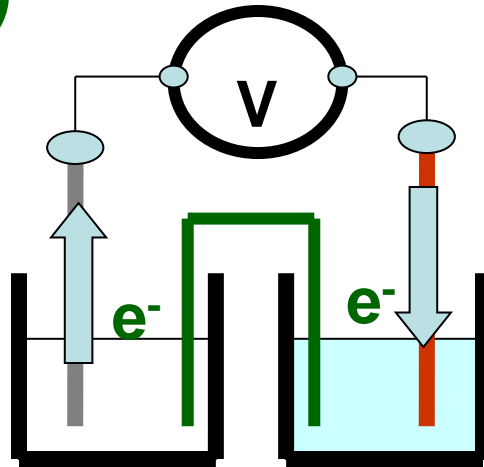
**1/2 pile 1**

**Pb<sup>2+</sup> 0,5 M**

**Fe<sup>3+</sup> 2 10<sup>-2</sup> M**

**Fe<sup>2+</sup> 5 10<sup>-2</sup> M**

**1/2 pile 2**



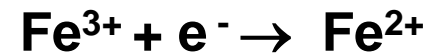
**E<sub>1</sub> = E<sup>0</sup><sub>1</sub> + (0,06 / 2) log [Pb<sup>2+</sup>]**

**E<sub>2</sub> = E<sup>0</sup><sub>2</sub> + 0,06 log ( [Fe<sup>3+</sup>] / [Fe<sup>2+</sup>] )**

**E<sub>1</sub> = -0,13 + (0,06 / 2) log ( 0,5 ) = -0,148 V**

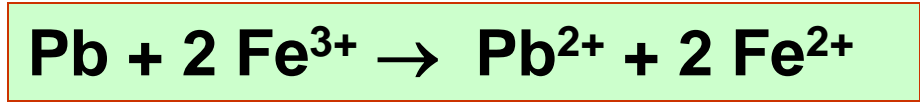
**E<sub>2</sub> = 0,77 + 0,06 log ( 5 10<sup>-2</sup> / 2 10<sup>-2</sup> ) = 0,746 V**

**f.e.m = E<sup>+</sup> - E<sup>-</sup> = E<sub>2</sub> - E<sub>1</sub> = 0,894 v**



**« Production d'électrons »**

**« Consommation d'électrons »**





# Evolution de la f.e.m au cours du temps

- ✓ La pile ne pourra bien entendu fonctionner indéfiniment. Elle finira par être usée.
- ✓ Cela se produira quand les deux pôles auront le même potentiel électrique.

⇒ **La f.e.m sera alors nulle et la pile ne fonctionnera plus.**

En effet, au fur et à mesure de son fonctionnement les potentiels d'électrodes évoluent. A cause de la réaction chimique les concentrations des espèces vont évoluer ce qui va entraîner la variation du potentiel des deux électrodes..

$$\Delta E = E^+ - E^- = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

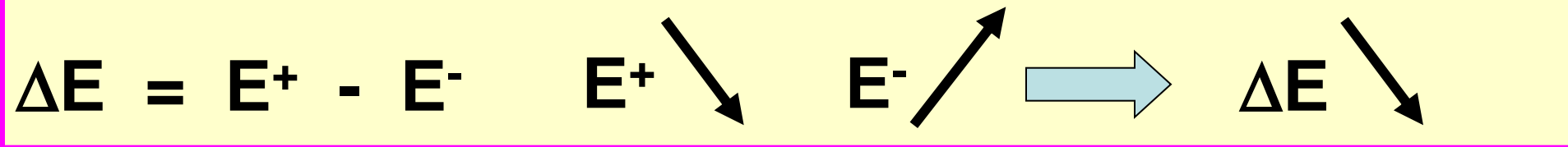
- Le potentiel de la cathode (Réduction) va **diminuer** au cours du temps car les concentrations des espèces oxydantes y diminuent et celles des espèces réductrices y augmentent
- Inversement, le potentiel de l'anode (Oxydation) va augmenter au cours du temps car les concentrations des espèces oxydantes y augmentent et celles des espèces réductrices y diminuent.

**Anode : Oxydation**       $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + e^-$       **Pôle Moins**

$$E_A = E^0 + 0,06 \log [\text{Ox}] / [\text{Red}] \quad [\text{Ox}] \uparrow \quad [\text{Red}] \downarrow \quad E_{\text{Anode}} \uparrow$$

**Cathode : Réduction**       $\text{Ox} + e^- \rightarrow \text{Red}$       **Pôle Plus**

$$E_C = E^0 + 0,06 \log [\text{Ox}] / [\text{Red}] \quad [\text{Ox}] \downarrow \quad [\text{Red}] \uparrow \quad E_{\text{cathode}} \downarrow$$



- Quand les potentiels de l'Anode et de la Cathode seront devenus égaux, la f.e.m de la pile s'annulera.
- Les concentrations des diverses espèces dans les deux compartiments de la pile n'évolueront donc plus.

