

1. Réactions d'oxydoréduction

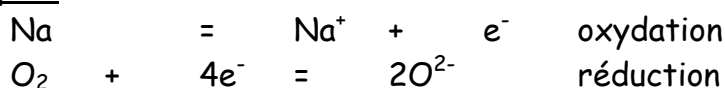
1.1 Rappels

- Une oxydation correspond à une perte d'électrons.
- Une réduction correspond à un gain d'électrons.
- Un oxydant capte des électrons et est réduit.
- Un réducteur cède des électrons et est oxydé.
- Une oxydoréduction est une réaction au cours de laquelle s'effectue un transfert d'électrons entre deux espèces chimiques.

Moyen mnémotechnique :

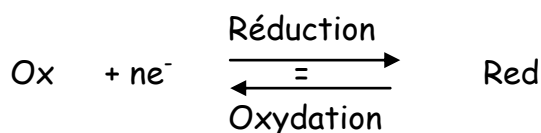
Le Réducteur Rend des électrons. L'Oxydant en Obtient.

Exemple :



1.2 Couple redox

Toute réaction d'oxydoréduction peut se décomposer en deux demi-équations électroniques du type :



On définit ainsi un couple redox noté Ox/Red

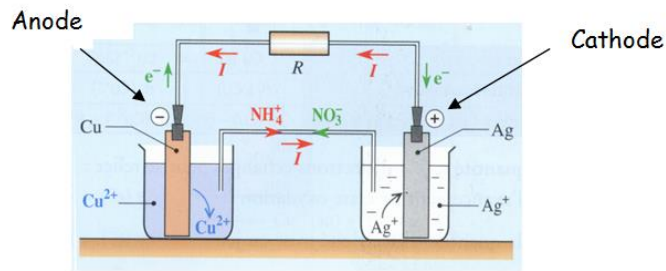
Exemple : Na⁺/Na, Fe²⁺/Fe, Cu²⁺/Cu

2. Les potentiels rédox

2.1 Les piles électrochimiques

- Une pile est un dispositif mettant en jeu un transfert spontané d'électrons d'un réducteur vers un oxydant.
- Les deux espèces chimiques ne sont pas mises en contact : le transfert d'électrons peut être utilisé dans un circuit extérieur.
- Une pile est constituée de deux demi-piles mettant en jeu des couples oxydant-réducteurs différents et reliés électriquement par un pont salin.
- Une pile est notée : Red₁ | Ox₁ || Ox₂ | Red₂
- Par convention, le pôle - de la pile est placé à gauche et le pôle + est placé à droite.

Exemple :



A la borne négative : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ oxydation (anode)

A la borne positive : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ réduction (cathode)

Notation : $\ominus \text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag} \oplus$

Remarque : On constate que l'oxydant correspond à la borne positive et le réducteur à la borne négative.

2.2 Définition du potentiel standard

Pour une pile quelconque, la force électromotrice (fém) E s'exprime directement comme la différence entre deux potentiels d'électrodes :

$$E = E_{\oplus} - E_{\ominus} = E_{(\text{ox1}/\text{red1})} - E_{(\text{ox2}/\text{red2})}$$

On définit alors le potentiel normal ou standard d'électrode. Le potentiel standard est noté $E^{\circ}_{(\text{ox}/\text{red})}$. Il s'agit de celui que l'on mesure dans les conditions suivantes :

- concentrations des espèces chimiques égales à 1 mol.L^{-1}
- pression des espèces gazeuses égale à $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- température de 25°C

2.3 Détermination d'un potentiel redox

Il est donc nécessaire de choisir une demi-pile de référence. Par convention, on choisit le potentiel redox normal de l'électrode à hydrogène égal à zéro quelle que soit la température.

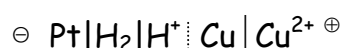
$$E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^{\circ}_{\text{SH}} = 0,00 \text{ V}$$

Cette électrode de référence est constituée d'une électrode de platine plongeant dans une solution tel que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et soumise à un courant gazeux de dihydrogène caractérisé par $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$.

