Structure et transformations en solution aqueuse – Chapitre 4

Rappels sur les réactions d'oxydo-réduction

I. Principes de l'oxydo-réduction . . . 1
I.1. Définitions . . . 1
I.2. Exemples d'oxydants et de réducteurs . . . 2
I.3. Le nombre d'oxydation . . . 2
I.4. Réaction d'oxydo-réduction . . . 3
II. Pile électrochimique . . . 3
II.1. Définitions . . . 3
II.2. Exemple de la pile Daniell . . . 4
II.3. Potentiel d'électrode . . . 4
III. Équilibre des réactions d'oxydo-réduction . . . 5
III.1. Diagramme de prédominance . . . 5
III.2. Constante d'équilibre . . . 5
III.3. Réaction prépondérante . . . 6
III.4. Dismutation et médiamutation . . . 6
IV. Application aux dosages potentiométriques . . . 7

I. Principes de l'oxydo-réduction

I.1. Définitions

Un **oxydant** Ox est une entité chimique pouvant capter un ou plusieurs électrons.

Un **réducteur** Red est une entité chimique pouvant céder un ou plusieurs électrons.

Un oxydant et un réducteur forment un **couple redox** Ox/Red s'ils sont conjugués par une demi-équation électronique de la forme :

$$\boxed{\mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e}^- = \mathrm{Red}}.$$

Il s'agit d'une réduction si la réaction a lieu dans le sens : $\mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e}^- \Longrightarrow \mathrm{Red}$.

Il s'agit d'une oxydation si la réaction a lieu dans le sens : $\mathrm{Red} \Longrightarrow \mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e}^-$.

Pour équilibrer une demi-équation électronique en milieu acide :

1. on équilibre les atomes constituant l'oxydant et le réducteur (hors oxygène et hydrogène) ;
2. on équilibre les atomes d'oxygène O avec des molécules d'eau $\mathrm{H_2O_{(l)}}$;
3. on équilibre les atomes d'hydrogène H avec des ions $\mathrm{H^+_{(aq)}}$;
4. on équilibre les charges avec des électrons $\mathrm{e^-}$.

Pour équilibrer une demi-équation électronique en milieu basique : on l'équilibre d'abord en milieu acide, puis on ajoute des ions $\mathrm{HO^-_{(aq)}}$ de chaque côté pour remplacer les ions $\mathrm{H^+_{(aq)}}$ par des molécules d'eau $\mathrm{H_2O_{(l)}}$.

Application :

> Équilibrons la demi-équation électronique du couple $\mathrm{IO^-_{3(aq)}/I_{2(aq)}}$ en milieu acide, puis en milieu basique.
> En milieu acide, on obtient : $2\,\mathrm{IO^-_{3(aq)}} + 12\,\mathrm{H^+_{(aq)}} + 10\,\mathrm{e^-} = \mathrm{I_{2(aq)}} + 6\,\mathrm{H_2O_{(l)}}$.
> En milieu basique, on obtient : $2\,\mathrm{IO^-_{3(aq)}} + 6\,\mathrm{H_2O_{(l)}} + 10\,\mathrm{e^-} = \mathrm{I_{2(aq)}} + 12\,\mathrm{HO^-_{(aq)}}$.

I.2. Exemples d'oxydants et de réducteurs

En solution aqueuse, il faut se rappeler que l'eau $H_2O_{(l)}$ intervient dans deux couples redox :

- c'est le réducteur du couple $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$;
- c'est l'oxydant du couple $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$ (que l'on écrit aussi $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$).

Application :

> Écrivons les demi-équations électroniques pour les deux couples redox de l'eau.
> On obtient pour le premier couple : $O_{2(g)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^- = 2\,H_2O_{(l)}$.
> On obtient pour le second couple : $H_2O_{(l)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = H_{2(g)} + H_2O_{(l)}$, soit en simplifiant : $2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = H_{2(g)}$.

On peut citer différents exemples d'oxydants et de réducteurs à connaitre :

- l'eau oxygénée $H_2O_{2(aq)}$, ou peroxyde d'hydrogène, qui est un oxydant ;
- l'ion hypochlorite $ClO^-_{(aq)}$ qui est un oxydant ;
- l'ion permanganate $MnO^-_{4(aq)}$ qui est un oxydant ;
- l'ion thiosulfate $S_2O^{2-}_{3(aq)}$ qui est un réducteur.