**On est alors à l'état d'équilibre chimique.**

# Calculs des constantes d'équilibre

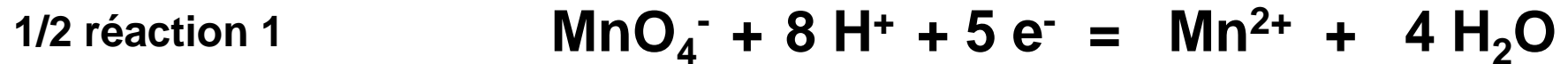
- A l'équilibre, nous venons de montrer que la f.e.m de la pile était nulle par égalité des potentiels des deux électrodes.
- Il en sera exactement de même si la réaction d'oxydoréduction se produit par simple mélange des réactifs.
- A l'état d'équilibre chimique, les potentiels de Nernst des deux couples oxydoréducteurs sont égaux.
- Ce fait permet si l'on connaît les potentiels de Références des deux couples concernés de calculer la valeur de la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction.

## Prenons un exemple

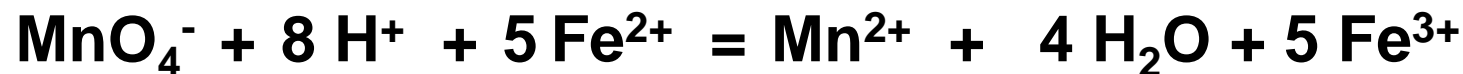
On désire déterminer la constante d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction se produisant quand on mélange l'oxydant  $\text{MnO}_4^-$  et le réducteur  $\text{Fe}^{2+}$

**Couple 1** (considéré ici comme oxydant) :  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$   $E^0_1$

**Couple 2** (considéré ici comme réducteur) :  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$   $E^0_2$



### Réaction globale



$$K_R = ( [\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^5 ) / ( [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 [\text{Fe}^{2+}]^5 )$$

# Expressions des potentiels de Nernst

## 1/2 réaction 1



$$E_1 = E^0_1 + (0,06 / 5) \log ( [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}] )$$

## 1/2 réaction 2



$$E_2 = E^0_2 + (0,06 / 1) \log ( [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] )$$

## Egalité des Potentiels à l'équilibre

$$E^0_1 + (0,06 / 5) \log ( [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}] ) = E^0_2 + (0,06 / 1) \log ( [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] )$$

# Egalité des Potentiels à l'équilibre

$$E^0_1 + (0,06 / 5) \log ( [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}] ) = E^0_2 + (0,06 / 1) \log ( [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] )$$

On réarrange cette expression en faisant passer les termes de même nature du même côté de l'égalité : pour cela on «déplace» le  $E^0$  du couple considéré comme réducteur et le terme logarithmique du couple considéré comme oxydant

$$E^0_1 - E^0_2 = (0,06 / 1) \log ( [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] ) - (0,06 / 5) \log ( [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}] )$$

On réduit les termes en log au même dénominateur : + 0,06 / 5

$$E^0_1 - E^0_2 = (0,06 / 5) \log ( [\text{Fe}^{3+}]^5 / [\text{Fe}^{2+}]^5 ) - (0,06 / 5) \log ( [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}] )$$

$$E^0_1 - E^0_2 = (0,06 / 5) \log ( [\text{Fe}^{3+}]^5 / [\text{Fe}^{2+}]^5 ) + (0,06 / 5) \log ( [\text{Mn}^{2+}] / [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 )$$

$$E^0_1 - E^0_2 = (0,06 / 5) \log ( [\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}] / [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 [\text{Fe}^{2+}]^5 )$$

$$E^0_1 - E^0_2 = (0,06 / 5) \log ( K )$$

$$\log ( K ) = ( E^0_1 - E^0_2 ) * 5 / 0,06$$

La démonstration précédente est bien entendu généralisable à toute réaction d'oxydoréduction.