Pour mesurer un potentiel redox, il faut réaliser une pile dont l'une des électrodes est l'électrode standard à hydrogène dite E_{SH} . On a alors :

$$E = E_{(\text{ox}/\text{red})} - E_{\text{SH}} = E_{(\text{ox}/\text{red})} - 0 = E_{(\text{ox}/\text{red})}$$

Exemple : Pour mesurer le potentiel standard redox du couple Cu^{2+}/Cu , on réalise la pile suivante :

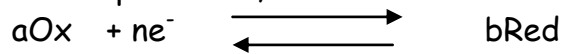


$$E = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V à } 25^{\circ}\text{C}$$

3. La relation de Nernst

3.1 Expression de la relation de Nernst

Pour tout couple redox, on a :



L'expression du potentiel d'électrode $E_{(\text{ox/red})}$ à 25°C est donnée par la relation de Nernst :

$$E_{(\text{Ox/Red})} = E_{(\text{Ox/Red})}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

Soit en remplaçant par les valeurs de R, T et F ($R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, $F = 96500 \text{ C}$ et $\ln = 2,3\log$), la relation de Nernst devient :

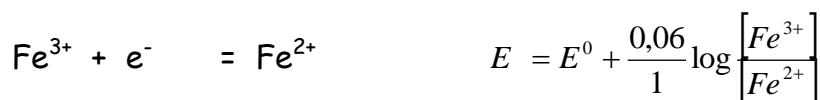
$$E_{(\text{Ox/Red})} = E_{(\text{Ox/Red})}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

3.2 Applications diverses

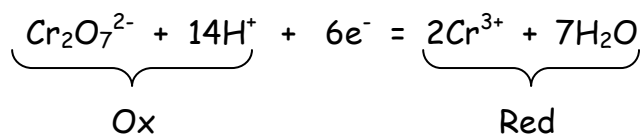
3.2.1 Couple ion métallique/métal



3.2.2 Couple dont les deux constituants sont en solution

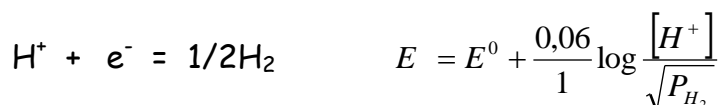


3.2.3 Couple faisant intervenir les ions du solvant



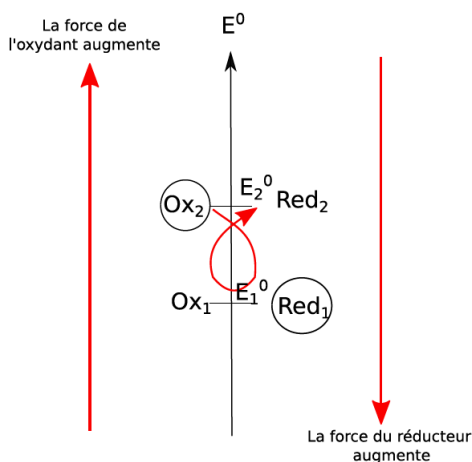
$$E = E^0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

3.2.4 Couple faisant intervenir une espèce gazeuse



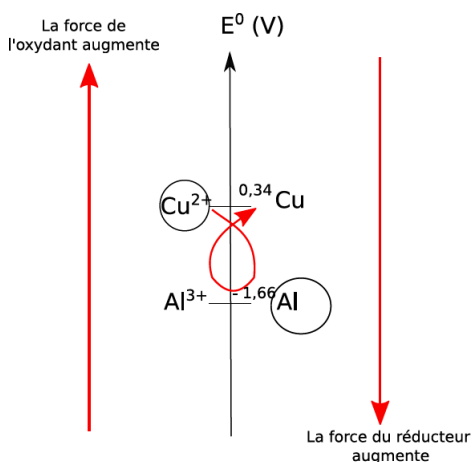
4. Réaction spontanée dans les conditions standard et non standard

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). On applique « la règle du gamma ». On considère les deux couples d'oxydoréduction suivants : Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 avec $E^0_{(ox_2/red_2)} > E^0_{(ox_1/red_1)}$

