

Oxydoréduction

L'oxydoréduction, qui s'inscrit dans la problématique du transfert de particules, met en jeu le **transfert d'électrons**. Ce transfert revêt une importance particulière puisqu'à chaque fois que démarre une voiture, que fonctionne une pile ou que se corrode une structure ce sont des réactions d'échange électronique qui interviennent. Au niveau biologique, la photosynthèse ou la respiration sont orchestrées par un transfert d'électrons ; au niveau industriel de nombreux composés (aluminium Al(s), dichlore Cl₂(g)) sont préparés par une réaction d'oxydoréduction. La classe de première S a vu l'introduction de la notion de couple oxydant-réducteur et l'écriture du bilan d'une réaction d'oxydoréduction, ainsi que la présentation du fonctionnement d'une pile. Dans ce chapitre, nous rappelons la définition d'un couple oxydant-réducteur et l'écriture d'une équation d'oxydoréduction. L'étude quantitative des phénomènes ayant lieu dans une pile requiert l'introduction d'une équation fondamentale : l'équation des potentiels de NERNST. L'utilisation de cette équation permet d'étudier les différents types d'**électrodes** envisageables, d'effectuer le calcul des **constantes d'équilibre** associées aux réactions d'oxydoréduction mais aussi d'évaluer l'influence des réactions de complexation ou de précipitation sur les propriétés oxydoréductrices. Enfin, le cas des **titrages potentiométriques** sera abordé, ainsi qu'une mise en œuvre expérimentale des notions.

1 Généralités sur l'oxydoréduction

1.1 Transfert électronique, vocabulaire

Couples oxydant-réducteur, exemple des couples de l'eau

Définition

Un oxydant (ou forme oxydée) est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons. Un réducteur (ou forme réduite) est une espèce susceptible de fournir un ou plusieurs électrons.

Ce transfert électronique est représenté de façon symbolique sous la forme d'une **demi-équation** de la forme :



(*Ox* désigne la forme oxydée tandis que *Red* désigne la forme réduite). Ainsi dans l'échange

électronique noté :



l'ion Cu^{2+} désigne l'**oxydant** (la forme oxydée) et le cuivre Cu(s) désigne le **réducteur** (ou la forme réduite).

Définition

Un couple oxydant-réducteur est un couple dont les membres sont liés par une relation d'échange électronique. Il est traditionnellement noté sous la forme *Ox/Red*.



Notons ici l'usage qui, dans l'écriture d'un couple oxydant-réducteur, place l'oxydant en premier. Il convient évidemment d'être capable de s'assurer qu'un énoncé respecte cet usage.

Ici, l'exemple fourni engageait le couple oxydant-réducteur $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$. L'échange existant dans :



met en jeu le couple $\text{H}^{+}/\text{H}_2(\text{g})$.

Définition

L'espèce oxydée *Ox* d'un couple oxydant-réducteur subit une réduction lors de la transformation :



tandis qu'une espèce réduite *Red* subit une oxydation lors du passage :



Ainsi lors de la réaction :



l'ion H^{+} subit une **réduction** tandis que le dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ subit une **oxydation** à l'occasion de la transformation :



Notons que l'eau H_2O intervient dans les deux couples oxydant-réducteur suivants.

- Couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})$ où elle joue le rôle de forme **oxydée**. La demi-équation associée s'écrit :



ou plus simplement :





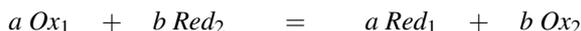
Notons que les couples $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ ne sont qu'un seul et même couple oxydant-réducteur.

- Couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ où elle joue le rôle de forme **réduite**. La demi-équation associée s'écrit :



Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction d'**échange électronique** entre le donneur d'un couple et l'accepteur d'un autre couple. Ce transfert électronique peut être décomposé en **deux demi-équations** ne faisant intervenir qu'un seul couple à chaque fois. Traditionnellement une réaction d'oxydoréduction prend la forme :



(engageant les couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2). Ainsi lorsqu'une lame de zinc est placée dans une solution contenant des ions Cu^{2+} (bleue), un dépôt de cuivre métallique apparaît sur la lame et un affaiblissement de la teinte bleue est observé. Cette observation est expliquée par la réaction d'oxydoréduction :



Cette réaction est décomposable en **deux demi-réactions** :



et :



Les électrons ne possèdent qu'une très faible durée de vie en solution aqueuse : le transfert de charge en solution est assuré par l'intermédiaire d'ions. Le processus d'échange électronique reste localisé à **l'interface métal/solution**.

Exemples à connaître

Quelques **oxydants** classiques sont fréquemment utilisés :

- ion permanganate MnO_4^- (intervenant dans le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$)
- ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$)
- peroxyde d'hydrogène (*eau oxygénée*) H_2O_2 (couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)
- dichlore $\text{Cl}_2(\text{g})$ (couple $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-$).
- ion hypochlorite ClO^- (couple ClO^-/Cl^-). L'ion hypochlorite est la base conjuguée de l'acide hypochloreux HClO , il est l'un des constituants de l'eau de JAVEL.

Quelques **réducteurs** fréquents :

- sodium métallique $\text{Na}(\text{s})$ (couple $\text{Na}^+/\text{Na}(\text{s})$, il s'agit d'un réducteur puissant)
- magnésium métallique $\text{Mg}(\text{s})$ (couple $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}(\text{s})$, il s'agit d'un réducteur puissant)
- ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

1.2 Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction

Une première méthode permettant d'équilibrer une réaction d'oxydoréduction consiste à écrire les deux demi-équations correspondant à chacun des deux couples engagés et à équilibrer préalablement chacune des demi-équations.

Étape 1 : comment équilibrer une demi-équation d'oxydoréduction.

La réaction est écrite sous la forme :



- Choisir α et β de façon à assurer la conservation de l'élément chimique commun aux espèces Ox et Red .
- Choisir le couple (p, q) pour assurer la conservation des éléments chimiques O et H.
- Équilibrer enfin les charges en utilisant des électrons (adapter la valeur de n).



Nous choisissons dans ce chapitre la notation H^+ (ou $H^+(aq)$) pour désigner le solvant protoné. Certains chimistes préfèrent la notation H_3O^+ qui leur semble plus proche de la réalité, mais qui désigne ici la même entité. De nombreuses recherches (tant théoriques qu'expérimentales) sont toujours menées pour accéder à la structure précise du solvant protoné (ni H^+ , ni H_3O^+ ne décrit la structure réelle).

Il conviendra le cas échéant de se plier aux exigences d'un énoncé et de savoir équilibrer les demi-équations en utilisant des ions H_3O^+ en lieu et place des ions H^+ : cela ajoute une étape, à partir de la demi-équation :



on ajoute p molécules d'eau à gauche et à droite pour obtenir :



Étape 2 : comment équilibrer une réaction d'oxydoréduction.

Une fois que les demi-équations engageant les deux couples oxydant-réducteur ont été équilibrées, il convient de multiplier le cas échéant chacune des demi-équations afin d'égaliser le nombre d'électrons échangés. Il reste alors à additionner les deux demi-équations et à annuler les espèces identiques (les électrons en particulier doivent disparaître).



Les multiplications de chacune des demi-équations permettant d'égaliser le nombre d'électrons échangés ne sont pas uniques. On privilégie la situation permettant d'écrire un bilan avec des coefficients stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

Étape 3 : vérification (tous les éléments chimiques sont-ils convenablement équilibrés ?)

Envisageons à titre d'exemple l'oxydation des ions fer(II) Fe^{2+} par les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$. Les couples engagés sont Fe^{3+}/Fe^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$. Les deux demi-équations équilibrées sont :



et :



La première demi-équation est multipliée par 6, les demi-équations sont additionnées pour fournir l'équation d'oxydoréduction :



Une telle écriture suppose que les couples oxydant-réducteur envisagés existent en milieu acide (la réaction est équilibrée avec des ions H^+). Dans le cas de couples évoluant en milieu basique, il est nécessaire d'équilibrer l'équation d'oxydoréduction en faisant intervenir des ions hydroxyde HO^- . Une méthode consiste à équilibrer fictivement la réaction en milieu acide puis à faire disparaître les ions H^+ en ajoutant autant d'ions HO^- que d'ions H^+ présents. Il faut évidemment ajouter autant d'ions HO^- aux réactifs et aux produits, les ions H^+ disparaissent en considérant que $\text{H}^+ + \text{HO}^-$ forment la molécule d'eau H_2O .

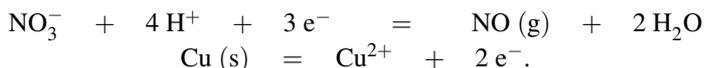
Exercice résolu

Oxydation du cuivre et les ions nitrate

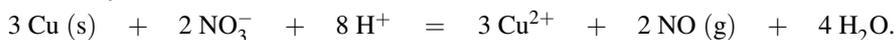
Équilibrer la réaction d'oxydoréduction engageant les couples $\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})$ en milieu acide et témoignant de l'oxydation du cuivre $\text{Cu}(\text{s})$ par les ions nitrate.

Réponse :

Écrivons les deux demi-équations d'oxydoréduction :



Il convient alors de multiplier la première demi-équation d'oxydoréduction par 2 et la deuxième demi-équation par 3. L'addition des demi-équations ainsi multipliées fournit la réaction d'oxydoréduction sous la forme :



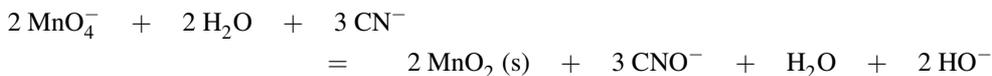
Il s'agit de la réaction observée lorsqu'on fait agir de l'acide nitrique sur du cuivre métallique.

Considérons le cas des ions cyanure CN^- oxydés par les ions permanganate MnO_4^- en milieu basique. Les couples engagés (en milieu basique) sont $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2(\text{s})$ et CNO^-/CN^- . Le but est d'équilibrer la réaction d'oxydoréduction. La réaction est tout d'abord équilibrée en milieu acide en utilisant la méthode décrite précédemment :



Afin d'équilibrer la réaction en milieu basique, deux ions HO^- sont ajoutés aux réactifs et aux produits ; deux ions H^+ associés à deux ions HO^- forment deux molécules d'eau H_2O .

