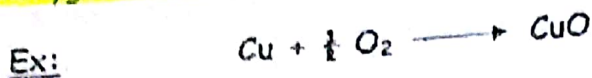


I - Généralités :

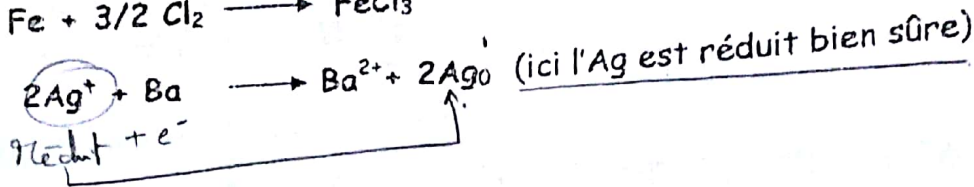
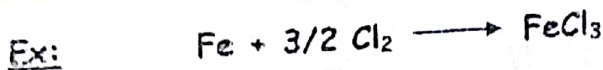
-L'oxydation a été longtemps réservée aux réactions pour lesquelles il y'aurait fixation directe de l'oxygène sur un élément.



La notion d'oxydation englobait aussi les réactions pour lesquelles il y'avait enlèvement d'hydrogène :



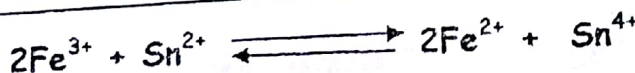
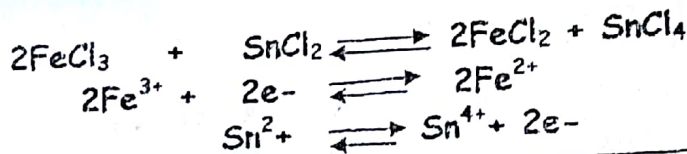
Par la suite oxydation et réduction furent généralisées à des réactions ou n'interviennent ni oxygène, ni hydrogène.



1°) Définition :

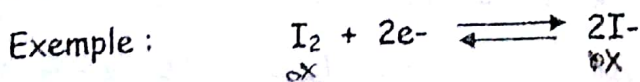
-Une réaction d'oxydo-réduction correspond à un échange d'électrons entre deux composés : l'un cède un ou plusieurs électrons et l'autre les accepte.

Exemple:

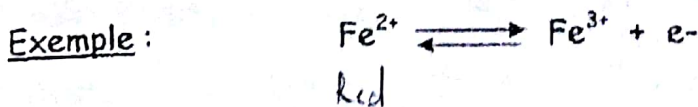


La charge des ions chlorures Cl⁻ ne varie pas au cours de la réaction, ceux-ci ne participent pas à la réaction d'oxydoréduction.

UN OXYDANT : est une espèce chimique (atome, ion ou molécule) capable de fixer un ou plusieurs électrons. *accepteur*



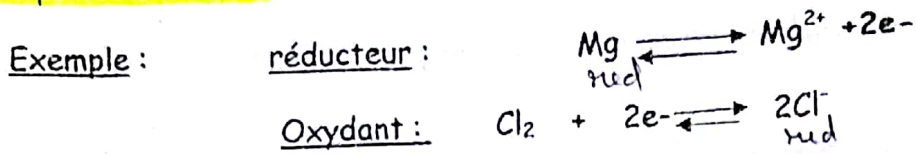
UN REDUCTEUR : est un réactif chimique capable de céder, à un autre réactif, un ou plusieurs électrons



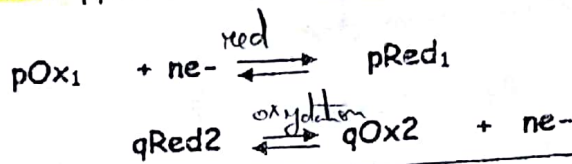
- **L'OXYDATION** : correspond à une **perte** d'électrons.
- **LA REDUCTION** : correspond à un **gain** d'électrons.

2°) NOTION DE COUPLE REDOX :

-A toute oxydation est associée une réduction, l'électron gagné par un oxydant est perdu par un réducteur.



Un couple redox ne se manifeste que devant un autre couple d'oxydo-réducteur, la réaction d'oxydo-réduction apparaît comme le résultat de l'interaction de deux couples redox.