On obtient la formule générale

$$\log K = ( n_1 * n_2 * \Delta E^0 ) / 0,06$$

Avec :

$n_1$  = nombre d'électrons échangés dans la 1/2 réaction 1

$n_2$  = nombre d'électrons échangés dans la 1/2 réaction 2

$\Delta E^0$  = Différence des Potentiels de Références des deux couples  
dans le sens  $E^0$  couple oxydant -  $E^0$  couple réducteur

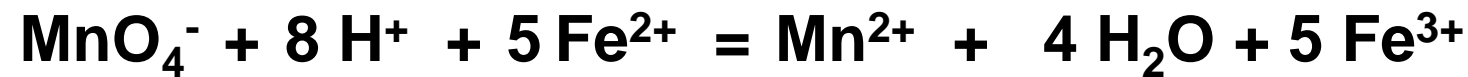
## Attention :

Cette formule n'est valable que si le nombre d'électrons échangés lors des deux 1/2 réactions est différent ( $n_1 \neq n_2$ )

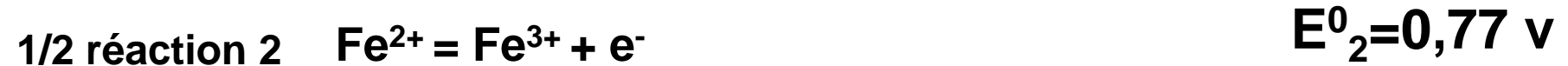
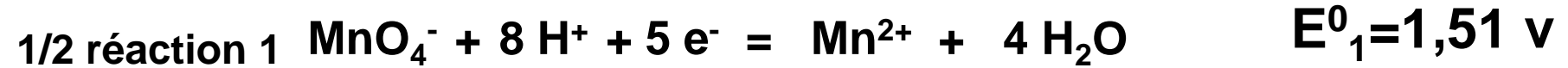
Si le nombre d'électrons échangés est le même dans les deux 1/2 réactions ( $n_1 = n_2 = n$ ) la formule devient :

$$\log K = (n * \Delta E^0) / 0,06$$



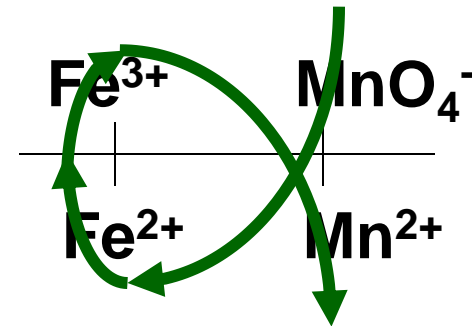


## Application numérique



$$\log K = ( 5 * 1 * (1,51 - 0,77) ) / 0,06 = 61,7$$

$$K = 10^{61,7}$$



La réaction peut être considérée comme totale.

Cela était prévisible puisqu'elle correspond à la réaction spontanée (règle du  $\alpha$ )

## Remarque

Une règle simple et d'utilisation courante permet de prévoir si une réaction d'oxydoréduction peut être ou non considérée comme totale :

$$\log K = ( n_1 * n_2 * \Delta E^0 ) / 0,06$$

ou

$$\log K = ( n * \Delta E^0 ) / 0,06$$

$$n_1 \neq n_2$$

$$n_1 = n_2 = n$$

Supposons  $n_1 = n_2 = 1$  :

$$\log K = \Delta E^0 / 0,06$$

$$\Delta E^0 = \log K * 0,06$$

Réaction Totale si  $\log K > 5$  soit :

$$\Delta E^0 > 5 * 0,06 = 0,3 \text{ v}$$

**Si l'écart entre les  $E^0$  des deux couples est supérieur à 0,3 v on peut considérer que la réaction spontanée est totale.**

# DOSAGES PAR OXYDOREDUCTION

**Un dosage consiste à déterminer la concentration d'une espèce chimique dans une solution.**

**Pour cela on fait réagir selon une réaction déterminée la substance qu'on veut doser avec une autre substance dont la concentration est connue.**

**Il existe plusieurs types de titrages selon le type de la réaction utilisée. (acide / base - oxydoréduction - précipitation - complexation ... etc.)**

**➤ Le principe général reste toutefois le même.**

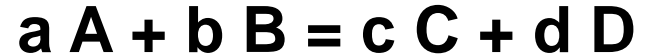
- ✓ On introduit un volume connu de solution à doser dans un bécher.
- ✓ On introduit une solution de concentration connue du réactif titrant dans une burette.
- ✓ On verse progressivement le réactif titrant dans la solution de concentration inconnue.
- ✓ On arrête le titrage quand on atteint le Point Équivalent.

**Le Point Equivalent est par définition le moment pour lequel substance à doser et réactif titrant ont été mélangés en proportions stœchiométriques.**

**On sait qu'on a atteint ce point particulier grâce à l'utilisation d'un indicateur coloré ou par un autre moyen (en général une brusque variation d'une propriété physique).**

## Réaction de Titrage

Substance B

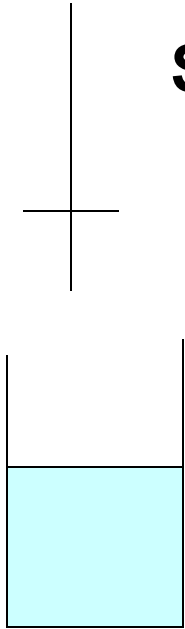


Cb, Vb

Etablissons la relation fondamentale des problèmes de titrage : il faut trouver la relation qui unit Ca, Va, Cb et Vb au point équivalent du titrage.

