Chapitre VIII-3

Equilibres d'Oxydoréduction

I- Généralités 2
1- Nombre d'oxydation 2
a- Définition 2
b- Couple d'oxydoréduction 2
2- Equilibre électrochimique 3
3- Equation-bilan d'oxydoréduction 3
4- Electrode ou demi-pile 4
a- Définition 4
b- Exemples d'électrode 4
c- Electrode de référence 5
4- Pile ou cellule galvanique 6
a- Definition 6
b- Exemples 7
5- Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction 7
a- Definition 7
b- Exemples 8

II- Applications 10
1- Domaine de prédominance 10
a- Frontière entre un oxydant et un réducteur conjugué en solution 10
b- Frontière entre un solide (ou un gaz) et une espèce en solution 12
c- Potentiel de frontière 12
2- Calcul numérique de la constante d'équilibre d'oxydoréduction 13
a- Cas général 13
b- Exemple 13
c- Généralisation 14
3- Classement de la force des oxydants et des réducteurs 14

III- Courbe de titrage redox : 15
1- Calcul d'une constante d'équilibre d'oxydoréduction 15
2- Exemple 15
3- Repérage de l'équivalence à l'aide d'un indicateur coloré 16

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 17 pages.

Les réactions d'oxydoréduction sont particulièrement importantes dans les processus du métabolisme des cellules vivantes et en particulier humaines (production d'énergie), 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

a- *Définition*

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), Mg2+ (+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 électronégétaif, 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 :

Fe_3O_4 : 2 Fe(+II) et 1 Fe(+III)

b- *Couple d'oxydoréduction*

Un couple d'oxydoréduction est constitué de deux espèces polyatomiques dont un et un seul élément voit son nombre d'oxydation varier.

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 17 pages.

L'espèce dont l'élément est au nombre d'oxydation le plus élevé est l'oxydant alors que l'espèce dont l'élément est au nombre d'oxydation le plus faible est le réducteur

Exemples : oxydant/réducteur

Mg^{2+} / Mg ; H_2O / H2 ; $Cr_2O_7^{2-}$: Cr^{3+}

2- Equilibre électrochimique

Un couple d'oxydoréduction est lié par un équilibre électrochimique, ou demi-équation rédox, ou équilibre électronique. Cet équilibre ne peut pas avoir lieu spontanément dans l'eau car l'électron n'est pas solvaté (un oxydant ne peut donner son réducteur conjugué sauf si l'eau est oxydé…).
On peut alors écrire une demi-équation rédox ou équilibre électrochimique :

$$Mg^{2+} + 2\,e^- = Mg$$

De manière générale, la variation globale de nombre d'oxydation correspond au nombre d'électrons échangés dans le couple. Ainsi pour équilibrer une demi-équation rédox, on équilibre la variation du nombre d'oxydation avec le nombre d'électrons échangés, puis les atomes d'oxygène au nombre d'oxydation (-II) avec de l'eau et enfin les atomes d'hydrogène au nombre d'oxydation (+I) avec des protons.

$$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- = NO + 2\,H_2O$$

V II

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- = 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

2xVI 3xIII

3- Equation-bilan d'oxydoréduction

Dans une réaction d'oxydoréduction, deux éléments (appartenant à deux couples d'oxydoréduction différents) uniquement voyent leur nombre d'oxydation varier : un élément est oxydé (son nombre d'oxydation augmente), un élément est réduit (son nombre d'oxydation diminue).
Un équilibre d'oxydoréduction est donc la combinaison linéaire de deux demi-équations rédox, le nombre d'électrons échangés entre les deux couples étant identiques puisque l'électron n'est pas solvaté dans l'eau (il ne peut donc pas apparaître dans un équilibre d'oxydoréduction ayant lieu dans l'eau).
Dans un équilibre d'oxydoréduction, les variations globales (nombre d'éléments ⊗ 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 ;

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 17 pages.