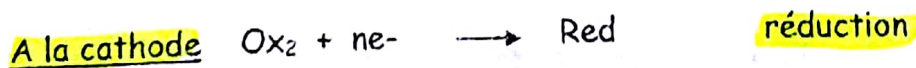


II- LES REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

1°) **LES REACTIONS CHIMIQUES** : Les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse. Pour qu'un oxydant puisse fixer des électrons, il faut qu'il y ait en présence un réducteur susceptible de les lui céder.

D'après la règle de la conservation des électrons : les nombres d'électrons cédés par le réducteur et d'électrons fixés par l'Oxydant doivent être égaux.

2°) **LES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES** : il y a échange des électrons par électrolyse (réaction réalisée avec deux électrodes auxquelles il est échangé un même nombre d'électrons)



3°) NORMALITE, EQUIVALENT :

a) **EQUIVALENT** : c'est la quantité de substance que peut capter ou libérer un électron-gramme suivant la réaction envisagée. $Eq = M / né$



b) Normalité

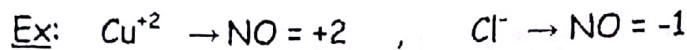
$$N = M \times x, \quad 1 \text{Eq (1N)} = M/x$$

- x :
- nombre d'e- captés au cours d'une réaction de réduction.
 - nombre d'e- cédés au cours d'une réaction d'oxydation.

- Une solution normale en oxydo-réduction est une solution susceptible de mettre en jeu un électron-gramme par litre). 1 eq/l .

4°) Définition et détermination du nombre d'oxydation : NO.

a) Définition : correspond à la charge formelle de l'élément, c'est un nombre entier positif ou négatif, il mesure le nombre d'électrons que cet élément peut capter ou donner dans les liaisons ioniques (ou liaisons covalentes) qu'il forme avec les autres éléments.



b) Détermination :

- Le NO du corps simple à l'état moléculaire est égal à zéro : $\text{H}_2, \text{Cl}_2, \dots \text{etc. NO} = 0$
- Le NO d'un ion est égal à sa charge électrique, $\text{Mg}^{2+} \dots \text{Cl}^-$
- Dans un édifice polyatomique : la somme algébrique des NO de tous les atomes est égale à la charge globale de l'édifice. $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow +6$; $\text{NO}_2^- \rightarrow +3$

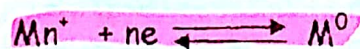
$$\text{S} \rightarrow x + 4x - 2 = -2$$

$$x = +6$$

5°) POTENTIEL D'ELECTRODE :

a) Potentiel normal ou Potentiel redox standard :

- Le potentiel électrique est exprimé par l'équation de NERNST



Equation de NERNST $\rightleftharpoons E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log a$ $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log a$

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

R : constante des gaz parfaits = $8,32 \text{ j} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, a : activité des ions Mn^+ dans la solution

T : température absolue = 298 K $273 +$

E_0 : potentiel standard ou normal

F : constante de Faraday = 96500

n : nombre d'électrons

- Donc l'ionisation et l'oxydoréduction sont étroitement liées, l'ion Mn^+ est la forme oxydée de l'élément M^0

- Lors du titrage d'oxydoréduction, les concentrations des corps et des ions qui participent à la réaction se modifient constamment, le potentiel de la solution doit par conséquent se modifier de même. Le potentiel est donné par la relation de NERNST: *les concentration est modifiée donc le potentiel aussi.*

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{|ox|}{|red|}$$

Dans les conditions normales:

$$E = E^0 + 0,059/n \cdot \log \frac{|ox|}{|red|}$$

Quand le réducteur est un solide (métal) $|red| = 1$

$$E = E^0 + 0,059/n \cdot \log |ox|$$

CAS D'UNE ELECTRODE METALLIQUE



CAS D'UNE ELECTRODE A GAZ

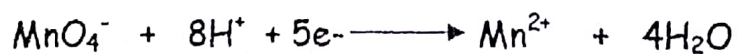


b) INFLUENCE DU pH SUR LE POTENTIEL : POTENTIEL NORMAL APPARENT.



$$E = E^0 + 0,059/ne \cdot \log \frac{[Ox]^a [H_3O^+]^p}{[red]^b}$$

EXEMPLE:



$$E = E^0 - (0,059/n \cdot p) pH + 0,059/n \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