Substance A

Ca, Va



**Point Equivalent = Proportions stoéchiométriques**



$$b n_A = a n_B$$

$$b n_A = a n_B$$

Mais  $n_A = C_a V_a$  et  $n_b = C_b V_b$

$$b C_a V_a = a C_b V_b$$

Au point équivalent

Le Point Equivalent du titrage étant déterminé expérimentalement par un moyen quelconque, il sera donc possible de déterminer la concentration inconnue à partir des relations précédentes.

Il est bien entendu impératif de connaître l'équation bilan de la réaction de titrage.

# Détection du Point Equivalent des Titrages

Il est indispensable de déterminer avec précision le Point Equivalent du titrage, si l'on veut que le résultat soit correct.

Plusieurs méthodes sont utilisables :

1) Une des substances intervenant dans le titrage est colorée

L'exemple typique sont les dosages par **MANGANIMETRIE**

L'Oxydant utilisé est l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  de forte **coloration violette**.

Celui-ci est placé dans la burette, en début de titrage il disparaît par réduction en  $\text{Mn}^{2+}$  incolore. La première goutte en excès (qui ne sera donc pas réduite) donnera une **coloration rose** persistante. On visualisera donc facilement le Point Equivalent.

## 2) Utilisation d'indicateurs colorés d'Oxydoréduction

➤ Ce sont des substances elles mêmes oxydoréductrices dont la forme oxydée et la forme réduite présentent des couleurs différentes.

➤ On ajoute donc quelques gouttes d'indicateur dans le milieu réactionnel et on observe son changement de coloration au cours du titrage.

➤ Le couple rédox Indicateur choisit doit avoir son Potentiel de Référence très proche du Potentiel correspondant au Point Equivalent du titrage.