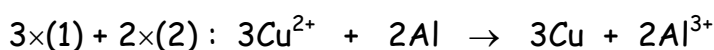
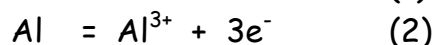
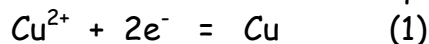


On a la réaction : $Ox_2 + Red_1 \rightarrow Ox_1 + Red_2$

Exemple : Couples redox : Cu^{2+} / Cu ($E^0 = 0,34 \text{ V}$) et Al^{3+} / Al ($E^0 = -1,66 \text{ V}$)



D'après la règle du « gamma », les ions cuivre Cu^{2+} réagissent avec l'aluminium Al . Ce sont les réactifs. On écrit les demi-équations d'oxydoréduction de façon à ce que Al et Cu^{2+} soient les réactifs. On a donc les demi-équations suivantes :

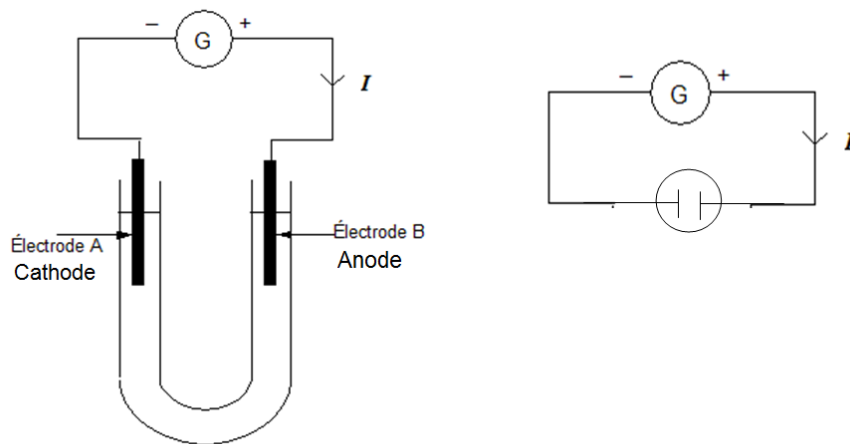


Remarque : Pour écrire la réaction spontanée dans les conditions non standard, on raisonne avec les potentiels d'oxydoréductions réels (calculés à l'aide de la relation de Nernst), dans les conditions de l'expérience. Et on applique de la même manière la « règle du gamma ».

5. Réactions forcées

5.1 Exemple de l'électrolyse

- Une électrolyse est une réaction d'oxydoréduction « forcée ». Elle ne peut se produire que grâce à l'apport d'énergie par le générateur.
- L'électrolyseur transforme l'énergie électrique fournie par le générateur en énergie chimique.
- A l'aide d'un générateur, on impose une différence de potentiel entre deux électrodes plongeant dans un électrolyte.
- L'électrode reliée à la borne - du générateur est la cathode. Il s'y produit une réduction.
- L'électrode reliée à la borne + du générateur est l'anode. Il s'y produit une oxydation.



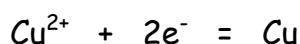
5.2 Loi de Faraday

Cette loi relie la masse de produit formée à une électrode avec la charge passée :

$$m = \frac{M \times Q}{n \times F} = \frac{M \times I \times t}{n \times F}$$

Cathode où m = masse de produit formée à l'électrode (g)
 M = masse moléculaire molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 n = nombre d'électron par mole de produit formé
 F = constante de faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 I = intensité (A)
 t = durée (s)

Exemple: Un courant de 0,10 A passe à travers une solution de $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ pendant 10 min. Calculer la masse de cuivre déposée à la cathode. $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$



$$m = \frac{M \times I \times t}{n \times F} = \frac{63,5 \times 0,10 \times 600}{2 \times 96500} = 0,020 \text{ g}$$

6. Influence de différents facteurs sur le potentiel d'oxydo-réduction

6.1 Influence de la précipitation

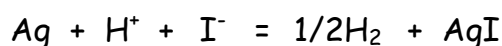
L'addition d'un composé qui provoque la précipitation d'un oxydant entraîne une diminution de la concentration de cet oxydant [ox] donc, d'après la relation de Nernst, $E_{ox/red}$ diminue. Le pouvoir oxydant de l'oxydant diminue et le pouvoir réducteur du réducteur augmente.