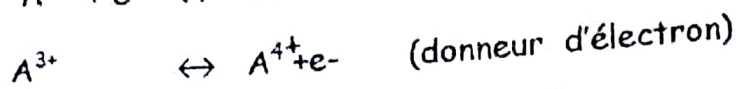
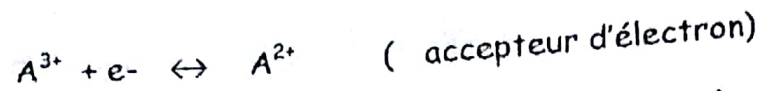
Potentiel apparent E^0

- Si $E^0 = E^0$, $[Ox]^a / [Red]^b = 1$, le couple est inerte vis à vis du pH
- Si $E^0 > E^0$, $[Ox]^a / [Red]^b > 1$, l'oxydant prédomine
- Si $E^0 < E^0$, $[Ox]^a / [Red]^b < 1$, le réducteur prédomine

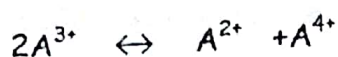
6°) LA DISMUTATION:

-Lorsqu'un élément peut donner naissance à plusieurs ions de charges différentes, les phénomènes d'oxydoréduction qui peuvent se produire entre ces différents ions prennent le nom de **dismutation**. ΣNO

Exemple :



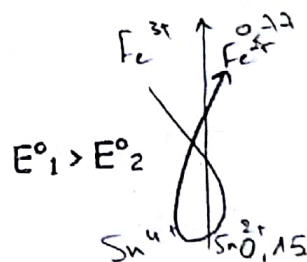
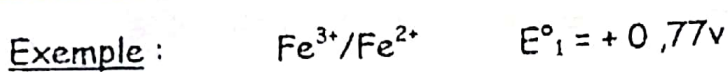
Il existe un état d'équilibre dit **équilibre de dismutation** :



III- Prédiction des réactions rédox :

1°) **Force des oxydants et des réducteurs** : *potentiel redox*

Cette force est exprimée par la valeur du potentiel redox. **L'usage des tableaux de potentiels normaux permet de connaître le sens des réactions.**

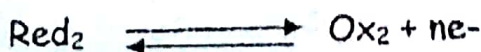


Les **oxydants les plus forts** (E° élevé) peuvent **oxyder tous les réducteurs** dont E° sont plus faibles ; *du faible E°*

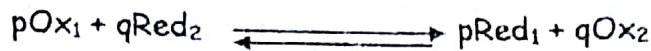
Les réactions d'oxydo-réduction vont dans le sens de la formation d'oxydant et de réducteur moins forts à partir des plus forts. *Forts \longrightarrow faible*

2°) **Constante d'équilibre** :

Considérant 2 systèmes solubles 1 et 2 de potentiel redox différent :



Si $E^{\circ}_1 Ox_1/Red_1 > E^{\circ}_2 Ox_2/Red_2$,



A cette réaction correspond la constante d'équilibre K :

$$K = \frac{[\text{Red}_1]^p \cdot [\text{Ox}_2]^q}{[\text{Ox}_1]^p \cdot [\text{Red}_2]^q} = \frac{\text{Produits}}{\text{réactifs}}$$

-Puisque ces systèmes sont en équilibre les potentiels E correspondant à chaque système sont égaux :

$$E = E^\circ_1 + 0,059/pq \log [\text{Ox}_1]^p / [\text{Red}_1]^p = E^\circ_2 + 0,059/pq \log [\text{Ox}_2]^q / [\text{Red}_2]^q$$

$$E^\circ_1 - E^\circ_2 = 0,059/pq \log [\text{Red}_1]^p / [\text{Ox}_1]^p \cdot [\text{Ox}_2]^q / [\text{Red}_2]^q = 0,059/pq \log K$$

$$\longrightarrow \log K = (E^\circ_1 - E^\circ_2) pq / 0,059$$

Si: $K > 1 \Rightarrow$ la réaction se déroule dans le sens voulu (1) *par fait*

$K \geq 10000 \Rightarrow$ réaction totalement déplacée dans un sens

3°) Potentiel au point d'équilibre:

Pour une réaction utilisée en analyse quantitative (dosage d'un oxydant par un réducteur)

$$E = \frac{pE^\circ_1 + qE^\circ_2}{p+q} + \frac{0,059}{p+q} \log \frac{[\text{Ox}_1]^p \cdot [\text{Ox}_2]^q}{[\text{Red}_1]^p \cdot [\text{Red}_2]^q}$$

Si on mélange Ox_1 et Red_2 en quantité équivalente, Ox_2 et Red_1 se trouvent formés aussi en quantité équivalente et donc le terme log s'annule $\log 1$.