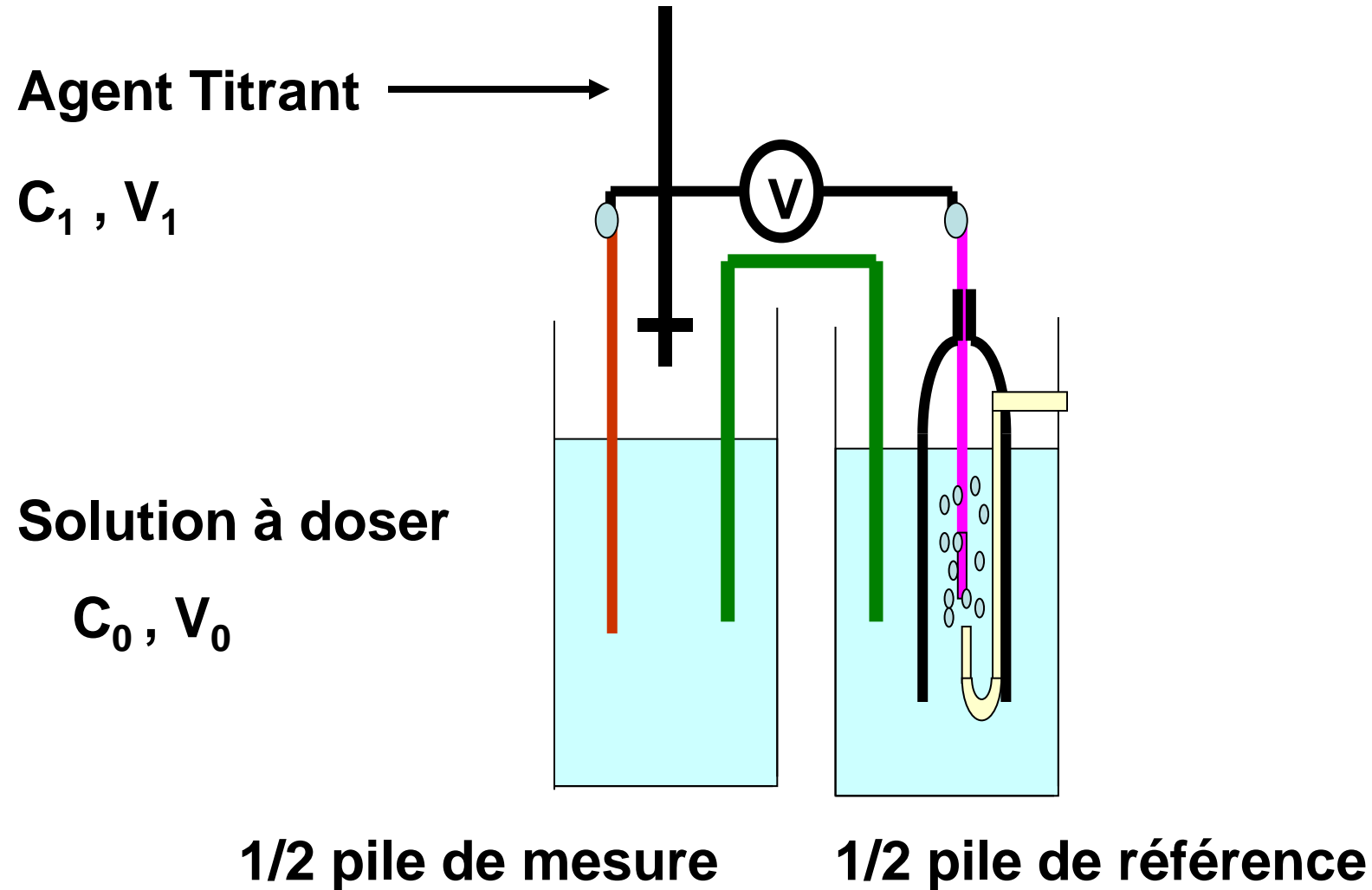


# **INDICATEURS COLORES D'OXYDOREDUCTION**

<b>Indicateur</b>	<b>Couleur milieu oxydant</b>	<b>Couleur milieu réducteur</b>	<b>E<sup>0</sup></b>
<b>Acide diphénylamine sulfonique</b>	<b>rouge-violet</b>	<b>incolore</b>	<b>0,85</b>
<b>Acide N phénylanthranilique</b>	<b>rouge-pourpre</b>	<b>incolore</b>	<b>0,9</b>
<b>Bleu de méthylène</b>	<b>bleu</b>	<b>incolore</b>	<b>0,53</b>
