

RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE

I. Définition :

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction chimique au cours de laquelle il y a transfert d'électrons.

II. Caractérisation :

1. Oxydant ; réducteur ; oxydation ; réduction

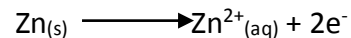
1.1 Réducteur ; oxydation

Un réducteur est une espèce susceptible de donner un ou plusieurs électron(s).

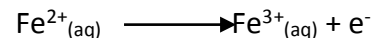
Le réducteur subit une oxydation.

Par exemple:

- Le zinc est un réducteur car il est capable de céder deux électrons en donnant l'ion zinc (II). Il subit donc une oxydation.



- L'ion fer (II) est un réducteur car il est capable de céder un électron en donnant l'ion fer (III).



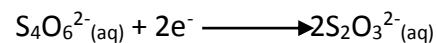
1.2 Oxydant ; réduction.

Un oxydant est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électron(s).

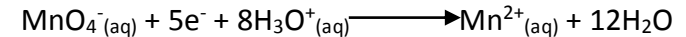
L'oxydant subit la réduction

Par exemple:

- L'ion tétrathionate ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(aq)}$) est un oxydant car il est capable de capter deux électrons en donnant l'ion thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$). Il subit donc une réduction.



- L'ion permanganate ($\text{MnO}_4^{-}_{(aq)}$) est un oxydant en milieu acide car il est capable de capter cinq électrons en donnant l'ion manganèse (II) ($\text{Mn}^{2+}_{(aq)}$).



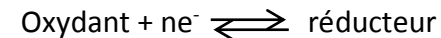
1.3 Remarques.

- Les écritures précédentes sont appelées demi-équations d'oxydoréduction (ou demi-équations redox).
- L'écriture correcte de ces demi-équations redox est fondée sur les lois de conservation des éléments d'une part et de la charge électrique d'autre part. La méthode sera donnée en fin de leçon.

2. Couple oxydant / réducteur ou couple redox.

2.1 Définition.

Un couple oxydant / réducteur est l'ensemble formé par un oxydant et un réducteur qui se correspondent dans la même demi-équation redox.



Exemple : $\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}(s)$: Fe et Fe^{2+} forment un couple oxydant/réducteur que l'on écrit sous la forme Fe^{2+}/Fe .

2.2 Prévion du sens des réactions

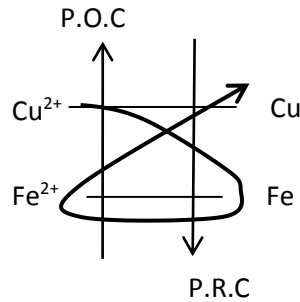
Considérons les couples Fe^{2+}/Fe et Cu^{2+}/Cu , seule la réaction

$\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$ est possible alors que la réaction est inverse est impossible.

Donc la réaction ne peut avoir lieu qu'entre la forme oxydée la plus forte et la forme réduite la forte pour donner la forme réduite la plus faible et la forme oxydée la plus faible que l'on traduit parfois par la règle de gamma ci-après.