Cas
spéciale

$$E = \frac{pE^\circ_1 + qE^\circ_2}{p+q} \quad \begin{matrix} \log = 0 \\ \log 1 \end{matrix}$$

Exemple :



$$E_1 = 0,77 \text{ V} \quad (p=2)$$



$$E_2 = -0,14 \text{ V} \quad (q=1)$$

$$\log K = (0,77 - 0,14) \cdot 2 / 0,059 = 21,4 \Rightarrow K = 10^{21,4}, K = 10^{21,4}$$

Le potentiel au Point d'Equivalence pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$

$$K = 2,26 \times 10^{21}$$

6

$$E = ((0,77 \times 2) + (-0,14)) / 3 = +0,56 \text{ V}$$

IV- Les Indicateurs d'oxydo-réduction :

- Sont des corps capables de s'oxyder ou de se réduire de manière réversible, leurs formes oxydée et réduite ont une coloration différente.



- Le système constitué par Ind-ox et ind-red présente un couple d'oxydo-réduction à qui, on peut appliquer l'équation de NERST :

$$E = E^0 + 0,059/n \cdot \log [\text{Indox}] / [\text{Indred}]$$

E^0 : potentiel d'oxydation normal du couple

Quand : $[\text{Indox}] = [\text{Indred}] \Rightarrow E = E^0$

1°) Zone de virage d'un Indicateur Redox :

$$E_1 = E^0 + 0,058/n \log 1/10 = E^0 - 0,058/n \quad (\text{coloration Indred})$$

$$E_2 = E^0 + 0,058/n \log 10 = E^0 + 0,058/n \quad (\text{coloration Indox})$$

Par conséquent, zone de virage $E^0 \pm 0,058/n$

2°) Le choix de l'indicateur Redox :

- Il est indispensable que la zone de virage de l'indicateur se trouve comprise dans les limites du saut des potentiels sur la courbe de titrage.

Exemple : $\text{Fe}^{2+}/\text{KMnO}_4, \text{Mn}^{2+}$ indicateur.

Le domaine du saut s'étend de $E = 0,944 \text{ V}$ à $E = 1,475 \text{ V}$.

Zone de virage \approx potentiel

| indicateurs | Coloration | coloration | E° (v), $[H^+] = 1$ |
|-------------------------------------|--------------------|------------|------------------------------|
| | Ind-ox | In-red | |
| -Bleu de méthylène | Bleu ciel verdâtre | incolore | +0,53 |
| - Diphénylamine | Bleu-violet | incolore | +0,76 |
| - Acide phenyl-anthranilique | Rouge-violet | incolore | +1,06 |
| -Acide diphénylamine dicarboxylique | Bleu-violet | incolore | +1,26 |

TITRAGE pH

Equation d'HENDERSON-HASSELBACH

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \text{tuyon}$$

TITRAGE REDOX

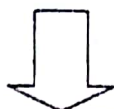
Equation de Nerst

$$E = E^{\circ} + 0,059/n \cdot \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

3°) Courbes de titrage d'après la méthode d'oxydo-réduction

-Lors du titrage oxydo-réductimétrique: Les concentrations des corps ou des ions qui participent à la réaction se modifient constamment.