<b>Diphénylamine</b>	<b>violet</b>	<b>incolore</b>	<b>0,76</b>
<b>Phénanthroline ferreuse</b>	<b>bleu pâle</b>	<b>rouge</b>	<b>1,14</b>

### 3) Suivi Potentiométrique des Titrages

Cette technique très importante consiste à suivre l'évolution du titrage par mesure de la f.e.m d'une pile.



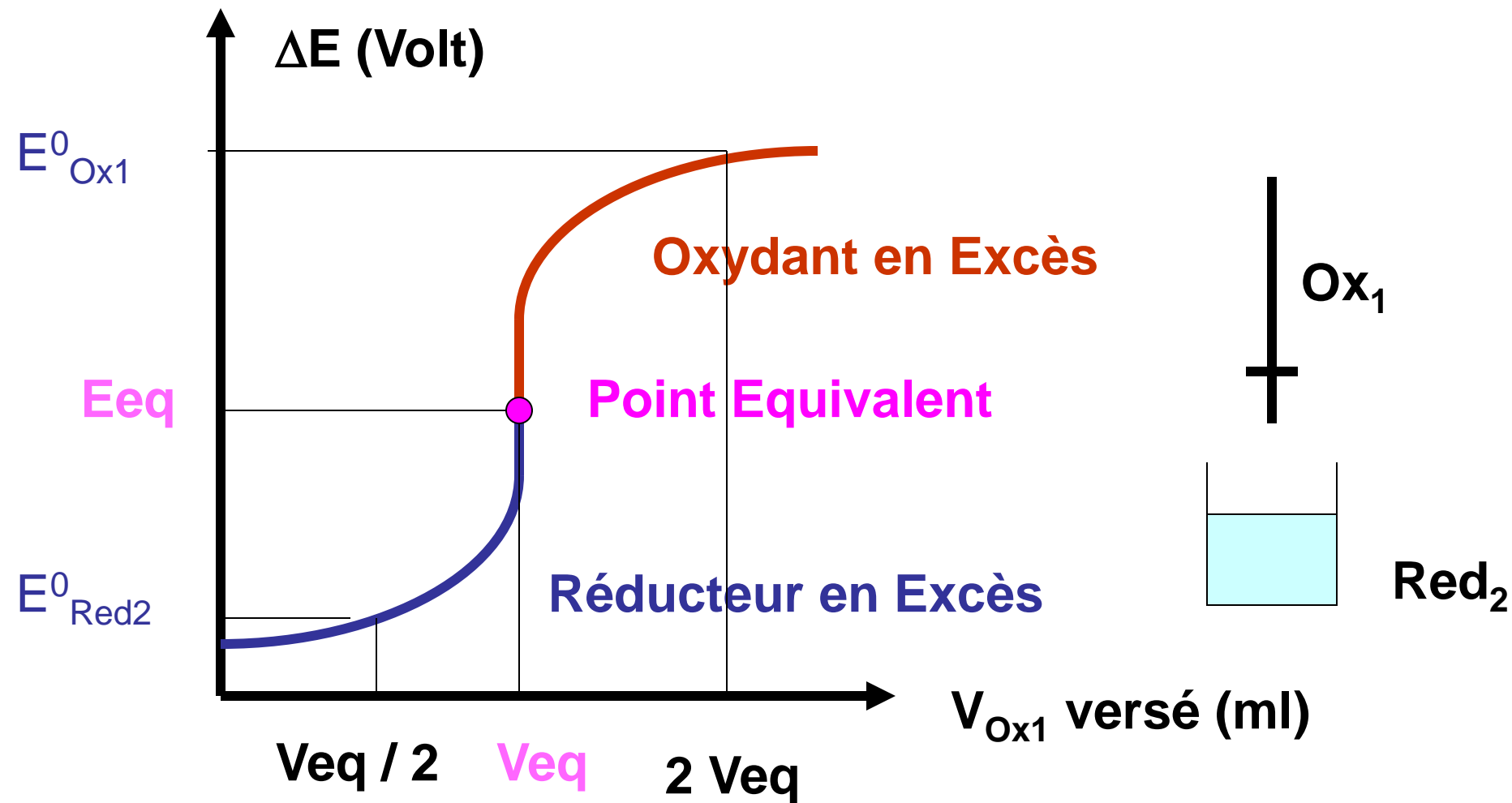
- Une des deux 1/2 pile est constituée d'une électrode de Référence dont le potentiel est connu et fixe.