I.3. Le nombre d'oxydation

Le **nombre d'oxydation** (n.o.) est un nombre algébrique qui caractérise l'état d'oxydation d'un élément dans un édifice polyatomique (molécule, ion, ...). Il est noté en chiffres romains.

Pour calculer le nombre d'oxydation d'un élément, on utilise les règles suivantes :

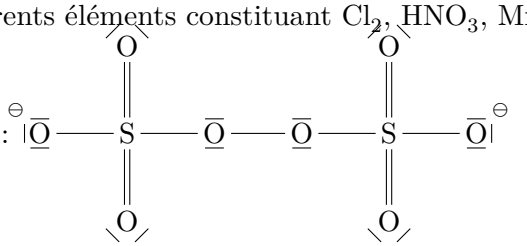
- Le nombre d'oxydation d'un élément seul est égal à la charge de cet élément.
- En règle générale, le nombre d'oxydation de l'hydrogène est +I.

  Exceptions : pour H_2 où n.o.(H) = 0, et pour les hydrures comme LiH où n.o.(H) = −I.
- En règle générale, le nombre d'oxydation de l'oxygène est -II.

  Exceptions : pour O_2 où n.o.(O) = 0, et pour les liaisons peroxydes (–O–O–) comme pour H_2O_2 où n.o.(O) = −I.
- La somme des nombres d'oxydation d'un édifice est égale à sa charge.

Dans un couple redox, l'oxydant a toujours un nombre d'oxydation plus élevé que celui du réducteur.

Application :

> Déterminons les nombres d'oxydations des différents éléments constituant Cl_2, HNO_3, MnO^-_4 et $S_2O^{2-}_8$ pour lequel on donne sa représentation de Lewis :
>
> 
>
> - Pour Cl_2 : n.o.(Cl) = 0.
> - Pour HNO_3 : n.o.(H) = +I, n.o.(O) = −II et n.o.(N) = +V.
> - Pour MnO^-_4 : n.o.(O) = −II et n.o.(Mn) = +VII.
> - Pour $S_2O^{2-}_8$: n.o.(O) = −II pour les six atomes aux extrémités, n.o.(O) = −I pour les deux atomes centraux (liaison peroxyde) et n.o.(S) = +VI.

La position d'un élément dans la classification périodique permet de prévoir son caractère oxydant ou réducteur :

- Les éléments en haut à droite de la classification périodique sont les plus électronégatifs, ils ont donc tendance à capter des électrons, ainsi ce sont des **oxydants**.
- Les éléments en bas à gauche de la classification périodique sont les moins électronégatifs, ils ont donc tendance à céder des électrons, ainsi ce sont des **réducteurs**.

I.4. Réaction d'oxydo-réduction

Une **réaction d'oxydo-réduction** correspond à un échange d'un ou plusieurs électrons entre des couples redox. Elle est associée à une équation-bilan de la forme :

$$\mathrm{Ox}_1 + \mathrm{Red}_2 = \mathrm{Ox}_2 + \mathrm{Red}_1.$$

Pour équilibrer une réactions d'oxydo-réduction :

1. on équilibre les deux demi-équations électroniques ;
2. on multiplie (si nécessaire) l'une des équations par un facteur numérique pour avoir le même nombre d'électrons échangés ;
3. on additionne les équations ;
4. on simplifie les électrons pour obtenir l'équation-bilan.