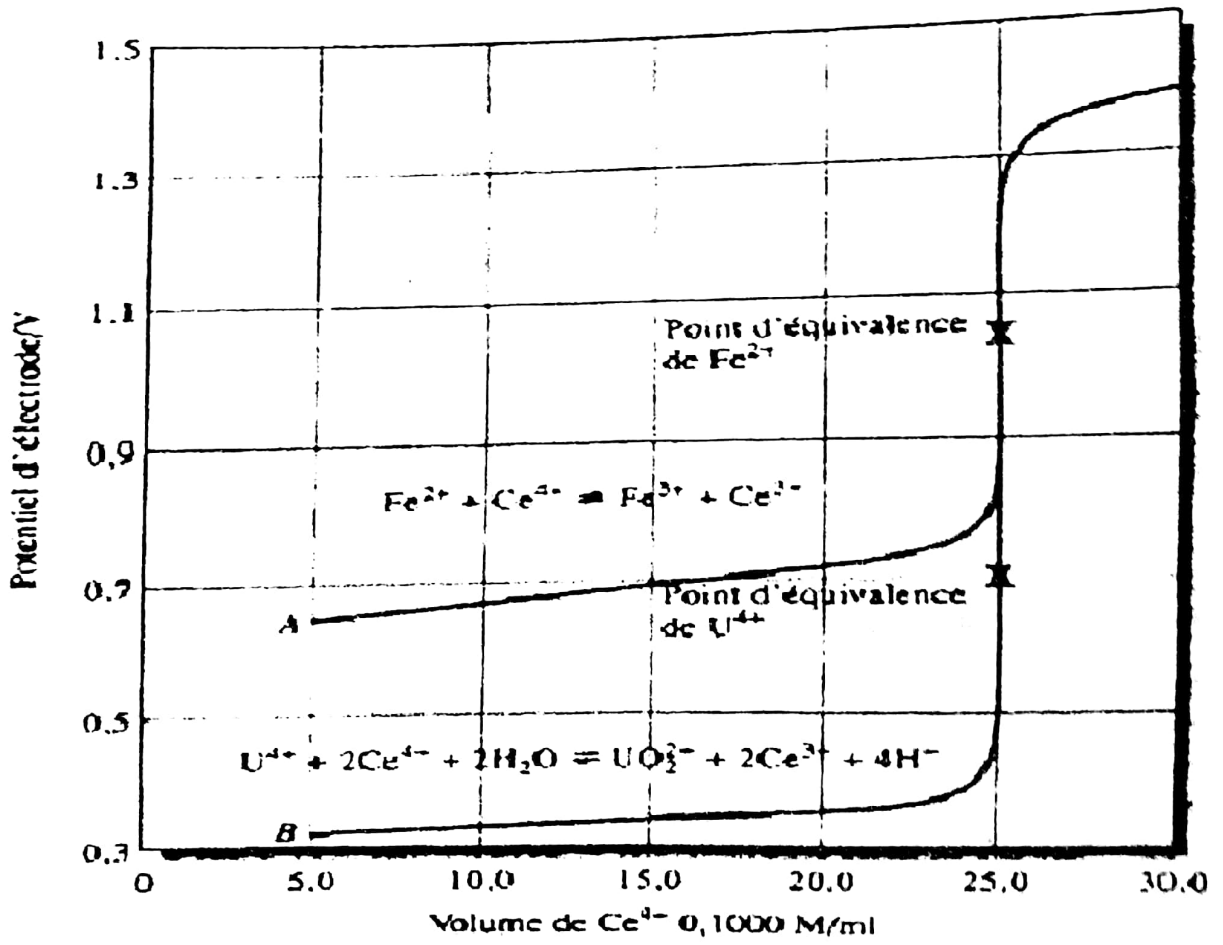
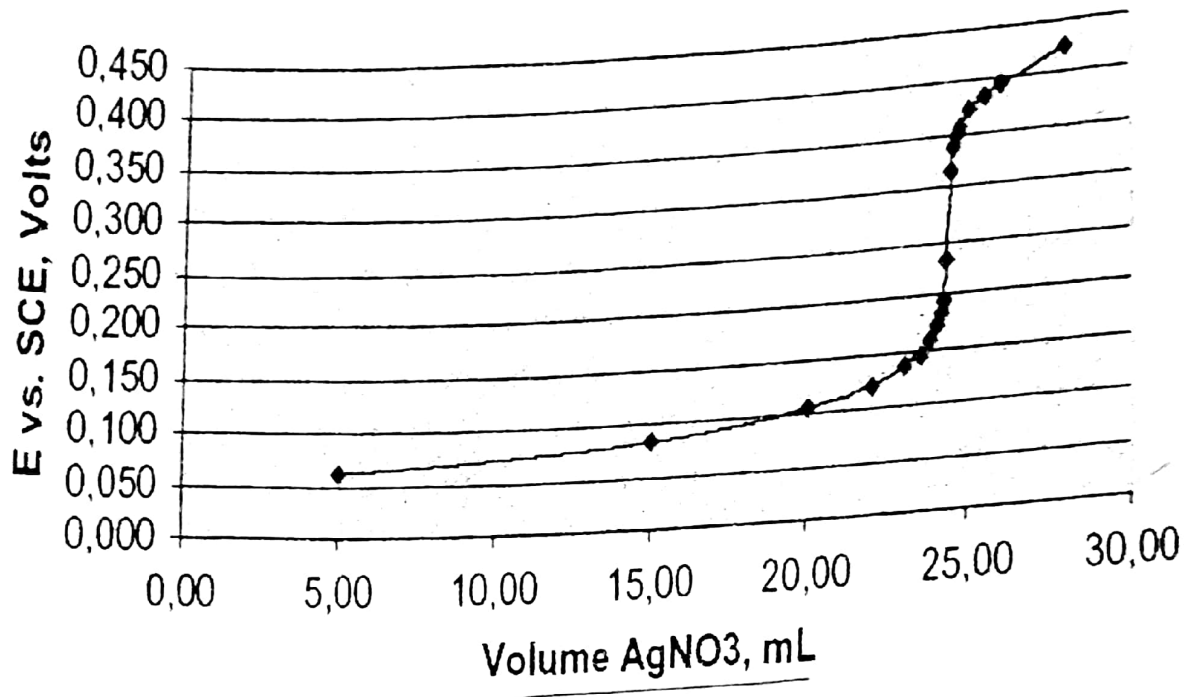
-Le potentiel d'oxydation de la solution E doit par conséquent se modifier.