P.O.C. pouvoir oxydant croissant

P.R.C. pouvoir réducteur croissant

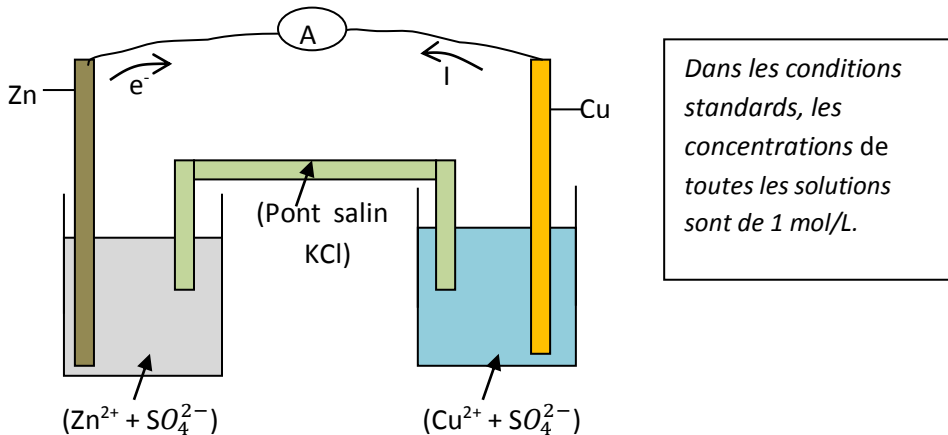


III- Potentiel d'oxydoréduction

Le caractère « **oxydant** » ou « **réducteur** » est relatif dans le cadre d'une réaction chimique. Un élément réducteur dans une réaction peut être oxydant dans une autre. Mais il est possible de construire une échelle de force oxydante (ou, dans l'autre sens, de force réductrice) : c'est le **potentiel d'oxydoréduction**, qui se mesure en **volt**.

1- Constitution d'une pile

1.1 La pile Daniell



Dans les conditions standards, les concentrations de toutes les solutions sont de 1 mol/L.

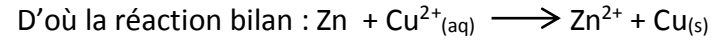
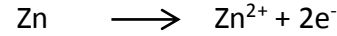
1.2 Réactions aux électrodes

- Électrode positive ou anode (Cuivre)

Il se produit une réduction telle que :



- Électrode négative ou cathode (Zinc)



1.3 Mouvement des ions

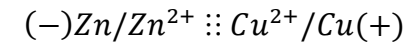
Quand la pile fonctionne, au niveau du pôle positif (anode), les ions Cu^{2+} diminuent pendant qu'au pôle négatif (cathode), les ions Zn^{2+} augmentent.

Dans le **pont électrolytique** (ou pont salin),

- deux ions **chlorure** (Cl^-) dérivent vers la solution de sulfate de **zinc** ;
- alors que deux ions **potassium** (K^+) traversent le pont salin pour rééquilibrer la **solution** de sulfate de **cuivre**.

Le **pont électrolytique** sert ainsi à fermer le circuit électrique, tout en assurant aux deux demi-piles des **potentiels** différents.

1.4 Notation conventionnelle d'une pile : chaîne de la pile



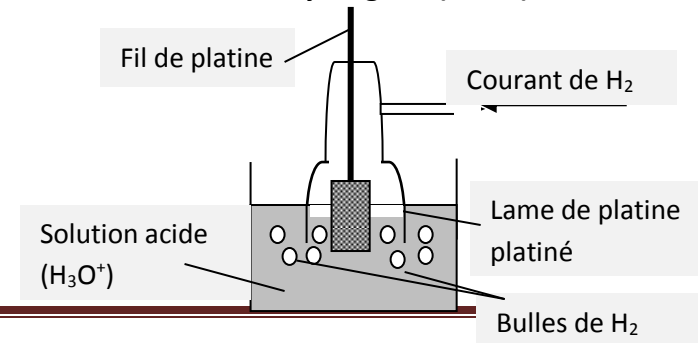
Le pôle négatif est toujours à gauche et le pôle positif à droite.

La double barre en pointillé indique le pont de jonction (pont salin).

Les traits pleins indiquent la séparation entre l'électrode métallique et la solution.

2- Notion de potentiel redox

2.1 Électrode normale à hydrogène (E.N.H)



C'est une demi-pile constituée d'une électrode de platine qui plonge dans une solution contenant des ions H_3O^+ , tandis qu'un courant d'hydrogène arrive sur sa partie supérieure. Au contact du platine, l'hydrogène libère les électrons pour donner les ions H_3O^+ . Les ions captent ces électrons libres du platine pour régénérer les molécules d'hydrogène H_2 . Il y a donc contact entre le platine, les ions et le courant d'hydrogène d'où l'équilibre : $H_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + 2e^-$.