Application :

> Établissons l'équation-bilan de la réaction entre $\mathrm{IO}_{3(\mathrm{aq})}^-$ (du couple $\mathrm{IO}_{3(\mathrm{aq})}^-/\mathrm{I}_{2(\mathrm{aq})}$) et $\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})}$ (du couple $\mathrm{Cu}_{(\mathrm{aq})}^{2+}/\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})}$) en milieu acide.
> Les demi-équations électroniques sont :
>
> - $2\,\mathrm{IO}_{3(\mathrm{aq})}^- + 12\,\mathrm{H}_{(\mathrm{aq})}^+ + 10\,\mathrm{e}^- = \mathrm{I}_{2(\mathrm{aq})} + 6\,\mathrm{H_2O}_{(\mathrm{l})}$;
> - $\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})} = \mathrm{Cu}_{(\mathrm{aq})}^{2+} + 2\,\mathrm{e}^-$.
>
> On multiplie la seconde équation par 5 par obtenir le même nombre d'électrons échangés, puis on les additionne en simplifiant les électrons pour obtenir l'équation-bilan : $2\,\mathrm{IO}_{3(\mathrm{aq})}^- + 12\,\mathrm{H}_{(\mathrm{aq})}^+ + 5\,\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})} = \mathrm{I}_{2(\mathrm{aq})} + 6\,\mathrm{H_2O}_{(\mathrm{l})} + 5\,\mathrm{Cu}_{(\mathrm{aq})}^{2+}$.

II. Pile électrochimique

II.1. Définitions

On appelle **demi-pile** l'ensemble constitué par les deux espèces d'un couple redox et son électrode.

Une **pile** est constituée de deux demi-piles dont les électrodes sont reliées entre elles :

- l'électrode où a lieu l'oxydation est l'**anode**, c'est le pôle $\ominus$, et on note E_- son potentiel ;
- l'électrode où a lieu la réduction est la **cathode**, c'est le pôle $\oplus$, et on note E_+ son potentiel ;
- un **pont salin** relie les deux demi-piles afin de fermer le circuit électrique et de maintenir l'électroneutralité des solutions ;
- la tension aux bornes de la pile est la différence de potentiel entre ses deux électrodes :

$$U = E_+ - E_-.$$

Lorsque la pile ne délivre aucun courant, la tension a ses bornes est appelée **tension à vide** (ou force électromotrice) :

$$\boxed{E_{\text{vide}} = E_+(i=0) - E_-(i=0)}.$$

La **capacité** d'une pile est la charge électrique maximale qu'elle peut délivrer par la réaction d'oxydo-réduction. Pour une réaction faisant intervenir n électrons échangés, et où on note ξ_f l'avancement final, la capacité s'exprime :

$$\boxed{Q = n\,\xi_f\,F}$$

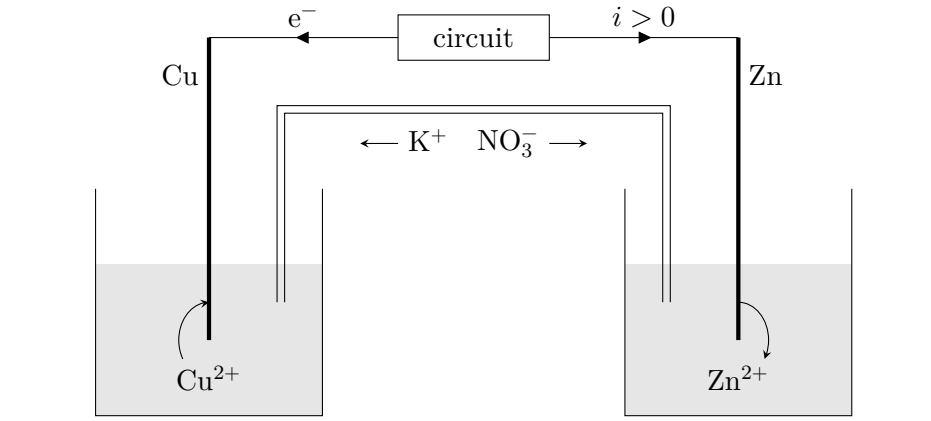
avec $F = N_\mathrm{A}\,e = 9{,}65.10^4\,\mathrm{C\cdot mol^{-1}}$ la **constante de Faraday**, qui correspond à la charge d'une mole d'électrons.

On rappelle qu'une pile fournissant une intensité i pendant un temps Δt délivre une charge totale :

$$Q = i\,\Delta t.$$

II.2. Exemple de la pile Daniell

La pile Daniell est constituée des couples $\mathrm{Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}}$ et $\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}}$.



cathode : $\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \longrightarrow Cu_{(s)}}$ anode : $\mathrm{Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-}$

On la note schématiquement :

$$\ominus\mathrm{Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu}\oplus.$$

Application :

Déterminons la capacité d'une pile Daniell dont les deux électrodes sont immergées dans des solutions de volume $V_0 = 100\,\mathrm{mL}$ et de concentration $C_0 = 0{,}010\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, sachant que la réaction est totale.