L'équation s'écrit alors :



et après simplification (élimination d'eau pour les réactifs et les produits) il vient :



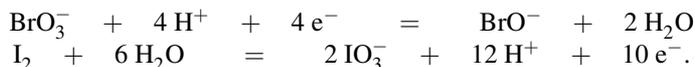
Exercice résolu

Oxydation du diiode par les ions bromate

Équilibrer la réaction d'oxydoréduction engageant les couples $\text{BrO}_3^-/\text{BrO}^-$ et IO_3^-/I_2 en milieu basique et témoignant de l'oxydation du diiode I_2 par les ions bromate BrO_3^- .

Réponse :

Les deux demi-équations sont écrites en milieu acide :



Il convient alors de multiplier la première demi-équation d'oxydoréduction par 5 et la deuxième demi-équation par 2. L'addition des demi-équations ainsi multipliées fournit, après simplification, une réaction écrite sous la forme :



Afin d'obtenir une réaction équilibrée en milieu basique, il suffit d'ajouter 4 ions hydroxyde HO^- dans chaque membre de l'équation-bilan et de procéder aux simplifications qui s'imposent, compte tenu du fait que la combinaison d'un ion H^+ et d'un ion HO^- conduit à une molécule d'eau H_2O . La réaction s'écrit enfin :



1.3 Nombres d'oxydation

Nombres d'oxydation

Le **nombre d'oxydation** caractérise l'état d'oxydation d'un élément chimique engagé dans un ion ou dans une molécule. Il s'agit de la **charge** que porterait un atome de cet élément si les électrons de chaque liaison étaient attribués à l'atome lié le plus électronégatif, en supposant évidemment connues la structure moléculaire ou ionique, ainsi que les électronégativités relatives. Une réaction d'oxydoréduction étant une réaction de transfert d'électrons, elle s'accompagne de la **variation du nombre d'oxydation** de plusieurs éléments chimiques.



Un nombre d'oxydation est traditionnellement écrit en chiffres romains.

Détermination pratique du nombre d'oxydation

- **Corps simples diatomiques** (exemple : H₂ ou O₂)

Les liaisons H–H et O=O doivent être rompues en attribuant un nombre égal d'électrons à chacun des atomes. Les atomes sont alors neutres : le nombre d'oxydation est dans chacun des cas égal à zéro. Ce résultat est généralisable à n'importe quel atome engagé dans un corps simple diatomique.

- **Ions simples**

Le nombre d'oxydation est égal à la charge algébrique de l'ion. Ainsi dans l'ion sodium Na⁺, le nombre d'oxydation (noté *n.o.*) du sodium est égal à +I. Dans l'ion fer Fe³⁺, le nombre d'oxydation du fer vaut +III. Dans l'ion chlorure Cl⁻, le nombre d'oxydation du chlore est -I.

- **Molécules et ions complexes**

La somme des nombres d'oxydation relatifs à chacun des atomes de l'édifice est égale à la charge globale de l'ion (et donc à zéro dans le cas d'une molécule).

Exemples

La molécule H–Cl est considérée comme l'association ionique H⁺Cl⁻ après rupture de la liaison (le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène). Ainsi :

$$n.o.(H) = +I \quad \text{et} \quad n.o.(Cl) = -I$$

dans la molécule HCl.

La molécule CO₂ est considérée comme l'association ionique O²⁻C⁴⁺O²⁻ (l'oxygène est plus électronégatif que le carbone). Ainsi :

$$n.o.(C) = +IV \quad \text{et} \quad n.o.(O) = -II$$

dans la molécule CO₂.

Dans la plupart des cas le nombre d'oxydation relatif à l'hydrogène est égal à +I. Il existe quelques exceptions qui peuvent être rationalisées à partir de l'électronégativité des éléments et à partir de la structure des édifices. Ainsi les ions hydrure (H⁻) témoignent de :

$$n.o.(H) = -I.$$

Dans le dihydrogène H₂ on observe :

$$n.o.(H) = 0.$$

Considérons l'ion tétrahydruroborate BH₄⁻. L'électronégativité de l'hydrogène est supérieure à l'électronégativité du bore, l'édifice est envisagé sous la forme B³⁺.4H⁻ qui permet d'affecter sans difficulté aux atomes d'hydrogène dans cette structure le nombre d'oxydation :

$$n.o.(H) = -I.$$

Dans la plupart des cas le nombre d'oxydation relatif à l'oxygène est égal à -II. Il existe là aussi des exceptions qui peuvent être rationalisées à partir de l'électronégativité des éléments et à partir de la structure des édifices. Ainsi dans le dioxygène O₂ :

$$n.o.(O) = 0$$

et dans les peroxydes $R-O-O-R$:

$$n.o.(O) = -I.$$

Nous pouvons illustrer ce dernier résultat par le cas du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (eau oxygénée). La structure du peroxyde est de type $H-O-O-H$, la molécule est considérée comme l'association $H^+O_2^-H^+$ (l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène). La structure symétrique pour les atomes d'oxygène dans l'ion O_2^{2-} a pour conséquence l'attribution d'un nombre d'oxydation égal à $-I$ pour chacun des atomes d'oxygène. Considérons désormais l'ion sulfate SO_4^{2-} de formule de LEWIS représentée à la figure 9.1.

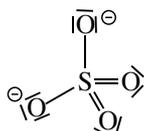


FIGURE 9.1 – Structure de LEWIS de l'ion sulfate SO_4^{2-}

La rupture des liaisons conduit au résultat suivant :

$$n.o.(S) = +VI \quad \text{et} \quad n.o.(O) = -II.$$

Notons que chacun des atomes d'oxygène possède le même nombre d'oxydation. Attention à ne pas répondre trop vite, les cas sont quelquefois plus compliqués. Ainsi au sein de l'ion thiosulfate de formule de LEWIS représentée à la figure 9.2, les deux atomes de soufre ne sont pas équivalents et ne possèdent pas le même nombre d'oxydation.

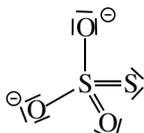


FIGURE 9.2 – Structure de LEWIS de l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$

Dans l'ion thiosulfate :

$$n.o.(O) = -II,$$

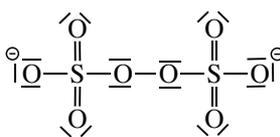
pour l'atome de soufre central :

$$n.o.(S) = +IV$$

et pour l'atome de soufre périphérique :

$$n.o.(S) = 0$$

Dans les édifices complexes, la connaissance de la structure est indispensable à la détermination correcte des nombres d'oxydation. Considérons l'exemple de l'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ dont la formule de LEWIS est représentée à la figure 9.3. L'électronégativité de l'oxygène est supérieure à l'électronégativité du soufre.

FIGURE 9.3 – Structure de LEWIS de l'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$

On observe 6 atomes d'oxygène de nombre d'oxydation : $n.o.(O) = -II$

et 2 atomes d'oxygène de nombre d'oxydation : $n.o.(O) = -I$.

Les deux atomes de soufre sont au nombre d'oxydation : $n.o.(S) = +VI$.

Définition

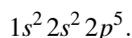
On appelle oxyde un édifice pour lequel l'oxygène est au nombre d'oxydation $-II$.

Ainsi CO et CO_2 désignent deux oxydes de carbone (le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone) et Na_2O désigne l'oxyde de sodium (ions Na^+ et O^{2-}).

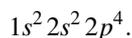
Nombres d'oxydation extrêmes et classification périodique

Les nombres d'oxydation envisageables pour un élément chimique sont toujours recherchés dans un intervalle fini de valeurs, intervalle dépendant de la nature de l'élément chimique étudié. Les valeurs extrêmes des nombres d'oxydation envisageables pour un élément chimique peuvent être déterminés à partir de la **position de l'élément chimique dans la classification périodique des éléments** (et donc à partir de l'écriture de la configuration électronique de l'atome correspondant à l'élément chimique étudié, dans son état fondamental).

Ainsi, un élément chimique appartenant à la ligne numéro n de la classification périodique pourra être présent sous une forme **oxydée** correspondant, au maximum, à la **perte de l'intégralité des électrons de valence** de l'atome. Ce même élément chimique pourra être présent sous une forme **réduite** correspondant, au maximum, à la **saturation de la couche de valence de l'atome**. Parmi les différentes possibilités offertes (oxydation ou réduction de l'atome), certaines sont évidemment privilégiées, et toutes ne sont pas observées, comme ceci est mis en évidence dans les exemples suivants. Considérons l'atome de fluor F ($Z = 9$), la configuration de l'atome à l'état fondamental s'écrit :

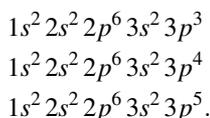


Le fluor n'est rencontré en pratique qu'au nombre d'oxydation 0 (dans le difluor F_2) ou $-I$ (dans les ions fluorure F^-). On ne connaît pas de nombre d'oxydation positif du fluor, même si *a priori* nous aurions pu envisager le départ des électrons de valence. Considérons l'atome d'oxygène O ($Z = 8$), la configuration de l'atome à l'état fondamental s'écrit :



L'oxygène est rencontré la plupart du temps au nombre d'oxydation $-II$ (ions oxyde) ou au nombre d'oxydation 0 (dioxygène). Le seul cas de nombre d'oxydation positif de l'oxygène

se limite à la molécule OF_2 , pour laquelle l'oxygène est au nombre d'oxydation +II. Il existe des éléments chimiques pour lesquels les nombres d'oxydation extrêmes sont tous les deux observés : c'est le cas du phosphore ($Z = 15$), du soufre ($Z = 16$) et du chlore ($Z = 17$). Les configurations électroniques des atomes dans l'état fondamental s'écrivent respectivement :



Les nombres d'oxydation extrêmes du phosphore sont –III et +V. On rencontre le phosphore (–III) dans PH_3 et le phosphore (+V) dans PO_4^{3-} . Les nombres d'oxydation extrêmes du soufre sont –II et +VI. On rencontre le soufre (–II) dans H_2S et le soufre (+VI) dans SO_3 . Les nombres d'oxydation extrêmes du chlore sont –I et +VII. On rencontre le chlore (–I) dans Cl^- et le chlore (+VII) dans ClO_4^- .

Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'**oxydation** s'accompagne de l'**augmentation** du nombre d'oxydation d'un atome, tandis qu'une **réduction** s'accompagne de la **diminution** du nombre d'oxydation d'un atome. La variation du nombre d'oxydation constatée est égale au nombre d'électrons échangés. Une méthode utilisant les nombres d'oxydation permet d'équilibrer les demi-équations d'oxydoréduction (puis les réactions d'oxydoréduction).

Étape 1 : comment équilibrer une demi-équation d'oxydoréduction.

- Écrire réactifs et produits, identifier le couple oxydant-réducteur *Ox/Red* engagé dans la demi-équation et adapter les coefficients stœchiométriques α et β relatifs aux espèces *Ox* et *Red* de façon à assurer la conservation de l'élément commun à l'oxydant et au réducteur (hors O et H).
- Déterminer les nombres d'oxydation relatifs aux atomes subissant une oxydation ou subissant une réduction.
- Calculer la variation du nombre d'oxydation (correspondant au nombre d'électrons échangés), et équilibrer le nombre d'électrons échangés.
- Équilibrer les charges avec des ions H^+ puis les atomes d'oxygène avec des molécules d'eau H_2O .

Étape 2 : comment équilibrer une réaction d'oxydoréduction.

Une fois que les demi-équations engageant les deux couples oxydant-réducteur ont été équilibrées, il convient de multiplier le cas échéant chacune des demi-équations afin d'égaliser le nombre d'électrons échangés. Il reste alors à additionner les deux demi-équations et à annuler les espèces identiques (les électrons en particulier doivent disparaître).

Étape 3 : vérification (tous les éléments chimiques sont-ils convenablement équilibrés ?)

Considérons le cas où les ions fer(II) Fe^{2+} sont oxydés par les ions permanganate MnO_4^- . Les couples oxydant-réducteur engagés sont $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Le but est d'écrire la réaction d'oxydoréduction en utilisant les nombres d'oxydation. Les réactifs mettent en jeu le fer au nombre d'oxydation +II et le manganèse au nombre d'oxydation +VII. Les produits font intervenir le fer au nombre d'oxydation +III et le manganèse au nombre d'oxydation

+II. Le fer a subi une oxydation et le manganèse une réduction. Concernant le fer, la variation du nombre d'oxydation est égale à 1, la demi-équation s'équilibre très simplement par :



Pour le manganèse la variation du nombre d'oxydation vaut 5, il y a donc 5 électrons échangés par ion permanganate réduit. Il reste à équilibrer les charges (avec des ions H^+) et les atomes d'oxygène (avec des molécules d'eau H_2O) pour obtenir :



Il convient de multiplier par 5 la première demi-équation d'oxydoréduction pour obtenir l'équation d'oxydoréduction sous la forme :



Attention aux situations dans lesquelles oxydant et réducteur d'un couple oxydant-réducteur ne contiennent pas le même nombre d'atome subissant l'échange électronique. Dans le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ le nombre d'oxydation du chrome est égal à +VI dans l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (l'oxygène est au nombre d'oxydation -II) et est égal à +III dans l'ion Cr^{3+} . Comme la réduction d'un ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ fournit deux ions Cr^{3+} , le nombre d'électrons échangé pour cette réduction est alors égal à $2 \times (6 - 3) = 6$ électrons.

Exercice résolu

Nombres d'oxydation de dérivés de l'uranium

Déterminer le nombre d'oxydation de chacun des atomes dans : UO_2 , UO_3 , U_3O_8

Réponse :

Dans le cas du dioxyde d'uranium UO_2 ou du trioxyde d'uranium UO_3 , le nombre d'oxydation relatif à chacun des atomes d'oxygène vaut $n.o.(\text{O}) = -\text{II}$. En conséquence le nombre d'oxydation relatif à l'uranium vaut +IV dans le cas de UO_2 et +VI dans le cas de UO_3 . La réaction qui permettra la transformation du dioxyde d'uranium en trioxyde d'uranium est une réaction d'oxydoréduction (précisément une oxydation).

Dans le cas de l'oxyde U_3O_8 , nous obtenons un nombre d'oxydation de l'uranium fractionnaire, égal à $16/3$. Ceci signifie que les différents atomes d'uranium ne sont pas au même nombre d'oxydation ($16/3$ est un nombre d'oxydation moyen). Il s'agit d'un oxyde dit à **valence mixte**. Dans les oxydes courants comme UO_2 ou UO_3 , l'uranium est au nombre d'oxydation +IV ou +VI. On peut raisonnablement penser qu'il en est de même dans U_3O_8 qui contient deux atomes d'uranium de nombre d'oxydation +VI et un atome d'uranium de nombre d'oxydation +IV.

Exercice résolu

Nombres d'oxydation de dérivés oxydés du chlore

Déterminer le nombre d'oxydation de chacun des atomes dans les édifices suivants : HClO_4 , ClO_4^- , ClO_3^- .

Réponse :

Dans le cas de l'acide perchlorique HClO_4 , des ions perchlorate ClO_4^- et des ions chlorate ClO_3^- , le nombre d'oxydation relatif à chacun des atomes d'oxygène vaut $n.o.(\text{O}) = -\text{II}$. Le nombre d'oxydation de l'atome d'hydrogène dans l'acide perchlorique vaut $n.o.(\text{H}) = +\text{I}$. En conséquence, le nombre d'oxydation relatif au chlore vaut $+\text{V}$ dans le cas des ions ClO_3^- et $+\text{VII}$ dans le cas des ions ClO_4^- ou de l'acide HClO_4 . Ainsi la réaction qui permet le passage de l'acide perchlorique aux ions perchlorate n'est pas une réaction d'oxydoréduction (c'est une réaction acido-basique) tandis que la réaction permettant de transformer des ions chlorate en ions perchlorate est une réaction d'oxydoréduction (précisément une oxydation).

1.4 Vocabulaire

Certaines espèces intervenant dans des réactions d'oxydoréduction particulières portent des noms à connaître.

Définition

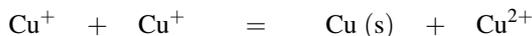
Une espèce se comportant comme un donneur d'électrons dans un couple et comme accepteur d'électrons dans un autre couple est qualifié d'**ampholyte oxydoréducteur**.

Ainsi l'ion fer(II) Fe^{2+} est un ampholyte oxydoréducteur, il intervient dans deux couples d'oxydoréduction : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{s})$.

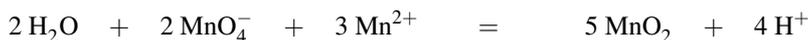
Définition

Une réaction de **dismutation** voit le nombre d'oxydation d'un même élément augmenter et diminuer simultanément.

Ainsi la réaction :



est une réaction de **dismutation**. Le cuivre de nombre d'oxydation $+\text{I}$ est transformé en cuivre de nombre d'oxydation 0 et en cuivre de nombre d'oxydation $+\text{II}$. Notons que la réaction inverse transformant un élément chimique présent sous deux nombres d'oxydation différents en une espèce contenant l'élément chimique à un nombre d'oxydation intermédiaire est appelée **rétrodismutation** ou plus couramment **médiamutation**. Ainsi :



est une **médiamutation** : le manganèse de nombre d'oxydation +VII et +II est transformé en manganèse de nombre d'oxydation intermédiaire égal à +IV.

2 Étude des piles

2.1 Définitions, structure d'une pile

Pile et demi-pile

Une **pile** est un dispositif chimique susceptible de fournir de l'énergie électrique (circulation d'électrons) à un circuit extérieur. Elle est constituée de **deux demi-piles** contenant les deux membres d'un couple oxydant-réducteur. Dans de nombreuses situations il est nécessaire de séparer physiquement les espèces chimiques des deux demi-piles. Chaque demi-pile constitue alors une **cellule distincte** dont la communication est assurée par une **circulation d'ions** (pont ionique ou pont salin entre les deux demi-piles).

Électrodes, schématisation d'une pile

Une **électrode** est un système constitué de deux phases conductrices en contact pouvant être le siège d'un transfert de charge (d'une phase vers l'autre). La séparation entre ces deux phases (qui correspond physiquement à une surface dans l'espace) est notée par un trait /. Ces deux phases diffèrent par la nature des porteurs de charge : dans une phase la conduction est assurée en général par les électrons (c'est très souvent un métal, ce peut aussi être du graphite qui est un conducteur électronique), dans l'autre phase la conduction est assurée par des ions ; il s'agit donc d'un électrolyte. C'est essentiellement le conducteur électronique qui est en contact avec l'extérieur (il constitue alors une des bornes de la pile).

Définition

Lorsque la réaction de transfert d'électron à l'interface entre les deux conducteurs correspond à une réduction, l'électrode est qualifiée de **cathode**. Lorsque la réaction de transfert d'électron à l'interface entre les deux conducteurs correspond à une oxydation, l'électrode est qualifiée d'**anode**.

Une pile est la réunion de **deux électrodes** (ou **demi-piles**). Pour assurer la séparation parfois nécessaire entre les deux demi-piles, tout en assurant le contact électrique, on utilise un **pont salin** dans lequel il existe des ions mais la nature du milieu (gel ou verre poreux) empêche le mélange par convection.



Le pont salin est représenté symboliquement par //.

Exemple de schématisation de pile

Soit une demi-pile constituée d'une électrode de platine trempant dans une solution contenant un mélange des ions fer(III) Fe^{3+} et fer(II) Fe^{2+} . Cette demi-pile est notée $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}///$. Considérons la pile DANIELL constituée d'une demi-pile (électrode de zinc trempant dans

une solution d'ions zinc(II) Zn^{2+}) reliée à une deuxième demi-pile (électrode de cuivre trempant dans une solution d'ions cuivre(II) Cu^{2+}). Cette pile est notée conventionnellement :



Le zinc et le cuivre, métalliques, jouent le rôle de **bornes** de la pile. Par convention, la différence de potentiel électrique aux bornes d'une pile bénéficiant de la notation précédente est égale, en grandeur et en signe au potentiel électrique de la borne métallique conductrice de droite moins celui de la borne conductrice de gauche. La **force électromotrice** (*f.e.m.*) est la valeur limite de cette différence de potentiel électrique pour un courant nul à travers la cellule. On parle aussi de **tension à vide**.



Cette situation est celle observée lorsque la pile est connectée à un voltmètre dont la résistance interne est par construction très élevée.