L'addition d'un composé qui provoque la précipitation d'un réducteur entraîne une diminution de la concentration de ce réducteur [red] donc, d'après la relation de Nernst, $E_{ox/red}$ augmente. Le pouvoir oxydant de l'oxydant augmente et le pouvoir réducteur du réducteur diminue.

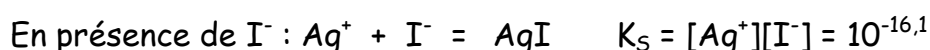
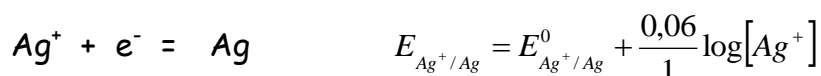
Exemple : L'argent Ag n'est pas attaqué par les ions H^+ . Cela se justifie par les données suivantes :



Par contre, en milieu iodure, l'argent est attaqué ; on observe un dégagement de dihydrogène et la formation d'un précipité du sel peu soluble AgI



Interprétons ce phénomène en considérant la modification du pouvoir redox du couple Ag^+/Ag .



On exprime alors le potentiel du couple $E_{Ag^+/Ag}$ sous la forme :

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{0,06}{1} \log[Ag^+] = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Ag^+][I^-]}{[I^-]}$$
$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{K_S}{[I^-]} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log K_S + 0,06 \log \frac{1}{[I^-]}$$

On définit un nouveau potentiel standard redox pour ce couple :

$$E_{Ag^+/Ag}^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log K_S = 0,80 - 0,06 \times 16,1 = -0,166 \text{ V}$$

Ce nouveau potentiel standard redox traduit que l'argent est plus réducteur en milieu iodure. C'est un oxydant moins fort.

6.2 Influence de la formation d'un complexe

De la même manière que précédemment, l'addition d'un composé qui provoque la complexation d'un oxydant entraîne une diminution de la concentration de cet oxydant [ox] donc, d'après la relation de Nernst, $E_{ox/red}$ diminue. Le pouvoir oxydant de l'oxydant diminue et le pouvoir réducteur du réducteur augmente.

L'addition d'un composé qui provoque la complexation d'un réducteur entraîne une diminution de la concentration de ce réducteur [red] donc, d'après la relation de Nernst, $E_{\text{ox/red}}$ augmente. Le pouvoir oxydant de l'oxydant augmente et le pouvoir réducteur du réducteur diminue.

Exemple : Soit le couple redox Cu^+/Cu $E^\circ = 0,52 \text{ V}$



En présence de NH_3 , on observe la formation d'un complexe :



On exprime alors le potentiel du couple $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}$ sous la forme :

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,06}{1} \log[\text{Cu}^+] = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Cu}^+][\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_3]^2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{K_D [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ + 0,06 \log K_D + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2}$$

On définit un nouveau potentiel standard redox pour ce couple :

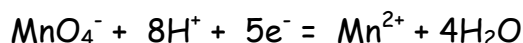
$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\prime 0} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ + 0,06 \log K_D = 0,52 - 0,06 \times 10,9 = -0,134 \text{ V}$$

Ce nouveau potentiel standard redox montre que le potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu est plus faible en présence de NH_3 .

6.3 Influence du pH

Le pH influe sur les propriétés oxydantes ou réductrices de l'eau donc, de H^+ et OH^- .

Exemple : Soit le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ $E^\circ = 1,52 \text{ V}$



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + 8 \times \frac{0,06}{5} \log[\text{H}^+] + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - 8 \times \frac{0,06}{5} \text{pH} + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - 0,96 \text{pH} + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

On définit un nouveau potentiel standard redox pour ce couple :

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\prime 0} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - 0,096 \text{pH}$$

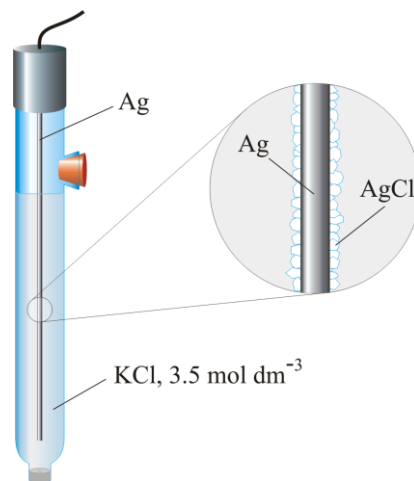
Quand le pH augmente, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\prime 0}$ diminue. Le pouvoir oxydant de MnO_4^- diminue quand le pH augmente.