En sommant les deux demi-équations électroniques, on obtient l'équation-bilan : $\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \longrightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}}$, avec $n = 2$ électrons échangés.

On réalise un tableau d'avancement :

	$\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}}$	+ $\mathrm{Zn_{(s)}}$	$\longrightarrow$ $\mathrm{Cu_{(s)}}$	+ $\mathrm{Zn^{2+}_{(aq)}}$
$t = 0$	$C_0\,V_0$	excès	excès	$C_0\,V_0$
t_f	$C_0\,V_0 - \xi_\mathrm{f}$	excès	excès	$C_0\,V_0 + \xi_\mathrm{f}$

Comme $\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}}$ est le réactif limitant, on en déduit l'avancement final : $\xi_\mathrm{f} = C_0\,V_0$.

On obtient une capacité pour la pile : $Q = 2\,C_0\,V_0\,F = 1{,}9.10^2\,\mathrm{C}$.

II.3. Potentiel d'électrode

Comme on ne peut mesurer que des différences de potentiels, il faut définir une référence pour la mesure du potentiel d'un couple redox. On choisit comme référence le potentiel de l'électrode standard à hydrogène

(ESH), qui est une demi-pile constituée du couple $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ avec une solution de $pH = 0$ et du dihydrogène gazeux à la pression de 1 bar et à la température de 298 K. Par convention, le potentiel de cette électrode est nul, et on mesure le potentiel d'un couple redox par rapport à cette électrode.

Considérons la demi-équation électronique :

$$\alpha_1\,\mathrm{Ox} + \alpha_2\,\mathrm{H^+} + n\,\mathrm{e^-} = \beta_1\,\mathrm{Red} + \beta_2\,\mathrm{H_2O}.$$

Le potentiel du couple Ox/Red est donné par la **formule de Nernst** :

$$E_{\mathrm{Ox/Red}} = E^\circ_{\mathrm{Ox/Red}} + \frac{R\,T}{n\,F}\ln\left(\frac{a_{\mathrm{Ox}}^{\alpha_1}\,a_{\mathrm{H^+}}^{\alpha_2}}{a_{\mathrm{Red}}^{\beta_1}}\right)$$

avec :

- $E^\circ_{\mathrm{Ox/Red}}$ le potentiel standard du couple Ox/Red à la température T ;
- R la constante des gaz parfaits ;
- F la constante de Faraday.

Sachant que $\frac{R\,T}{F}\ln(10) \approx 0{,}060\,\mathrm{V}$ à 298 K, on utilise souvent la formule approchée à 298 K :

$$\boxed{E_{\mathrm{Ox/Red}} = E^\circ_{\mathrm{Ox/Red}} + \frac{0{,}060}{n}\log\left(\frac{a_{\mathrm{Ox}}^{\alpha_1}\,a_{\mathrm{H^+}}^{\alpha_2}}{a_{\mathrm{Red}}^{\beta_1}}\right)}.$$

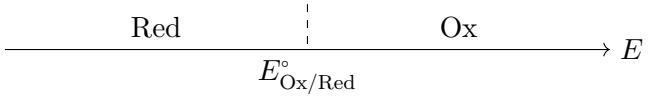
Application :

Déterminons le potentiel standard du couple $IO^-_{3(aq)}/I_{2(aq)}$, sachant qu'une solution de pH neutre contenant un mélange de $IO^-_{3(aq)}$ et de $I_{2(aq)}$ à la même concentration $C_0 = 0{,}010\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ présente un potentiel $E = 0{,}68\,\mathrm{V}$.
On déduit à partir de la formule de Nernst :
$$E^\circ_{IO_3^-/I_2} = E - \frac{0{,}060}{n}\log\left(\frac{[IO_3^-]^2\,[H^+]^{12}}{[I_2]}\right) = E - \frac{0{,}060}{10}\log\left(\frac{C_0^2\,(10^{-pH})^{12}}{C_0}\right) = 1{,}20\,\mathrm{V}.$$

III. Équilibre des réactions d'oxydo-réduction

III.1. Diagramme de prédominance

À l'aide de la formule de Nernst, on peut déduire le **diagramme de prédominance** d'un couple Ox/Red en fonction du potentiel de la solution :



- si $E < E^\circ_{\mathrm{Ox/Red}}$, alors [Red] > [Ox] ;
- si $E = E^\circ_{\mathrm{Ox/Red}}$, alors [Red] = [Ox] ;
- si $E > E^\circ_{\mathrm{Ox/Red}}$, alors [Red] < [Ox].