2.2 Étude de la pile DANIELL

Observation expérimentale

Nous avons vu que la pile DANIELL est constituée de deux demi-piles engageant les couples $Zn^{2+}/Zn(s)$ et $Cu^{2+}/Cu(s)$. La représentation schématique de la pile est :



Le circuit extérieur est relié à un voltmètre (voir la représentation du dispositif figure 9.4).

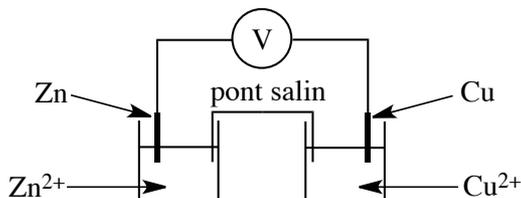


FIGURE 9.4 – Pile DANIELL

Le **pont salin** est constitué d'un gel (agar-agar) saturé par une solution ionique type nitrate de potassium $K^+NO_3^-$ ou chlorure de potassium K^+Cl^- .

Expérimentalement une différence de potentiel est observée entre les deux bornes de la pile, le cuivre constitue le pôle positif tandis que le zinc constitue le pôle négatif. Si les deux pôles de la pile sont désormais reliés à une résistance, l'électrode en zinc est attaquée alors que la solution (bleue) contenant les ions cuivre (II) Cu^{2+} se décolore. La différence de potentiel observée (*f.e.m.* ou tension à vide) dépend de la composition de la pile, c'est-à-dire de la concentration en ions Cu^{2+} et Zn^{2+} .

On observe à 298 K les résultats expérimentaux suivants :

$[\text{Zn}^{2+}] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$5,00\cdot 10^{-3}$	$5,00\cdot 10^{-2}$	$5,00\cdot 10^{-1}$	$5,00\cdot 10^{-1}$
$[\text{Cu}^{2+}] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$5,00\cdot 10^{-1}$	$5,00\cdot 10^{-1}$	$5,00\cdot 10^{-2}$	$5,00\cdot 10^{-3}$
<i>f.e.m.</i> / V	1,16	1,11	1,09	1,04

Les aspects quantitatifs seront développés plus loin.

Fonctionnement de la pile, interprétation

La réaction spontanée engageant le zinc $\text{Zn}(\text{s})$ et les ions cuivre(II) Cu^{2+} a été vue précédemment (lors du contact d'une lame de zinc avec une solution d'ions cuivre(II) Cu^{2+}) :



Dans ce cas, le système siège de la réaction chimique est susceptible d'échanger de l'énergie avec le milieu extérieur (essentiellement un transfert thermique au solvant). Dans la pile étudiée les couples oxydant-réducteur $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})$ et $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})$ sont **séparés** : il n'y a plus d'interface entre la lame de zinc et la solution contenant les ions Cu^{2+} . L'échange électronique a toujours lieu entre l'électrode de zinc et la solution d'ions cuivre (II) Cu^{2+} mais cet échange oblige une **circulation d'électrons** dans le circuit extérieur. De cette façon le flux d'énergie est **canalisé** : les électrons transportent une énergie exploitable sous forme électrique. Le fonctionnement de la pile est résumé sur la figure 9.5.

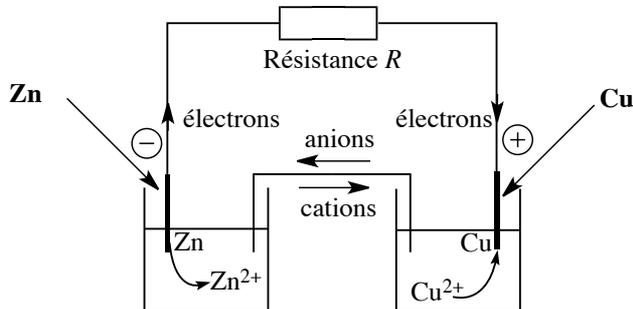


FIGURE 9.5 – Fonctionnement de la pile DANIELL

À l'interface zinc/solution a lieu l'oxydation :



les électrons sont libérés dans le circuit extérieur. Parvenant à l'électrode de cuivre, une réduction des ions cuivre(II) Cu^{2+} a lieu selon :



L'attaque de l'électrode de zinc et la décoloration de la solution bleue d'ions cuivre(II) Cu^{2+} sont ainsi expliquées. Notons le caractère indispensable du pont salin, qui maintient l'électroneutralité des deux demi-piles. Dans le pont salin les ions sont en mouvement, les

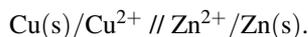
anions rejoignent la demi-pile contenant le couple oxydant-réducteur $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$ (et donc l'**anode**) tandis que les cations rejoignent la demi-pile contenant le couple oxydant-réducteur $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$ (et donc la **cathode**).



Dans l'écriture conventionnelle d'une pile, le pôle positif est traditionnellement placé à droite ; la pile DANIELL est schématisée :

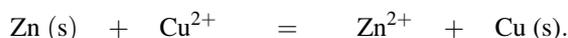


plutôt que :



La force électromotrice est alors positive.

La somme des équations ayant lieu à la cathode et à l'anode (ne faisant pas intervenir d'électron) constitue l'équation-bilan de fonctionnement de la pile, il s'agit de l'**équation de pile** (qui est une réaction spontanée, c'est-à-dire ayant lieu sans apport extérieur d'énergie). Dans le cas de la pile DANIELL, l'équation de pile s'écrit :



Une étude quantitative des phénomènes de pile nécessite une introduction précise de la notion de **potentiel d'électrode** et de **potentiel d'oxydoréduction**.

2.3 Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction

La différence de potentiel mesurée entre les bornes d'une pile dépend des réactions se déroulant à chaque électrode. Si on souhaite comparer le comportement de deux électrodes, il est nécessaire que l'une des deux électrodes soit, par convention, une électrode toujours identique qui servira à la constitution de la pile.

Potentiel (relatif) d'électrode

Par convention le **potentiel d'électrode** relatif à une électrode donnée correspond à la **force électromotrice** (*f.e.m.* ou tension à vide) de la pile dont le pôle de droite (dans la représentation conventionnelle de la pile) est constitué par l'**électrode considérée** et dont le pôle de gauche est constitué d'une **électrode standard à hydrogène**.

Une électrode standard à hydrogène fait intervenir le couple $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$. L'électrode est constituée de platine, au contact d'une solution contenant des ions H^+ ($a_{\text{H}^+} = 1$) et dans laquelle barbote du dihydrogène à la pression partielle $p_{\text{H}_2} = 1$ bar. Par convention, son potentiel est pris égal à 0,00 V **quelle que soit la température**.



Notons que le potentiel relatif d'électrode est une grandeur **algébrique**.

Potentiel d'oxydoréduction

Le **potentiel d'oxydoréduction** est une grandeur thermodynamique associée à un couple oxydant-réducteur. Il correspond au **potentiel d'équilibre** d'une électrode au contact d'un couple oxydant-réducteur donné. Il s'agit d'une grandeur calculable d'après des données thermodynamiques relatives aux réactions d'oxydoréduction mettant en jeu le couple considéré. En absence de particularités cinétiques liées à l'échange d'électrons à la surface des électrodes, le potentiel d'oxydoréduction sera confondu avec le potentiel relatif d'électrode.

Équation de NERNST

L'équation des potentiels de NERNST fournit une expression du **potentiel d'oxydoréduction**. Elle est ici admise mais elle peut être démontrée en utilisant les outils de la thermodynamique des espèces chargées. Envisageons une électrode au contact du couple Ox_1/Red_1 dont la demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :



le **potentiel d'oxydoréduction** prend la forme :

$$E_{Ox_1/Red_1} = E_{Ox_1/Red_1}^\circ(T) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{Ox_1}^\alpha}{a_{Red_1}^\beta} \right)$$

- R désigne la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- T est la température en kelvin (K) ;
- \mathcal{F} est la constante de FARADAY (charge par mole d'électrons) : $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- les grandeurs a_{Ox_1} et a_{Red_1} désignent les activités des formes oxydée et réduite du couple ;
- E° est le **potentiel standard** (en V) relatif au couple considéré. À une température donnée il s'agit d'une constante (fournie par des tables thermodynamiques) caractéristique du couple oxydant-réducteur considéré.

Remarquons le point suivant : un seul potentiel standard ne dépend pas de la température. Le couple H^+/H_2 possède par convention un potentiel standard nul pour toutes les températures. À $T = 25^\circ\text{C}$ (298 K) le calcul fournit :

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,059 \text{ V.}$$

L'équation de NERNST prend alors la forme sous laquelle elle est le plus usuellement rencontrée :

$$E_{Ox_1/Red_1} = E_{Ox_1/Red_1}^\circ(T) + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{a_{Ox_1}^\alpha}{a_{Red_1}^\beta} \right) \text{ (en volts V)}$$

ou encore :

$$E_{Ox_1/Red_1} \approx E_{Ox_1/Red_1}^\circ(T) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox_1}^\alpha}{a_{Red_1}^\beta} \right) \text{ (en volts V).}$$



L'équation de NERNST ne s'applique qu'à une électrode non parcourue par un courant (équilibre électrochimique). Dès qu'une pile débite, la différence de potentiel mesurée n'est pas rigoureusement prévisible par l'équation de NERNST.

Dans la suite, les activités des espèces en solutions sont confondues avec la concentration exprimée en mol·L⁻¹, les activités des gaz sont confondues avec les pressions partielles exprimées en bar et les activités des phases condensées pures sont prises égales à 1.