7. Potentiométrie: description des divers types d'électrodes

7.1 Les électrodes de référence

a) Electrode Ag / AgCl

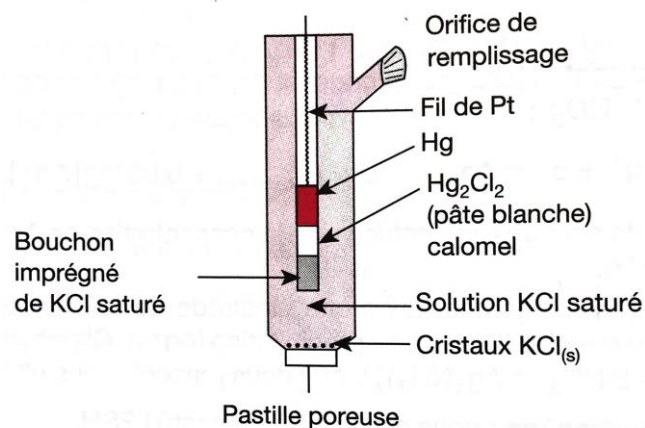
Il s'agit d'une électrode métallique (Ag) en contact avec un sel peu soluble de ce métal (AgCl) et d'un sel à anion commun (K^+ ; Cl^-)



Le milieu de cette électrode est saturé en chlorure de potassium KCl de façon à maintenir la concentration en ion chlorure constante. Le potentiel de cette électrode est donc constant. Cette électrode sert de référence.

b) Electrode au calomel saturé (ECS)

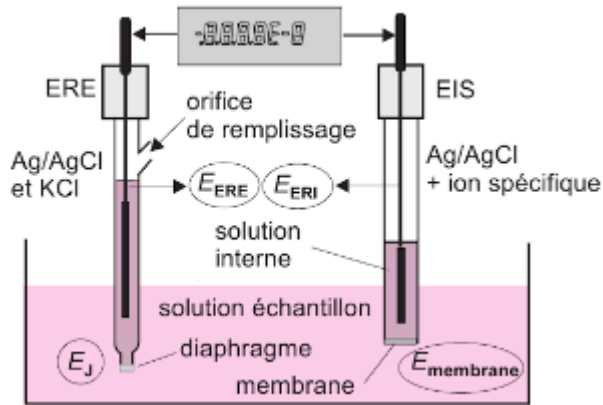
L'électrode au calomel Hg_2Cl_2 est constituée d'un fil de platine au contact de mercure liquide, de calomel plongeant dans une solution de chlorure d'argent KCl saturé.



C'est aussi une électrode de référence. Le potentiel de cette électrode est constant et cela permet d'en déduire le potentiel redox d'une autre électrode étudiée en mesurant la différence de potentiel entre les deux électrodes.

7.2 Les électrodes ioniques spécifiques

L'électrode ionique spécifique EIS comporte une électrode de référence interne (ERI) baignant dans une solution contenant l'ion à analyser et servant de référence. Cette électrode est séparée de la solution échantillon par une paroi appelée membrane perméable au seul ion à analyser.