- Pour des raisons de difficultés pratiques, on n'emploie en réalité jamais l'électrode de Référence à l'Hydrogène de potentiel nul

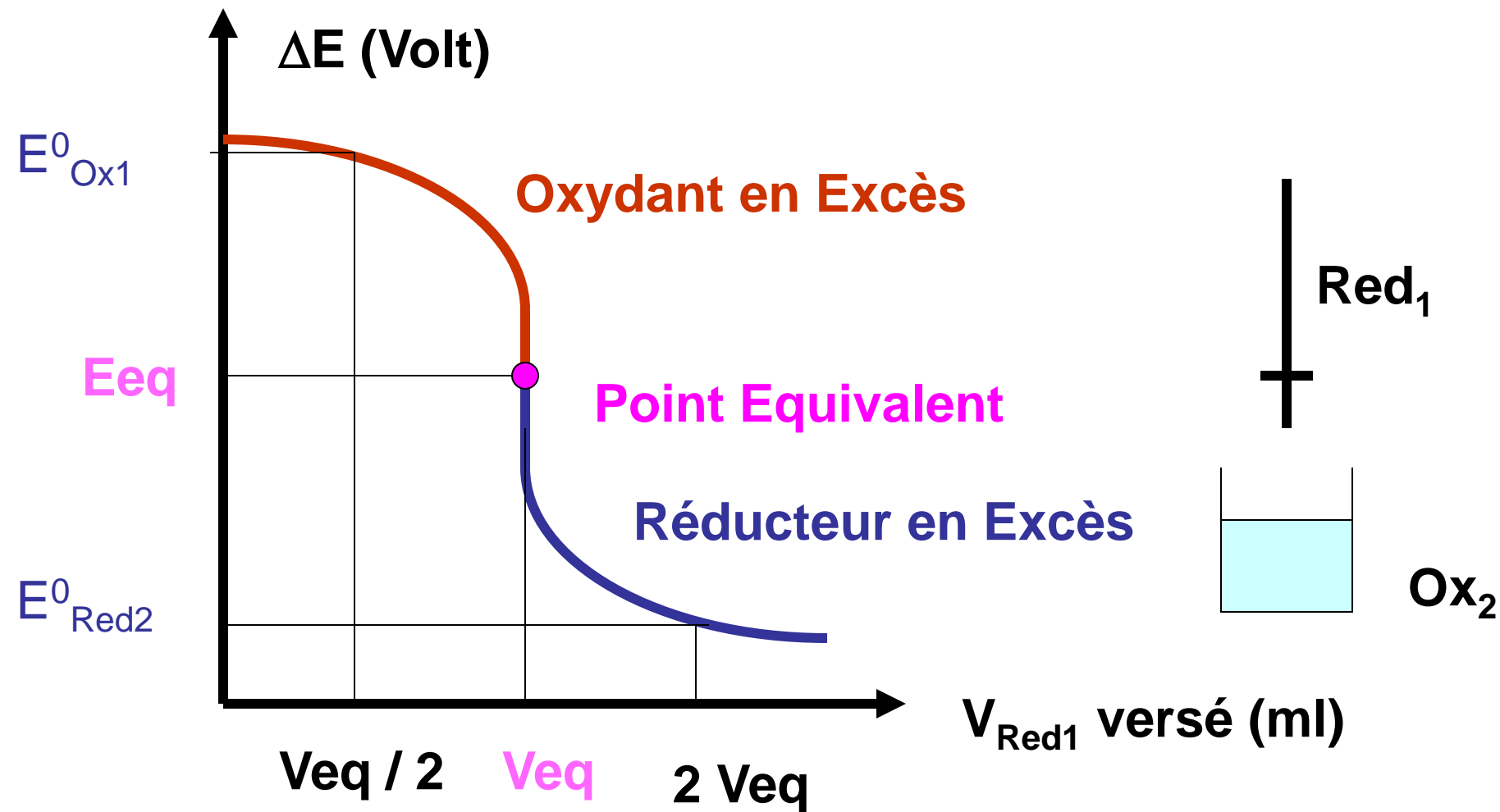
- L'électrode la plus utilisée est l'Electrode de Référence au Calomel dont le potentiel par rapport à l'E.R.H vaut 0,245 v.