Exemples d'écriture, potentiel standard apparent

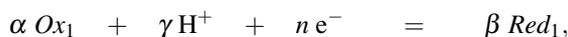
Envisageons une électrode d'argent au contact d'une solution contenant des ions argent(I) Ag⁺. Le potentiel pris par l'électrode d'argent est fourni par l'équation de NERNST. La demi-équation relative au couple Ag⁺/Ag(s) s'écrit :



le potentiel d'oxydoréduction s'écrit à 25 °C :

$$E = E_{Ag^+/Ag}^\circ + 0,06 \log ([Ag^+]).$$

En effet l'activité de l'argent solide est égale à 1 et l'activité des ions Ag⁺ est confondue numériquement avec la concentration exprimée en mol·L⁻¹ (nous omettons l'écriture de c° = 1 mol·L⁻¹). Lorsque la demi-équation d'oxydoréduction fait intervenir d'autres ions que ceux intervenant dans le couple oxydant-réducteur (notamment les ions H⁺ ou des anions type chlorure Cl⁻), l'activité correspondante intervient dans l'expression du potentiel d'oxydoréduction : on place avec l'oxydant (au numérateur du logarithme dans l'équation de NERNST) tous les réactifs figurant dans le même membre de la demi-équation d'oxydoréduction avec leur coefficient stœchiométrique comme exposant de l'activité. Ainsi pour une demi-équation écrite sous la forme :



le potentiel d'oxydoréduction relatif au couple Ox₁/Red₁ s'écrit :

$$E_{Ox_1/Red_1} = E_{Ox_1/Red_1}^\circ(T) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox_1}^\alpha a_{H^+}^\gamma}{a_{Red_1}^\beta} \right) / V$$

$$E_{Ox_1/Red_1} = E_{Ox_1/Red_1}^\circ(T) - \frac{0,06}{n} \gamma \text{pH} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox_1}^\alpha}{a_{Red_1}^\beta} \right)$$

La grandeur :

$$E_{Ox_1/Red_1}^\circ(T) - \frac{0,06}{n} \gamma \text{pH} / V$$

est une constante pour un pH donné, il s'agit alors du **potentiel standard apparent** relatif au couple Ox_1/Red_1 dans des conditions de pH fixées. Considérons maintenant la demi-équation d'oxydoréduction relative au couple $AgCl(s)/Ag(s)$ écrite sous la forme :



le potentiel d'oxydoréduction s'écrit :

$$E = E_{AgCl/Ag}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{1}{[Cl^-]} \right) / V$$

car les solides ont tous une activité égale à 1. Considérons désormais un troisième cas : celui d'une électrode de platine (métal inerte ne participant pas à un échange électronique) au contact du couple MnO_4^-/Mn^{2+} . La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :



Le potentiel d'oxydoréduction prend à 25 °C la forme :

$$\begin{aligned} E &= E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^\circ + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-] [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \right) \\ &= E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^\circ - \frac{0,06}{5} 8 \text{pH} + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \right). \end{aligned}$$

La grandeur :

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^\circ - \frac{0,06}{5} 8 \text{pH} / V$$

correspond au **potentiel standard apparent** du couple MnO_4^-/Mn^{2+} dans des conditions de pH fixées.



Notez l'impérieuse nécessité, pour appliquer une équation de NERNST à partir d'une demi-équation d'oxydoréduction, d'écrire une demi-équation équilibrée avec des ions H^+ (et jamais HO^- même si le milieu est basique). En effet les potentiels standard utilisés en pratique sont des potentiels standard dits « à pH = 0 », c'est-à-dire relatifs à des demi-équations équilibrées avec des ions H^+ .

2.4 Application à la pile DANIELL, capacité d'une pile

Envisageons une pile DANIELL engageant des solutions en ions zinc(II) Zn^{2+} et cuivre(II) Cu^{2+} . Lorsque la pile est reliée à un voltmètre d'impédance très grande (au moins égale à $1\text{ M}\Omega$ correspondant à une performance très couramment rencontrée), elle ne débite pas et l'intensité dans le circuit extérieur est quasi nulle. La différence de potentiel constatée est égale à la **force électromotrice (ou tension à vide)** de la pile. Il est possible de calculer le potentiel de chacune des électrodes (à $25\text{ }^\circ\text{C}$) en utilisant l'équation de NERNST. Ainsi :

$$E_1 = E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ + \frac{0,06}{2} \log ([Cu^{2+}]) / V \quad \text{et} \quad E_2 = E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ + \frac{0,06}{2} \log ([Zn^{2+}]) / V.$$

À $25\text{ }^\circ\text{C}$ les potentiels standard sont égaux à : $E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ = 0,34\text{ V}$ et $E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ = -0,76\text{ V}$. Nous calculons les potentiels de chacune des deux électrodes dans le cadre de l'expérience décrite précédemment dans des conditions précises de concentrations en ions Cu^{2+} et Zn^{2+} . Il est alors facile de vérifier les polarités de la pile : $E_1 > E_2$ et de calculer la force électromotrice (tension à vide) prévue à partir de l'équation de NERNST (*f.e.m.* dite théorique). Le pôle **positif** est constitué par la demi-pile contenant le cuivre tandis que le pôle **négatif** concerne la demi-pile faisant intervenir le zinc.

$[Zn^{2+}] / \text{mol.L}^{-1}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-1}$	$5,00 \cdot 10^{-1}$
$[Cu^{2+}] / \text{mol.L}^{-1}$	$5,00 \cdot 10^{-1}$	$5,00 \cdot 10^{-1}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$
E_1 / V	0,33	0,33	0,30	0,27
E_2 / V	-0,83	-0,80	-0,77	-0,77
<i>f.e.m.</i> théorique / V	1,16	1,13	1,07	1,04
<i>f.e.m.</i> expérimentale / V	1,16	1,11	1,09	1,04

On note un excellent accord entre le résultat de l'expérience et le calcul à partir de l'équation de NERNST. Imaginons désormais que la pile débite dans une résistance, et acceptons que la différence de potentiel hors équilibre électrochimique varie assez peu par rapport à celle à courant nul (*f.e.m.*), ce qui est la réalité expérimentale. Il y a alors effectivement existence d'un courant non nul et modification de la composition des demi-piles. On constate que la concentration $[Zn^{2+}]$ augmente dans la demi-pile de gauche tandis que la concentration $[Cu^{2+}]$ diminue dans la demi-pile de droite : le transfert électronique a lieu **dans le sens des potentiels croissants** (le sens conventionnel du courant est dirigé du pôle positif vers le pôle négatif). Lorsque la circulation d'électrons est arrêtée (conditions de courant nul), l'équation de NERNST s'applique et la différence de potentiel entre les deux électrodes est alors fournie par la relation :

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} \right) / V.$$

Plus la pile a débité de courant lorsque la mesure est effectuée, plus la différence de potentiel ΔE mesurée est faible. Lorsque la pile ne parvient plus à fournir de courant, $E_1 = E_2$

($\Delta E = 0$) : la pile a alors atteint son **état d'équilibre chimique**. Notons que l'état des concentrations dans chaque demi-pile au moment où la pile ne peut plus débiter de courant est identique à l'état obtenu si on mélange directement du zinc, du cuivre et des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} (en concentrations initiales identiques à celles rencontrées dans la pile) et que l'équilibre chimique est atteint. Comme indiqué précédemment, l'intérêt de la pile a été de canaliser le flux d'énergie transporté par les électrons engagés dans une réaction d'oxydoréduction spontanée.

Définition

La **capacité d'une pile** correspond à la quantité d'électricité (charge en coulomb) qui a circulé dans le circuit extérieur entre le début de fonctionnement de la pile et son équilibre chimique ($\Delta E = 0$).

Exercice résolu

Étude d'une pile de concentration

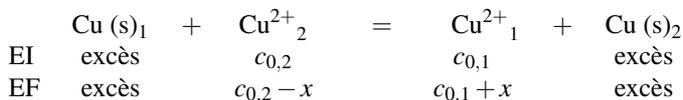
Envisageons la pile constituée de l'association de deux demi-piles utilisant le même couple oxydant-réducteur $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})$. La première demi-pile est constituée d'une électrode de cuivre trempant dans une solution de sulfate de cuivre(II) (volume $V = 50 \text{ mL}$, $c_{0,1} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). La deuxième demi-pile est constituée d'une électrode de cuivre trempant dans une solution de sulfate de cuivre(II) ($V = 50 \text{ mL}$, $c_{0,2} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), la pile est reliée aux bornes d'une résistance. Déterminer l'état de chacun des compartiments lorsque la pile cesse de fonctionner, puis calculer la quantité d'électricité qui a circulé dans le circuit extérieur entre le début et la fin de l'utilisation de la pile.

Réponse :

L'application de la relation de NERNST à chacune des électrodes montre que le pôle positif de la pile est constitué par l'électrode trempant dans la solution la plus concentrée. En effet le potentiel E est fourni à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ par :

$$E = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,06}{2} \log ([\text{Cu}^{2+}]) / V.$$

Au cours de l'utilisation de la pile, une oxydation a lieu dans le compartiment le moins concentré tandis qu'une réduction a lieu dans le compartiment le plus concentré. À l'équilibre (état final) chacune des deux électrodes prend un potentiel identique ($\Delta E = 0$), ce qui signifie que chaque compartiment affiche la même concentration en ions cuivre (II) Cu^{2+} . Le bilan de matière sur l'équation de pile (en concentrations car les deux demi-piles ont le même volume), en distinguant par des indices les éléments des demi-piles 1 et 2 :



Nous avons à l'équilibre $c_{0,2} - x = c_{0,1} + x$, soit : $x = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{finale}} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La capacité de la pile est estimée par : $Q = xV \times 2 \mathcal{F}$, avec \mathcal{F} la constante de FARADAY. Application numérique : $Q = 43 \text{ C}$.

3 Types d'électrodes

3.1 Électrodes de première espèce

Il s'agit de demi-piles constituées par une électrode métallique au contact de l'un de ses ions en solution ou bien d'électrodes à gaz engageant un gaz au contact d'un ion correspondant à une forme oxydée ou réduite du gaz.

Électrodes métalliques

Un **métal** est au contact de l'un de ses **ions** en solution. La pile DANIELL fait intervenir deux électrodes de première espèce de type métallique. Pour un métal M trempant dans une solution d'ions M^{n+} , le potentiel d'oxydoréduction prend à 25 °C la forme :

$$E = E_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log ([M^{n+}]) / V.$$

Ce type d'électrode est qualifié d'**électrode indicatrice**. En effet le potentiel E est directement relié à la concentration des ions M^{n+} en solution. Une mesure de potentiel permet d'estimer la concentration des ions. Une photo de l'électrode d'argent est donnée figure 9.6.