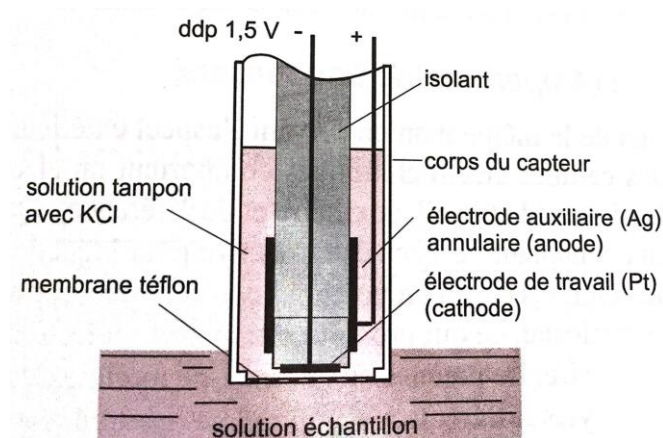
- ERE électrode de référence extérieure
- EIS électrode ionique sélective
- E_J potentiel de diffusion
- E_{ERE} potentiel de l'électrode de référence extérieure
- E_{ERI} potentiel de l'électrode de référence interne visà vis du tampon intérieur
- $E_{mem.}$ potentiel global de la membrane

Il existe une vingtaine d'électrodes ioniques spécifiques d'usage courant (Na^+ , H^+ , K^+ , Cl^- ...).

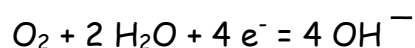
Remarque : L'électrode de pH encore appelée électrode de verre est une électrode ionique spécifiques aux ions H^+ . Le verre désigne la membrane qui assure le contact avec la solution. Il s'agit d'une mince paroi d'un verre spécial à forte teneur en sodium.

7.3 L'électrode de Clark

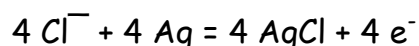
L'électrode à oxygène (électrode de Clark) est formée d'une cathode de platine et d'une anode d'argent entre lesquelles on maintient une différence de potentiel de 0,7 V.



Sous l'influence de cette tension (potentiel redox), l'oxygène dissous dans la solution de KCl est ionisé en hydroxyde au contact de la cathode suivant la réaction :



Au contact de l'anode a lieu une autre réaction :



Il en résulte un courant très faible, proportionnel à la concentration en dioxygène du milieu dans lequel baigne l'électrode. C'est ce courant qui est amplifié et mesuré.

8. Les dosages potentiométriques

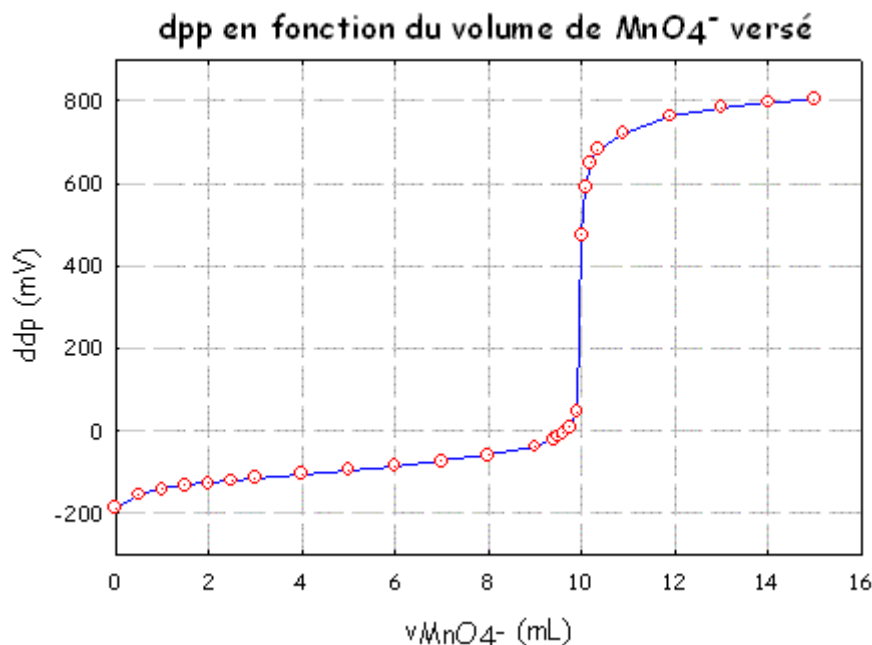
Les titrages redox utilisent une réaction redox quasi-totale (fort écart des E^0). Ils peuvent réalisés par potentiométrie. On mesure la différence de potentiel entre une électrode de platine (indiatrice du couple redox) et une électrode au calomel saturé (électrode de référence), plongeant dans la solution. Le voltmètre affiche :