- L'électrode de mesure est constituée d'une électrode inattaquable de Platine ou d'une électrode métallique ordinaire si un métal intervient dans le couple oxydoréducteur dosé ou titrant.

- On suit la variation de la f.e.m de la pile en fonction du volume d'agent titrant versé.

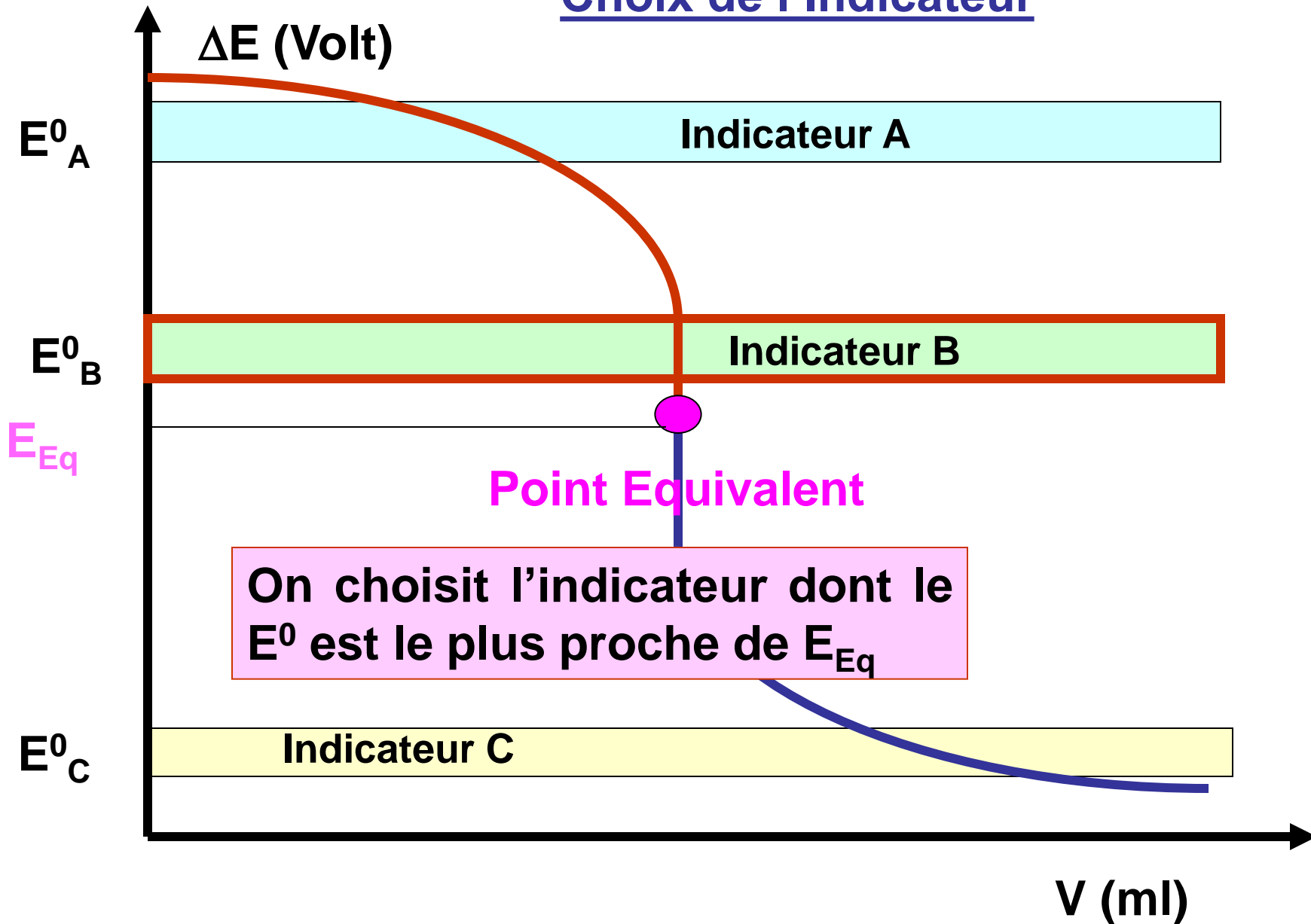


**Allure de la courbe Potentiométrique obtenue  
 si on verse l'Oxydant dans le Réducteur**



**Allure de la courbe Potentiométrique obtenue  
si on verse le Réducteur dans l'Oxydant**

# Choix de l'Indicateur



**Qu'est-ce qu'un dosage direct et qu'est-ce qu'un dosage indirect ?**

# Dosage direct

Un dosage direct met en présence un réactif 1 et deuxième réactif 2 et l'équation chimique du dosage permet de calculer la concentration de l'un de ces réactifs.

Lors d'un dosage direct, on fait réagir un volume connu de la solution contenant le réactif titré A avec une autre espèce B, appelé réactif titrant, introduite en quantité connue.

La mesure du volume équivalent  $V_{BE}$  permet, à partir de l'équation de la réaction de dosage, de déterminer directement la quantité  $n_A$  de réactif dosé.



# Dosage indirect ou par différence

❖ Un dosage indirect, ou en retour, met en présence un réactif 1, en défaut, et un réactif 2 en excès, mais dont on connaît la quantité. On fait intervenir un réactif 3 qui détruit cet excès de réactif 2.

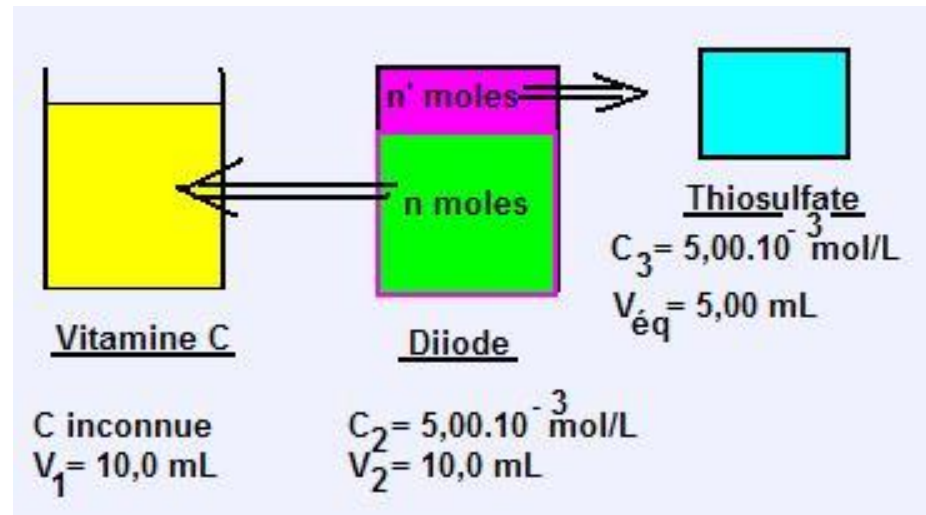
Par différence on peut calculer la concentration du réactif 1.

❖ Lors d'un dosage indirect, un volume  $V_A$  de la solution contenant l'espèce A à doser est mis à réagir avec une quantité en excès d'une espèce intermédiaire B.

❖ On dose alors, par un réactif E de concentration connue, soit l'excès de B restant, soit l'un des produits D de la réaction de A avec B.

Le jus de citron contient de la vitamine C, un composé organique connu sous le nom d'acide ascorbique de formule  $C_6H_8O_6$ . Elle s'oxyde rapidement à l'air. Pour éviter cela lors d'un titrage, on fait tout d'abord réagir la vitamine C avec un excès de diiode. On additionne quelques gouttes d'empois d'amidon . Le diiode forme avec l'amidon un complexe donnant à la solution une coloration bleu foncé. On titre alors avec le diiode restant par une solution de thiosulfate de sodium. Cette méthode de dosage est appelée dosage par différence

le principe du dosage par différence est le suivant :



Une partie de la solution de diiode (en vert) sert pour la réaction avec la vitamine C.

Ce qui n'a pas été utilisé (en violet) est alors dosé par le thiosulfate.