FIGURE 9.6 – Photo d'une électrode d'argent

Le potentiel d'un fil d'argent plongé dans une solution contenant des ions Ag^+ est directement lié à la concentration en ions Ag^+ par la relation (à 25 °C) :

$$E = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + 0,06 \log ([Ag^+]) / V.$$

Il ne faut pas croire que tout métal peut être utilisé directement pour effectuer une mesure de concentration de ses ions. Plusieurs causes possibles de non fonctionnement peuvent être recensées : citons l'oxydation préalable du métal qui crée en surface une couche isolante (cas de l'alumine Al_2O_3 sur l'aluminium Al) ou encore l'existence de réactions d'oxydoréduction avec le solvant ou avec des ions de la solution. Ainsi on ne peut pas utiliser une électrode de sodium Na(s) en solution aqueuse (réaction avec le solvant) ou une électrode de zinc Zn(s) en présence d'une solution contenant des ions Cu^{2+} : nous avons vu qu'une réaction a lieu selon l'équation :



Il n'est pas non plus possible d'utiliser une électrode au mercure afin d'évaluer la concentration en ions mercure(II) Hg^{2+} (ions mercurique). En effet, on observe une réaction notablement avancée entre le mercure et les ions mercure(II) Hg^{2+} , engendrant des ions mercure(I) Hg_2^{2+} (ions mercureux) :



L'analyse du système est alors beaucoup plus compliquée car les concentrations des ions dont on cherche à déterminer les concentrations ont été modifiées.

Électrodes à gaz

Un **gaz** barbote dans une solution contenant un **ion** correspondant à une forme oxydée ou réduite du gaz. Un conducteur métallique inerte (platine) joue le rôle d'électrode. Envisageons par exemple une électrode engageant le couple $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-$: le gaz dichlore barbote dans une solution d'ions chlorure (voir figure 9.7).

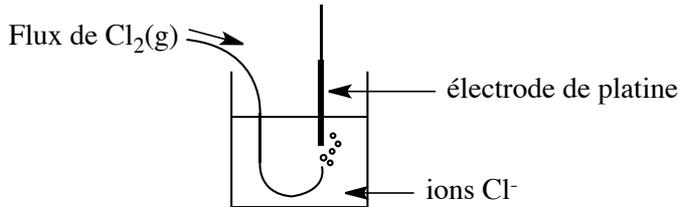


FIGURE 9.7 – Électrode à dichlore

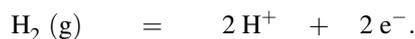
Le potentiel pris par l'électrode de platine est donné par l'équation de NERNST. La demi-équation engageant le couple oxydant-réducteur présent s'écrit :



et par conséquent le potentiel pris par l'électrode s'écrit :

$$E = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} \right) / \text{V}$$

(à 25 °C et en confondant numériquement activité d'un soluté et concentration en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'une part et activité d'un gaz et pression partielle en bar d'autre part). Envisageons désormais une électrode à hydrogène constituée d'une électrode de platine trempant dans une solution d'ions H^+ et dans laquelle barbote du dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ (voir figure 9.8 page 540). La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :



Avec les mêmes approximations que précédemment, le potentiel pris par l'électrode de platine s'exprime par :

$$E = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} \right) / \text{V}.$$

Si la pression p_{H_2} est maintenue à la valeur $p_{\text{H}_2} = 1$ bar et si $a_{\text{H}^+} = 1$, alors :

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

par convention. Il s'agit alors d'une **électrode standard à hydrogène** notée E.S.H. de potentiel nul. C'est par rapport à cette **électrode de référence** que sont exprimés tous les potentiels en oxydoréduction.

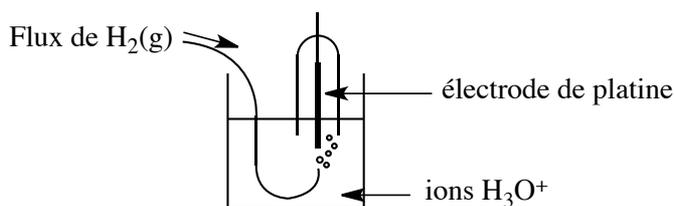


FIGURE 9.8 – Électrode à dihydrogène



Une électrode standard à hydrogène est une électrode **théorique** : une activité en ions H^+ égale à 1 suppose une forte concentration pour laquelle les relations fournies ne sont plus valables. La pile permettant de définir le potentiel relatif d'électrode n'est pas réalisable expérimentalement. On procède en fait en utilisant une électrode à hydrogène avec solution diluée en ions H^+ , et le résultat correspondant à une activité des ions H^+ égale à 1 est obtenu par extrapolation.

3.2 Électrodes de deuxième espèce

Une électrode de **deuxième espèce** est une demi-pile faisant intervenir la succession suivante : métal/composé peu soluble (précipité) contenant un cation du métal de l'électrode/solution contenant l'anion du précipité. Deux exemples importants sont fournis ci-dessous.

Électrode au calomel, électrode au calomel saturée (E.C.S.)

C'est une électrode qui a été très utilisée en oxydoréduction, mais dont l'usage tend à diminuer en raison de la toxicité du mercure. Elle fait intervenir le **calomel** (précipité de chlorure de mercure(I) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ ou chlorure mercureux). Une **électrode au calomel** est constituée d'une électrode de platine au contact de mercure liquide (métallique). Le mercure est au contact du calomel situé au-dessus d'une solution contenant des ions chlorure Cl^- (typiquement du chlorure de potassium K^+Cl^-). Lorsque la solution de chlorure de potassium est saturée (existence de particules de KCl solide), l'électrode est une **électrode au calomel saturée** (E.C.S.). La représentation de l'électrode est donnée figure 9.9 (à gauche), la photo de cette électrode figure 9.9 (à droite).

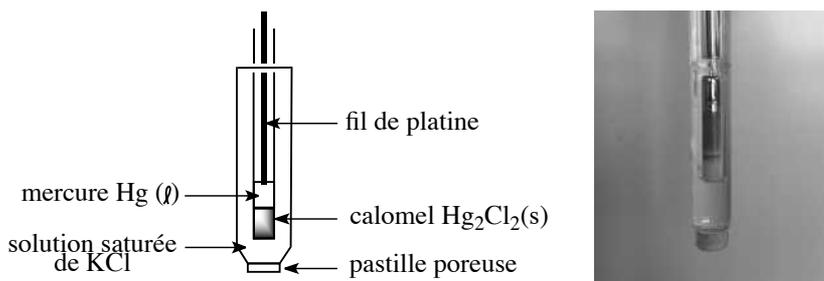
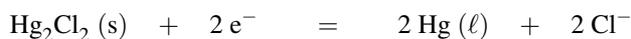


FIGURE 9.9 – Électrode au calomel saturée

Une différence de potentiel peut être mesurée entre une électrode et une électrode au calomel. Notons que la séparation entre les électrolytes (celui de l'électrode au calomel et celui de l'électrode étudiée) est assuré par un verre fritté (poreux) qui limite très fortement les échanges par convection tout en assurant le contact électrique (nécessaire à la formation de la chaîne électrochimique permettant de réaliser une mesure). Le couple oxydant-réducteur en présence est constitué de chlorure mercureux et de mercure : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\ell)$. Le chlorure mercureux est une association d'ions mercure(I) ou ions mercureux (Hg_2^{2+}) et d'ions chlorure Cl^- . Seul le mercure voit son nombre d'oxydation évoluer, la demi-équation est équilibrée en utilisant des ions chlorure Cl^- selon :



et le potentiel s'oxydoréduction prend à 25 °C la forme :

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \right) / \text{V}$$

car le calomel solide et le mercure liquide, seuls dans leur phase, possèdent une activité égale à un. Si la solution de chlorure de potassium est saturée, la concentration $[\text{Cl}^-]$ est constante dans le milieu (égale à la solubilité du chlorure de potassium $\text{KCl}(\text{s})$) et par conséquent le potentiel E_{ECS} est une grandeur constante ($\approx 0,246$ V à 25 °C). Il s'agit d'une **électrode de référence** facilement utilisable.

 En pratique la plupart des potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence (ici l'E.C.S.) différente de l'E.S.H., il faut seulement garder en mémoire que le potentiel fixe toujours défini par rapport à l'E.S.H. n'est pas nul.



Dans certaines manipulations la présence d'ions chlorure Cl^- s'avère gênante. Prenons ainsi l'exemple d'une solution contenant des ions Ag^+ dans laquelle on plonge une électrode au calomel : au contact des ions chlorure contenus dans l'électrode au calomel, les ions Ag^+ précipitent sous forme AgCl(s) (ce qui se traduit par des volutes blanchâtres dans la solution à étudier). Le précipité bouche rapidement le fritté et l'électrode au calomel devient inutilisable (absence de contact électrique). Pour pallier cette difficulté il est alors possible d'utiliser une électrode de référence similaire utilisant le sulfate mercurique $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})$ au contact de mercure d'une part et d'une solution d'ions sulfate SO_4^{2-} d'autre part. L'ion sulfate ne forme pas aussi facilement que les ions chlorure un précipité avec Ag^+ .

Comme précisé précédemment, l'utilisation d'électrodes contenant du mercure (toxique) est en net recul. Les électrodes au calomel saturée sont de façon fréquentes remplacées par des électrodes au chlorure d'argent.

Électrode au chlorure d'argent

Il s'agit d'une électrode de deuxième espèce mettant en jeu de l'argent au contact de chlorure d'argent AgCl(s) (précipité), lui-même au contact d'une solution d'ions chlorure Cl^- (chlorure de potassium par exemple). Le couple oxydant-réducteur en présence est $\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}$, la demi-équation traduisant l'échange électronique au niveau de l'argent s'écrit :



et le potentiel pris par l'électrode d'argent s'exprime par :

$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]} \right) / \text{V.}$$

La solution contenant les ions chlorure Cl^- est de concentration $[\text{Cl}^-]$ voisine de $3,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En conséquence le potentiel de l'électrode d'argent est fixe par rapport à l'E.S.H. et l'électrode joue le rôle d'**électrode de référence**.

3.3 Électrodes de troisième espèce

Ces électrodes sont aussi qualifiées d'**électrodes rédox**. Elles sont constituées d'un métal inerte (platine) trempant dans une solution contenant simultanément les formes oxydée et réduite d'un couple oxydant-réducteur. Il s'agit par exemple du cas d'une électrode de platine Pt (voir la photo de cette électrode figure 9.10) dans une solution contenant les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} .



FIGURE 9.10 – Photo d’une électrode de platine

Le potentiel de l’électrode de platine est imposé par le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et prend la forme :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) / \text{V.}$$

4 Prédiction du sens de réaction

4.1 Diagrammes de prédominance ou d’existence

Formes oxydée et réduite en solution

Un **diagramme de prédominance** oxydant-réducteur indique, en fonction du potentiel E , la forme oxydoréductrice majoritaire. Imaginons une solution contenant un mélange des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} . Le potentiel pris par une électrode de platine est fourni par la relation :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) / \text{V.}$$

Cette forme est tout à fait comparable à :

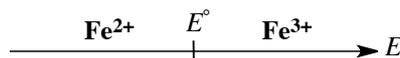
$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right)$$

en acido-basicité.