- 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 :

$$Cu + NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + NO$$

(0) (V) (+II) (+II)

Pour équilibrer cette réaction, on doit équilibrer d'abord la variations globales de nombre d'oxydation :

$$3\,Cu + 2\,NO_3^- \rightarrow 3\,Cu^{2+} + 2\,NO$$

3x(0) 2x(V) 3x(+II) 2x(+II)

On équilibre ensuite les atomes d'oxygène au nombre d'oxydation (-II) avec des molécules d'eau, puis les atomes d'hydrogène au nombre d'oxydation (+I) avec des protons, soit :

$$3\,Cu + 2\,NO_3^- + 8\,H^+ \rightarrow 3\,Cu^{2+} + 2\,NO + 4\,H_2O$$

On pourrait également combiner chacune des demi-équations rédox des deux couples :

$$Cu + 2\,e^- = Cu^{2+} \quad x3$$

$$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- = NO + 2\,H_2O \quad x2$$

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- *Exemples d'électrode*

Une électrode de première espèce est constituée :

- d'un métal réducteur du couple, d'un oxydant ionique en solution aqueuse
- ***exemple*** : Cu / Cu^{2+} ; Fe / Fe^{2+}

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 17 pages.

Remarque :

On indique un changement de phase par /.

Une électrode de seconde espèce est constituée :

- d'un métal inoxydable tel que le platine et d'un couple d'oxydoréduction dont les deux espèces sont en solution aqueuse
- ***exemple*** : Pt / Fe^{2+}, Fe^{3+}

Une électrode de troisième espèce est constituée :

- d'un oxydant sous forme de sel peu soluble dans l'eau
- ***exemple*** : Pt / Hg (l) / Hg_2Cl_2 (s) / KCl (aq) ou Ag / AgCl (s) / KCl (aq)

c- Electrode de référence

Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel est connue et fixé.

L'Electrode Standard à Hydrogène ou ESH est constituée :

- Pt / H_2 (g) / H^+

avec une pression partielle de dihydrogène de 1 bar et une activité des protons en solution de 1

Cette électrode est irréalisable expérimentalement dans la mesure où on ne sait pas qu'elle concentration en protons donne une activité de 1 (car une concentration de 1 $mol.L^{-1}$ en proton (solution non infiniment diluée) ne donne pas une activité de 1). Néanmoins, cette électrode permet de fixer les potentiels d'électrode, son potentiel étant par convention nul.

L'Electrode au Calomel Saturé ou ECS est constitué :

- Pt / Hg (l) / Hg_2Cl_2 (s) / KCl (s)

Cette électrode a un potentiel connu. Elle est utilisée en potentiométrie ou en pH-métrie. On utilise fréquemment **l'électrode au calomel (EC)**. *Elle est constituée par le couple* ***(chlorure de mercure$_{(s)}$ / mercure$_{(l)}$, $Hg_2Cl_{2(s)}$ / $Hg_{(l)}$*** *dans une solution de chlorure de potassium (KCl) saturée en Hg_2Cl_2, 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 :*

$$E_{ECS} \tilde{} 0{,}25\ V.$$

On utilise aussi l'électrode au ***sulfate de mercure (I)*** (mercureux). Elle est constituée par le couple **sulfate de mercure (I) / mercure , $Hg_2SO_{4(s)}$ / $Hg_{(l)}$**, dans une solution de sulfate de potassium (K_2SO_4) saturée en Hg_2SO_4, le mercure servant d'électrode.

Dans ces conditions, le potentiel par rapport à ESH est :

$$E_{Hg2SO4} \tilde{} 0{,}63\ V.$$

© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 17 pages.

On utilise aussi **l'électrode au chlorure d'argent**. Elle est constituée par le couple chlorure d'argent(I) / argent(0) 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 :

$$E_{AgCl} \tilde{} 0,21 \text{ V}.$$

L'Electrode d'argent est donc constituée :

- Ag / AgCl (s) / KCl (aq)

Cette électrode est par exemple utilisée en pH-métrie associée à une électrode de verre

4- Pile ou cellule galvanique

a- Definition

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).

Une pile est donc constituée de deux électrodes ou demi-piles réunies :

- ***par un pont salin, tube ou papier imbibé d'un électrolyte ;***
- ***d'une membrane échangeuse d'ions***
- ***d'un électrolyte commun***

La ddp aux bornes du pont salin doit être nulle, les deux solutions électrolytes des électrodes sont donc au même potentiel.

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.

La cathode est l'électrode siège d'une réduction alors que l'anode est l'électrode siège d'une oxydation quelque soit le mode de fonctionnement, générateur de courant ou cellule d'électrolyse.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 17 pages.