Ce diagramme de prédominance n'est toutefois valide que lorsque le potentiel de la solution est indépendant du pH, sinon il faut établir un diagramme potentiel-pH.

III.2. Constante d'équilibre

Considérons deux demi-équations électroniques avec le même nombre n d'électrons échangés :

$$\alpha_1\,\mathrm{Ox_1} + n\,\mathrm{e^-} = \beta_1\,\mathrm{Red_1} \qquad \text{et} \qquad \alpha_2\,\mathrm{Red_2} = \beta_2\,\mathrm{Ox_2} + n\,\mathrm{e^-}.$$

L'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction est :

$$\alpha_1\,\mathrm{Ox_1} + \alpha_2\,\mathrm{Red_2} = \beta_1\,\mathrm{Red_1} + \beta_2\,\mathrm{Ox_2}.$$

Pour calculer sa constante d'équilibre, on exprime les potentiels d'électrodes des deux couples :

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0{,}060}{n}\log\left(\frac{a_{\mathrm{Ox}_1}^{\alpha_1}}{a_{\mathrm{Red}_1}^{\beta_1}}\right) \qquad \text{et} \qquad E_2 = E_2^\circ + \frac{0{,}060}{n}\log\left(\frac{a_{\mathrm{Ox}_2}^{\beta_2}}{a_{\mathrm{Red}_2}^{\alpha_2}}\right).$$

Comme les deux couples sont présents dans la même solution, leurs potentiels s'égalisent à l'équilibre ($E_1 = E_2$), d'où :

$$E_1^\circ + \frac{0{,}060}{n}\log\left(\frac{a_{\mathrm{Ox}_1}^{\alpha_1}}{a_{\mathrm{Red}_1}^{\beta_1}}\right) = E_2^\circ + \frac{0{,}060}{n}\log\left(\frac{a_{\mathrm{Ox}_2}^{\beta_2}}{a_{\mathrm{Red}_2}^{\alpha_2}}\right)$$

soit :

$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0{,}060}{n}\log\left(\frac{a_{\mathrm{Red}_1}^{\beta_1}\, a_{\mathrm{Ox}_2}^{\beta_2}}{a_{\mathrm{Ox}_1}^{\alpha_1}\, a_{\mathrm{Red}_2}^{\alpha_2}}\right).$$

La constante d'équilibre de la réaction $K^\circ = \dfrac{a_{\mathrm{Red}_1}^{\beta_1}\, a_{\mathrm{Ox}_2}^{\beta_2}}{a_{\mathrm{Ox}_1}^{\alpha_1}\, a_{\mathrm{Red}_2}^{\alpha_2}}$ s'exprime alors :

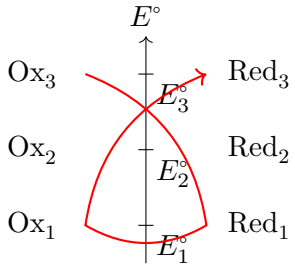
$$\boxed{K^\circ = 10^{\frac{n}{0{,}060}(E_1^\circ - E_2^\circ)}}.$$

Application :