Si $E < E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$, alors : $[\text{Fe}^{3+}] < [\text{Fe}^{2+}]$; la forme réduite du couple prédomine.

Si $E > E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$, alors : $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$; la forme oxydée du couple prédomine.

Ceci est résumé sur le diagramme de prédominance représenté à la figure 9.11.

FIGURE 9.11 – Diagramme de prédominance $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Présence d'une phase solide

Lorsque le couple oxydant-réducteur fait intervenir à la fois une forme solide et une forme dissoute, il n'y a plus lieu de parler de prédominance (cela n'a de sens que pour deux espèces appartenant à une même phase). Il faut alors convenir du positionnement de la frontière entre le domaine du solide et de l'espèce dissoute.

Envisageons par exemple le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}$: une électrode en fer trempe dans une solution contenant des ions fer(II) Fe^{2+} . Définissons par $[\text{Fe}^{2+}]_0$ la concentration en ions fer(II) Fe^{2+} à la limite entre les domaines du fer et de l'ion fer(II) Fe^{2+} (par exemple la concentration initiale en ions Fe^{2+}). Alors le potentiel limite noté E_{lim} prend la forme :

$$E_{\text{lim}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log([\text{Fe}^{2+}]_0) / \text{V}.$$

Si $E > E_{\text{lim}}$ alors : $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{2+}]_0$, il y a donc eu formation d'ions Fe^{2+} , il s'agit du domaine de stabilité des ions Fe^{2+} . Au contraire si $E < E_{\text{lim}}$ alors : $[\text{Fe}^{2+}] < [\text{Fe}^{2+}]_0$, il y a donc eu disparition d'ions Fe^{2+} (au profit du fer solide) : il s'agit du domaine de stabilité du fer. Le diagramme tracé dépend du choix (relativement arbitraire) de $[\text{Fe}^{2+}]_0$ qui doit être précisé. La situation est résumée par le diagramme représenté à la figure 9.12.

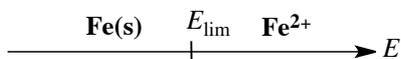


FIGURE 9.12 – Diagramme d'existence $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}$

Présence d'une phase gazeuse

Le cas est plus délicat à appréhender : le couple oxydant-réducteur fait intervenir une espèce dissoute et une espèce gazeuse. Il faut alors convenir à la fois de la concentration en espèces dissoutes et de la pression partielle en espèces gazeuses sur la frontière séparant le domaine de la forme oxydée et le domaine de la forme réduite. Il est alors possible de calculer le potentiel limite E_{lim} entre les deux domaines. Si $E > E_{\text{lim}}$, il s'agit du domaine de stabilité de la forme oxydée tandis que si $E < E_{\text{lim}}$, il s'agit du domaine de stabilité de la forme réduite du couple. Ainsi, pour le couple $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-$, la demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :



les valeurs de $[\text{Cl}^-]$ et p_{Cl_2} sont fixées sur la frontière séparant les domaines de stabilité du dichlore $\text{Cl}_2(\text{g})$ et des ions chlorure Cl^- : elles sont notées $[\text{Cl}^-]_0$ et $p_{\text{Cl}_2,0}$. Le potentiel pris par une électrode de platine au contact de ce couple est alors :

$$E_{\text{lim}} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{p_{\text{Cl}_2,0}}{[\text{Cl}^-]_0^2}\right) / \text{V}.$$



La pression en gaz est souvent prise égale à 1 bar. Ce choix correspond à la situation expérimentale observée lorsqu'un gaz barbote dans un liquide.

Si $E > E_{\text{lim}}$, il s'agit du domaine de stabilité du dichlore $\text{Cl}_2(\text{g})$ tandis que si $E < E_{\text{lim}}$, il s'agit du domaine de stabilité des ions chlorure Cl^- . Le diagramme tracé dépend du choix (relativement arbitraire) de $[\text{Cl}^-]_0$ et $p_{\text{Cl}_2,0}$ qui doivent être précisées. La situation est résumée par le diagramme présenté à la figure 9.13.

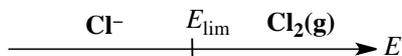


FIGURE 9.13 – Diagramme d'existence $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-$

4.2 Prédiction du sens d'échange d'électrons, calculs de K_T°

Échelle de potentiels : sens d'échange électronique

Nous cherchons ici à prévoir le **sens** dans lequel une réaction d'oxydoréduction peut avoir lieu de façon **spontanée**. Étudions le sens effectif d'échange électronique entre les couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 . Pour cela il suffit d'envisager la pile :



et d'étudier le **sens de circulation des électrons** (le platine est éventuellement remplacé par un métal électrochimiquement actif si celui-ci participe à la réaction d'oxydoréduction) : les électrons se déplacent à l'extérieur de la pile du pôle *moins* vers le pôle *plus*. Lorsque cette pile est reliée à un voltmètre de très forte impédance, nous pouvons calculer le potentiel de chacune des électrodes (E_1 et E_2) par l'équation de NERNST. La différence de potentiel $\Delta E = E_2 - E_1$ indique par son signe le sens effectif de l'échange électronique : si ΔE est négatif, les électrons sont fournis par l'électrode 2 et captés par l'électrode 1. Il y a oxydation de Red_2 en Ox_2 et réduction de Ox_1 en Red_1 , **la réaction spontanée** s'écrit :



Si la différence de potentiel ΔE est positive, l'échange électronique inverse est observé. L'équation de NERNST permet de prévoir le sens d'échange électronique. L'application de l'équation de NERNST conduit à une expression de la différence de potentiel de la forme :

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,06}{n} \log X / V$$

le terme logarithmique dépendant des conditions initiales et de la stœchiométrie de la réaction. Dans le cas général (valeur suffisante de ΔE°) le terme logarithmique ne suffit pas pour modifier le signe de ΔE° , le sens d'échange électronique peut alors être prévu par le signe de ΔE° (indépendant des conditions initiales, c'est-à-dire des concentrations initiales des espèces solubles).



Dans certains cas particuliers (faible valeur de ΔE° (quelques dizaines de mV), exposants élevés dans le terme logarithmique ou concentrations initiales inhabituelles) le terme logarithmique l'emporte sur ΔE° et le sens d'échange électronique ne peut pas être prévu de façon générale par le signe de ΔE° .

Échelle de potentiels standard

À chaque couple oxydant-réducteur est associé, à une température donnée, un **potentiel standard** noté E° (exprimé en volts V). Chaque couple peut ainsi être classé et situé sur une **échelle de potentiels standard**. Plus le potentiel standard E° augmente, plus la forme oxydée du couple a tendance à accepter des électrons (elle est de plus en plus **oxydante**). Plus le potentiel standard E° diminue, plus la forme réduite du couple a tendance à céder des électrons (elle est de plus en plus **réductrice**). En accord avec la convention fixée dans les chapitres précédents l'échelle (avec un axe vertical des potentiels) figure les oxydants à gauche et les réducteurs à droite (voir figure 9.14).

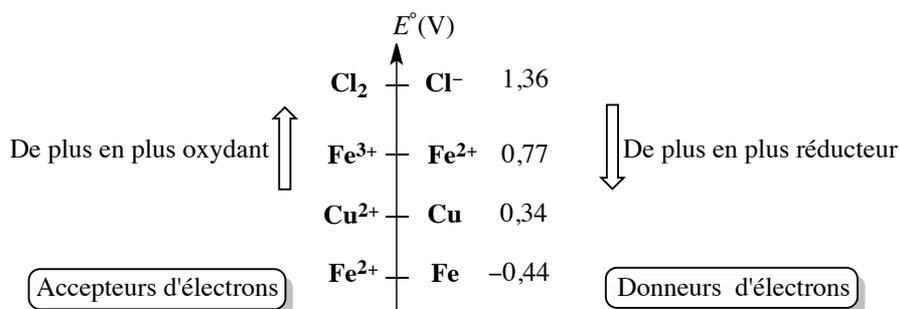
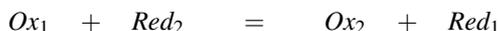


FIGURE 9.14 – Échelle de potentiels standard

Couples de l'eau

- le potentiel standard associé au couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})$ vaut $E^\circ = 0,00$ V par convention,
- le potentiel standard associé au couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ vaut $E^\circ = 1,23$ V (à 25 °C).

Nous avons vu que sauf cas particuliers, le signe de ΔE° indique le **sens** d'échange électronique à l'occasion d'une réaction d'oxydoréduction. Les espèces mises en présence sont entourées, l'échange d'électrons :



est possible si le potentiel standard du couple engageant la forme oxydée initialement introduite est supérieur au potentiel standard du couple engageant la forme réduite initialement introduite :

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^\circ > E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^\circ \quad \text{et donc :} \quad \Delta E^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ < 0.$$

Géométriquement, la réaction est favorable dans la configuration présentée à la figure 9.15, et qui traduit que le sens de réaction favorisé est celui qui fait réagir le meilleur oxydant des deux couples (ici Ox_1) avec le meilleur réducteur des deux couples (ici Red_2).

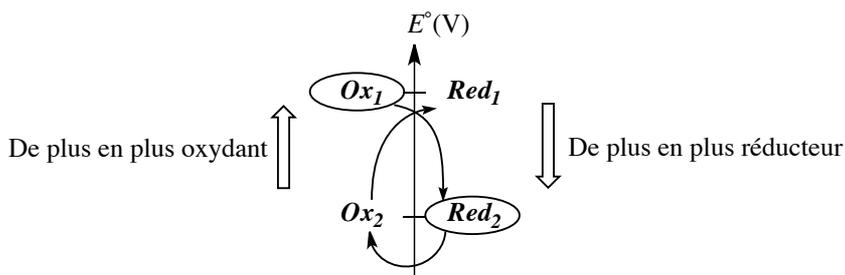
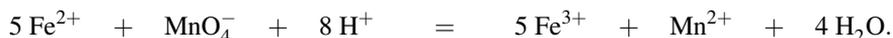


FIGURE 9.15 – Réaction favorisée

Considérons ainsi les deux cas suivants.