$$e = E_{\text{ox/Red}} - E_{\text{ECS}}$$

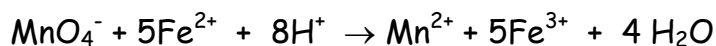
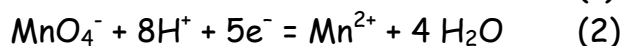
Tracer e en fonction du volume V du réactif titrant ajouté revient, à un décalage près d'origine, à tracer $E_{\text{ox/Red}} = f(V)$, noté E

Les courbes de titrage sont analogues à celles d'un acide faible par une base forte.

Exemple : Dosage de 50 mL d'une solution ions ferreux Fe^{2+} par une solution de permanganate de potassium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



Couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^0 = 0,77 \text{ V}$) et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ($E^0 = 1,51 \text{ V}$)



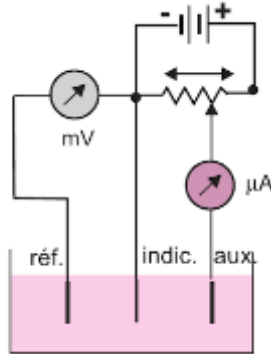
A l'équivalence :

$$n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5} \quad \text{donc} \quad C_{\text{MnO}_4^-} \times V_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} \times V_1}{5}$$

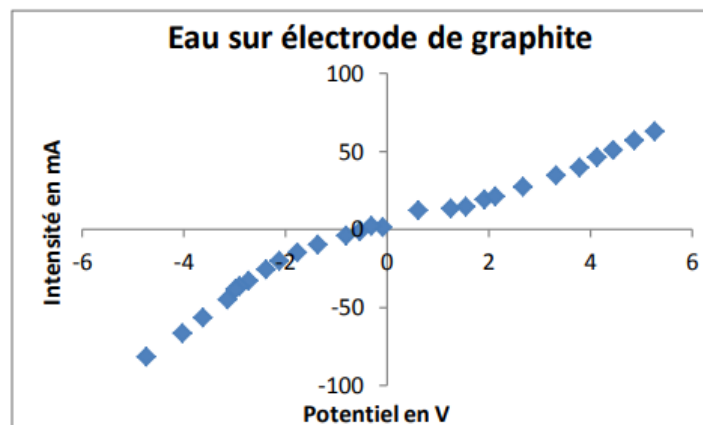
$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{5 \times C_{\text{MnO}_4^-} \times V_{\text{eq}}}{V_1} = \frac{5 \times 0,1 \times 10}{50} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

9. Ampérométrie

La méthode d'ampérométrie consiste à appliquer une différence de potentiel variable entre une électrode de référence et une électrode de travail au contact de laquelle va se produire la réaction mise en œuvre. Lorsque le potentiel de l'électrode de travail atteint une valeur telle qu'une espèce présente dans la solution est réduite ou oxydée, l'intensité qui passe dans le circuit entre les deux électrodes croît brusquement. Dans la pratique, afin qu'aucun courant ne transite par l'électrode de référence, on utilise une troisième électrode appelée électrode auxiliaire.



On fait varier la différence de potentiel et on mesure l'intensité circulant dans l'électrolyte. On obtient la courbe intensité-potential $I = f(E)$.



Deux couples oxydant/réducteur entrent ici en jeu. Ce sont les couples de l'eau. Le premier est H_2/H^+ et a pour potentiel standard $E^\circ(H_2/H^+) = -0,40V$ (à $pH=7$). A ce potentiel, l'intensité du courant est nulle. Ce n'est qu'après une courte diminution du potentiel que l'intensité devient négative (court palier). L'intensité négative décrit la réduction de l'eau en dihydrogène. On observe l'apparition de bulles sur l'électrode.

Le second couple est H_2O/O_2 de potentiel standard $E^\circ(H_2O/O_2) = 0,82V$ (à $pH=7$).

Exemple : Biocapteurs ampérométrique (analyse du taux de sucre dans le sang)