Déterminons si la réaction des ions $\mathrm{IO}_{3(\mathrm{aq})}^-$ sur le cuivre $\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})}$ est quantitative en milieu acide.
On donne les potentiels standards : $E^\circ_{\mathrm{IO}_3^-/\mathrm{I}_2} = 1{,}20\,\mathrm{V}$ et $E^\circ_{\mathrm{Cu}^{2+}/\mathrm{Cu}} = 0{,}34\,\mathrm{V}$.
L'équation-bilan est : $2\,\mathrm{IO}_{3(\mathrm{aq})}^- + 12\,\mathrm{H}_{(\mathrm{aq})}^+ + 5\,\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})} = \mathrm{I}_{2(\mathrm{aq})} + 6\,\mathrm{H_2O}_{(\mathrm{l})} + 5\,\mathrm{Cu}_{(\mathrm{aq})}^{2+}$.
Il y a $n = 10$ électrons échangés, d'où on en déduit la constante d'équilibre : $K^\circ = 10^{\frac{10}{0{,}060}\left(E^\circ_{\mathrm{IO}_3^-/\mathrm{I}_2} - E^\circ_{\mathrm{Cu}^{2+}/\mathrm{Cu}}\right)} = 10^{143}$.
Comme $K^\circ \gg 10^3$, la réaction est quantitative.

III.3. Réaction prépondérante

Lorsque plusieurs couples redox sont présents en solution, la **réaction prépondérante** est celle de l'oxydant le plus fort avec le réducteur le plus fort.
Pour la visualiser, on représente les différents couples sur une échelle de potentiel standard, avec les oxydants à gauche et les réducteurs à droite, et on applique la **règle du gamma** avec la différence de potentiel standard la plus grande, soit pour cet exemple :



$$\mathrm{Ox}_3 + \mathrm{Red}_1 = \mathrm{Ox}_1 + \mathrm{Red}_3.$$

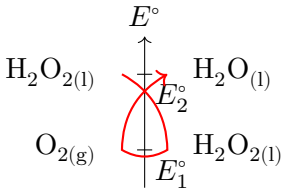
III.4. Dismutation et médiamutation

Une **dismutation** est une réaction avec un seul réactif qui est à la fois le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple. Si la réaction est totale, le réactif est instable.

Application :

Montrons que l'eau oxygénée $\mathrm{H_2O}_{2(\mathrm{aq})}$ subit une dismutation, sachant qu'elle est le réducteur du couple $\mathrm{O}_{2(\mathrm{g})}/\mathrm{H_2O}_{2(\mathrm{aq})}$ de potentiel standard $E_1^\circ = 0{,}68\,\mathrm{V}$, et l'oxydant du couple $\mathrm{H_2O}_{2(\mathrm{aq})}/\mathrm{H_2O}_{(\mathrm{l})}$ de potentiel standard $E_2^\circ = 1{,}78\,\mathrm{V}$.

D'après la règle du gamma, l'eau oxygénée $H_2O_{2(aq)}$ réagit sur elle-même pour former du dioxygène $O_{2(g)}$ et de l'eau $H_2O_{(l)}$, elle subit donc une dismutation.

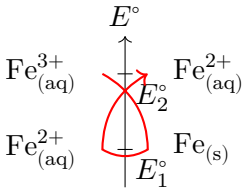


Une **médiamutation** est une réaction avec un seul produit qui est à la fois le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple.

Application :

Montrons que l'ion $Fe^{2+}_{(aq)}$ peut être formé à l'aide d'une médiamutation, sachant qu'il est l'oxydant du couple $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}$ de potentiel standard $E^\circ_1 = -0{,}44\,V$, et le réducteur du couple $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$ de potentiel standard $E^\circ_2 = 0{,}77\,V$.

D'après la règle du gamma, l'ion $Fe^{3+}_{(aq)}$ réagit avec $Fe_{(s)}$ pour former uniquement l'ion $Fe^{2+}_{(aq)}$, il s'agit d'une médiamutation.



IV. Application aux dosages potentiométriques

Il est possible de suivre un titrage basé sur une réaction d'oxydo-réduction en mesurant le potentiel de la solution, qui est donné par la formule de Nernst.

Pour cela, on mesure la différence de potentiels entre deux électrodes introduites dans la solution :

- une **électrode de mesure** (électrode de platine par exemple) dont le potentiel va s'égaliser avec le potentiel de la solution ;
- une **électrode de référence** (électrode au calomel saturé par exemple) dont le potentiel est fixé et sert de référence.

En représentant l'évolution de la différence de potentiel en fonction du volume versé, l'équivalence est habituellement caractérisée par un saut de potentiel.