2.2 Potentiel normal d'un couple M^{n+}/M

- Cas du couple Cu^{2+}/Cu

Notation de la pile : $(-)\text{Pt}/H_2; H_3O^+ :: Cu^{2+}/Cu (+)$. Le voltmètre indique 0,34 V.

$$E = E^\circ(Cu^{2+}/Cu) - E^\circ(H_3O^+/H_2) = 0,34 \Rightarrow E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = E - 0,00$$

$$E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V.}$$

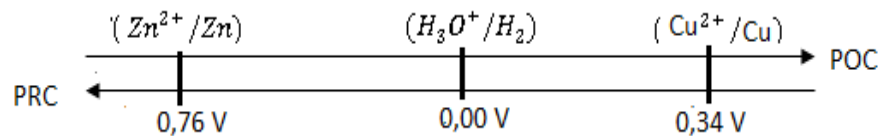
- Cas du couple Zn^{2+}/Zn

Notation de la pile : $(-)\text{Zn}^{2+}/Zn :: H_3O^+; H_2/\text{Pt} (+)$. Le voltmètre indique 0,76 V.

$$E = E^\circ(H_3O^+/H_2) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = 0,76 \Rightarrow E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = 0,00 - 0,76$$

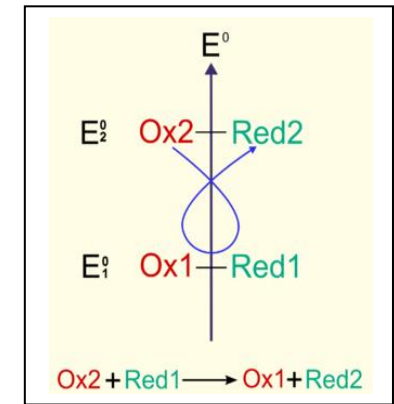
$$E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V.}$$

Exemple:



Remarque :

- Pour 2 couples, le plus oxydant a un potentiel normal plus élevé et occupe la borne positive de la pile, le plus réducteur a le potentiel normal le moins élevé et occupe le pôle négatif de la pile.
- Une réaction d'oxydoréduction est dite totale si la f.é.m. de la pile $E = E^\circ(+)-E^\circ(-) \geq 0,3 \text{ V}$.
- Connaissant les potentiels redox de deux couples, on peut prévoir la réaction spontanée qui a lieu en utilisant la règle de gamma ci-contre



2.3 Relation de Nernst

Le potentiel redox d'une demi-pile est déterminé par la relation :

$$E = E^0 + \log \frac{[Oxydant]}{[Réducteur]}$$

avec E^0 , le potentiel normal du couple considéré.

IV- DOSAGE REDOX

1- Principe du dosage

Doser une solution A c'est déterminer la concentration molaire de cette espèce dans la solution.

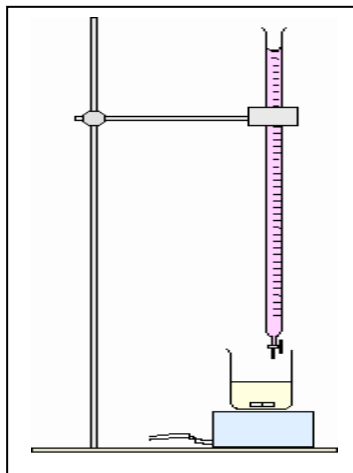
Pour y parvenir, le réactif titrant (de concentration molaire connue) doit donner avec A une réaction spontanée et surtout totale c'est-à-dire que la f.é.m. entre les deux couples $E \geq 0,3 \text{ V}$.

2- Dosage d'une solution d'ions fer II par une solution titrée de permanganate

2.1 Dispositif

Il est représenté par la figure ci-contre.

La solution titrée de permanganate de potassium est versée dans la burette et un volume précis V_1 de solution de sulfate de fer (II) est introduit dans le bécher.



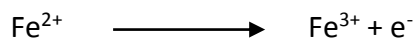
2.2 Mode opératoire

Dans la solution contenant les ions fer (II), on verse progressivement la solution de permanganate.