-Si l'on reporte sur un graphique les valeurs des potentiels d'oxydation correspondant aux différents moments de titrage, on obtiendra des courbes de titrage analogues à celles qui peuvent être établies par la méthode de neutralisation.

$[]$ se modifie $\implies E$ modifier.

Redox titration



potentiels standards d'oxydo-réduction

faibles

les ou les plus fort

| Système ox/red | E° (volts) |
|--|------------|
| $\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$ | -3.02 |
| $\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$ | -2.92 |
| $\text{Rb}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Rb}$ | -2.92 |
| $\text{Cs}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cs}$ | -2.92 |
| $\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba}$ | -2.90 |
| $\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sr}$ | -2.89 |
| $\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$ | -2.87 |
| $\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$ | -2.71 |
| $\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$ | -2.38 |
| $\text{H}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}^-$ | -2.25 |
| $\text{Se}^{2+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Se}$ | -2.08 |
| $\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Be}$ | -1.85 |
| $\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$ | -1.66 |
| $\text{Ti}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ti}$ | -1.63 |
| $\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$ | -1.18 |
| $\text{V}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{V}$ | -1.18 |
| $\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$ | -0.87 |
| $\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$ | -0.86 |
| $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ | -0.76 |
| $\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$ | -0.74 |
| $\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{AsH}_3$ | -0.60 |
| $\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{SbH}_3$ | -0.51 |
| $2\text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons (\text{COOH})_2$ | -0.49 |
| $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$ | -0.44 |
| $\text{Cr}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ | -0.41 |
| $\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$ | -0.403 |
| $\text{Ti}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$ | -0.37 |
| $\text{Co}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}$ | -0.277 |
| $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | -0.276 |
| $\text{V}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$ | -0.255 |
| $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$ | -0.250 |
| $\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$ | -0.136 |
| $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$ | -0.126 |
| $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ | 0.000 |
| $(\text{H}_2 / \text{H}^+)$ | |

| Système ox/red | E° (volts) |
|---|------------|
| $\text{P} + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{PH}_3$ | +0.006 |
| $\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$ | +0.141 |
| $\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$ | +0.15 |
| $\text{SbO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$ | +0.152 |
| $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ | +0.153 |
| $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | +0.17 |
| $\text{HAsO}_2(\text{aq}) + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0.247 |
| $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ | +0.337 |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | +0.36 |
| $\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ | +0.521 |
| $\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ | +0.535 |
| $\text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$ | +0.564 |
| $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ | +0.77 |
| $\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$ | +0.789 |
| $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ | +0.799 |
| $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuI}$ | +0.86 |
| $2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ | +0.92 |
| $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0.96 |
| $\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$ | +1.065 |
| $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ | +1.195 |
| $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ | +1.229 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | +1.33 |
| $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ | +1.359 |
| $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1.455 |
| $\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$ | +1.50 |
| $\text{Mn}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$ | +1.51 |
| $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | +1.51 |
| $\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ | +1.61 |
| $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ | +1.77 |
| $\text{Co}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ | +1.82 |
| $\text{Ag}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$ | +1.98 |
| $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | +2.07 |
| $\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$ | +2.85 |
| $(\text{F}^- / \text{F}_2)$ | |

E° des alcalins, alcalinoterreux est très faibles / les halogènes et les éléments plus électro-négatifs ont des E° très forts