Tant que les ions fer (II) sont en excès, la solution se décolore. Dès que la teinte rose persiste on note la valeur V_{eq} du volume de la solution de permanganate. En ce moment les réactifs sont mélangés dans des proportions stœchiométriques et l'équivalence est atteinte.

2.3 Interprétation

Les ions fer (II) se sont transformés en ions fer (III) par gain d'un électron. On écrira :

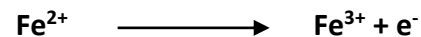


Les ions permanganate (MnO_4^-) ont été réduits en se transformant en ion manganèse (II) (Mn^{2+}) par gain de 5 électrons. On écrira :

2.4 Résultats

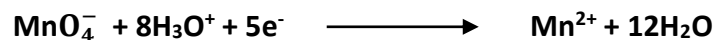
Au point d'équivalence, le nombre de moles d'électrons cédés par le réducteur (Fe^{2+}) est égal au nombre de moles d'électrons captés par l'oxydant (MnO_4^-).

- 1 mole d'ions Fe^{2+} libère 1 mole d'électrons :



$$n(\text{libérés}) = 1 \cdot V_1 \cdot [\text{Fe}^{2+}]$$

- 1 mole d'ions MnO_4^- capte 5 moles d'électrons :



$$n(\text{captés}) = 5 \cdot V_{eq} \cdot [\text{MnO}_4^-]$$

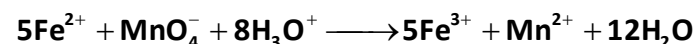
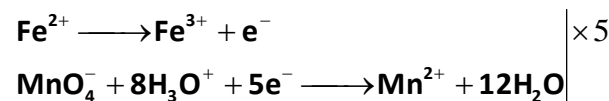
Au point d'équivalence on écrira :

$$n(\text{libérés}) = n(\text{captés}) \Leftrightarrow 1 \cdot V_1 \cdot [\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot V_{eq} \cdot [\text{MnO}_4^-]$$

On peut alors déterminer la concentration des ions (Fe^{2+}) ;

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot \frac{V_{eq}}{V_1} \cdot [\text{MnO}_4^-]$$

On peut retrouver cette relation en utilisant l'équation-bilan de la réaction



Par proportionnalité, on écrit: $\frac{5}{n(\text{Fe}^{2+})} = \frac{1}{n(\text{MnO}_4^-)}$

$$\Leftrightarrow n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot n(\text{MnO}_4^-), \text{ soit } V_1 \cdot [\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot V_{eq} \cdot [\text{MnO}_4^-]$$

Il existe d'autres types de dosage

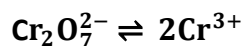
Le dosage en retour et le dosage par substitution.

Principe d'écriture des demi-équations complexes.

Exemple : le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ en milieu acide

1^{ère} étape : conservation des atomes de chroment sous forme de molécules d'eau.

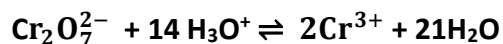
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$. Les atomes de chrome ne sont pas équilibrés, il faut placer le coefficient 2 devant l'ion Cr^{3+} .



Les atomes d'oxygène ne sont pas équilibrés

2^{ème} étape : conservation des atomes d'oxygène

Les atomes d'oxygène excédentaires se retrouvent sous forme de molécules d'eau ; les atomes d'oxygène nécessaires (deux par atome d'oxygène excédentaire) sont fournis par les ions H_3O^+ . Ainsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ possède 7 atomes d'oxygène de plus que Cr^{3+} . Il faut donc 14 ions H_3O^+ dans le premier membre :



3^{ème} étape: conservation des atomes d'hydrogène

Elle est déjà faite

4^{ème} étape : conservation des charges

La somme des charges portées par les espèces du 1^{er} membre est +12e⁻ ; celle des charges du 2^{ème} membre est +6e⁻. Il faut donc ajouter 6 charges élémentaires négatives c.-à-d. 6 électrons au 1^{er} membre :