- Une réaction favorable engage les ions permanganate MnO_4^- et fer(II) Fe^{2+} (voir figure 9.16, avec $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V}$). La réaction s'écrit :



- De même une réaction favorable engage les ions argent(I) Ag^+ et le cuivre Cu(s) (voir figure 9.16 avec $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$). La réaction s'écrit :

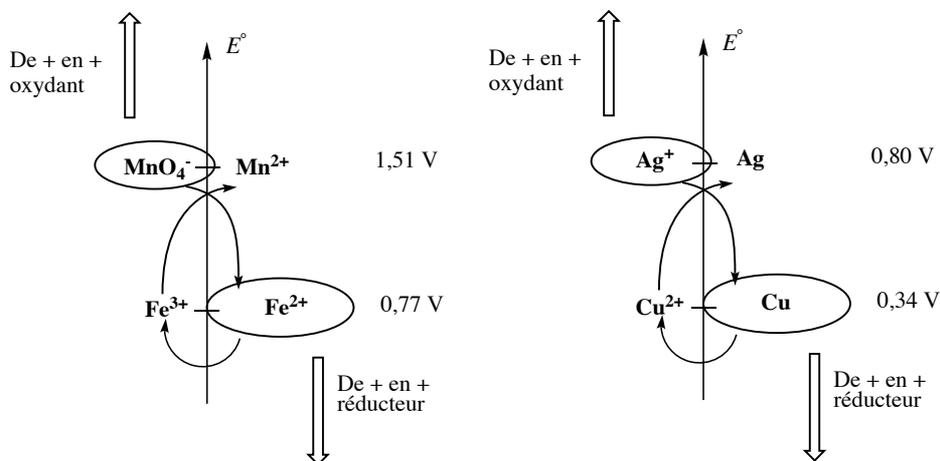


FIGURE 9.16 – Réactions favorisées

En pratique, une réaction d'oxydoréduction favorable engageant deux couples oxydant-réducteur dont les potentiels standard sont séparés de quelques dixièmes de volts sera considérée comme totale. Ceci signifie que dans l'état final d'équilibre, il ne reste pratiquement plus de réactif limitant.



Il est possible de rencontrer des réactions témoignant d'un échange d'électrons très favorable (forte constante d'équilibre) mais n'ayant pas lieu expérimentalement. Il peut alors s'agir d'un blocage cinétique (phénomène de **métastabilité**) : la réaction, certes favorisée, est associée à une cinétique infiniment lente.

Il est possible de prévoir le sens naturel de réaction d'oxydoréduction en étudiant l'allure des diagrammes de prédominance ou d'existence et leur **superposition**.

Ainsi dans le cas des ions Fe^{2+} et MnO_4^- , la superposition des diagrammes de prédominance montre qu'il n'est pas possible de trouver un domaine de stabilité commun aux espèces MnO_4^- et Fe^{2+} . Ces deux espèces sont donc amenées à réagir pour fournir les ions Fe^{3+} et Mn^{2+} pour lesquels il existe effectivement un domaine commun de stabilité (voir figure 9.17).

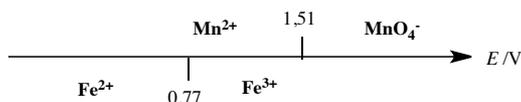


FIGURE 9.17 – Superposition des diagrammes de prédominance des couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

La réaction est *a priori* d'autant plus quantitative que les domaines des espèces incompatibles sont disjoints (ΔE° élevé). L'étude quantitative de ce point est menée dans le prochain paragraphe.

Calcul de la constante d'équilibre K_T°

Il est possible de calculer *numériquement* la valeur de la **constante d'équilibre** associée à une réaction d'oxydoréduction à partir de la connaissance des *valeurs numériques* des potentiels standard E° . Reprenons l'étude de la réaction d'oxydoréduction écrite sous la forme :



L'**équilibre chimique** est atteint lorsque la pile engageant les couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 cesse de débiter, c'est-à-dire lorsque les potentiels E_1 et E_2 sont **égaux**. Le calcul de la constante d'équilibre associée utilise toujours le même raisonnement : à l'équilibre il y a coexistence des quatre espèces Ox_1 , Red_1 , Ox_2 et Red_2 , il y a égalité du potentiel exprimé avec le premier puis avec le deuxième couple. La constante d'équilibre apparaît dans l'égalité ainsi écrite après avoir rassemblé les logarithmes.

Exercice résolu**Calcul d'une constante d'équilibre**

Considérons l'action des ions permanganate MnO_4^- sur les ions fer(II) Fe^{2+} . Exprimer la constante d'équilibre K_T° (à 25 °C) de la réaction :



en fonction des deux potentiels standard $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ$ et $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ$ (à 25 °C).

Réponse :

Le potentiel E unique (potentiel d'une électrode de platine plongeant dans la solution aqueuse où l'équilibre chimique est établi), s'exprime à partir du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et à partir du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Ainsi à 25 °C :

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

et donc :

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \right)$$

d'où :

$$5(E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ) = 0,06 \log K_T^\circ.$$

Il vient alors :

$$K_T^\circ = 10^{\frac{5}{0,06} (E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ)}.$$

Retenons de façon générale que le calcul de la **constante d'équilibre** associée à une réaction d'oxydoréduction conduit à la relation (à 25 °C) :

$$K_T^\circ = 10^{\frac{n}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)}$$

avec n le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction, E_1° le potentiel standard du couple dont la forme oxydée est à gauche dans l'équation-bilan et E_2° le potentiel standard du couple dont la forme oxydée est à droite dans l'équation-bilan.



Dans les exercices sur les piles, il est fréquent de demander l'état des demi-piles lorsque la pile arrête de débiter. Il est très utile de remarquer que lorsque la pile ne débite plus, les potentiels relatifs aux deux couples en présence sont égaux. **L'équation de pile vérifie alors la constante d'équilibre d'oxydoréduction en solution.**

Réaction prépondérante appliquée aux réactions d'oxydoréduction

La méthode de la **réaction prépondérante** s'applique de façon similaire aux cas précédemment étudiés (acide-base, complexation, précipitation). Une **échelle de potentiels standard**

est tracée, les espèces présentes sont entourées. Si des réactions prépondérantes quantitatives apparaissent, il faut en tenir compte et aboutir à un système plus simple (solution équivalente). Lorsqu'il ne reste plus que des réactions de constante d'équilibre inférieure ou égale à 1, il s'agit d'un **équilibre de contrôle**, un bilan-matière sur cet équilibre détermine l'état d'équilibre.

4.3 Stabilité d'un nombre d'oxydation

Toutes les espèces oxydoréductrices ne sont pas stables en solution aqueuse. Une échelle de potentiels standard permet de juger du caractère instable de certaines espèces. Ainsi, concernant le cuivre, des tables thermodynamiques fournissent les valeurs des potentiels standard à 25 °C : $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,17 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0,52 \text{ V}$. Les deux couples sont positionnés sur une échelle de potentiel standard (voir figure 9.18).

Une réaction de forte constante d'équilibre engage l'espèce cuivre (I) Cu^+ :



de constante d'équilibre à 25 °C :

$$K_T^\circ = 10^{\left(\frac{0,52-0,16}{0,06}\right)} = 10^6.$$

Le cuivre au nombre d'oxydation +I est instable en solution aqueuse : il subit une réaction de **dismutation**.

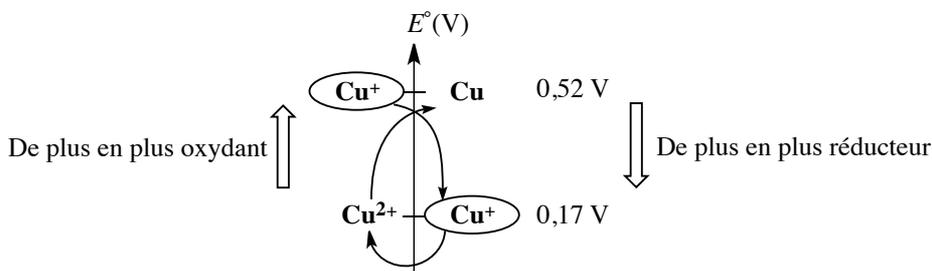


FIGURE 9.18 – Instabilité de l'ion Cu^+ : échelle de potentiels standard

4.4 Détermination d'un potentiel standard inconnu

Complexation, précipitation ou réaction acido-basique

Il est possible d'exprimer le **potentiel standard** d'un couple oxydant-réducteur en fonction du potentiel standard du même couple ayant subi des réactions de complexation, de précipitation ou encore des réactions acido-basiques et en fonction des constantes d'équilibre des réactions de complexation, précipitation et acide-base engagées. Exprimons par exemple le potentiel standard $E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$ en fonction du potentiel standard $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ et du produit de solubilité $K_s(\text{AgCl})$. Pour cela reprenons le cas de l'électrode $\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}$ évoquée au paragraphe 3.2. Le potentiel de cette électrode s'écrit :

$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^{-}]} \right) / \text{V}$$

à 25 °C en utilisant le couple oxydant-réducteur AgCl(s)/Ag(s). L'étude du phénomène de précipitation a montré que la présence du solide AgCl(s) impliquait la présence d'ions argent Ag⁺ (en faible quantité) : l'équilibre de solubilisation du solide s'écrit :



Il est donc possible d'exprimer le potentiel de l'électrode en utilisant le couple oxydant-réducteur Ag⁺/Ag(s) :

$$E = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} + 0,06 \log ([\text{Ag}^{+}]) / \text{V}$$

L'unicité du potentiel de l'électrode fournit la relation :

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^{-}]} \right) = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} + 0,06 \log ([\text{Ag}^{+}])$$

Or, la phase solide AgCl(s) étant présente : $K_s = [\text{Ag}^{+}][\text{Cl}^{-}]$ et donc :

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^{-}]} \right) = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{K_s}{[\text{Cl}^{-}]} \right)$$

La relation entre potentiels standard s'écrit donc :

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} + 0,06 \log K_s < E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ}$$

De façon analogue, l'identification des potentiels exprimés à partir de couples non complexés ou n'ayant pas subi de réaction acido-basique avec les couples complexés ou ayant subi une réaction acido-basique permet de déterminer les relations entre potentiels standard et constantes d'équilibre.

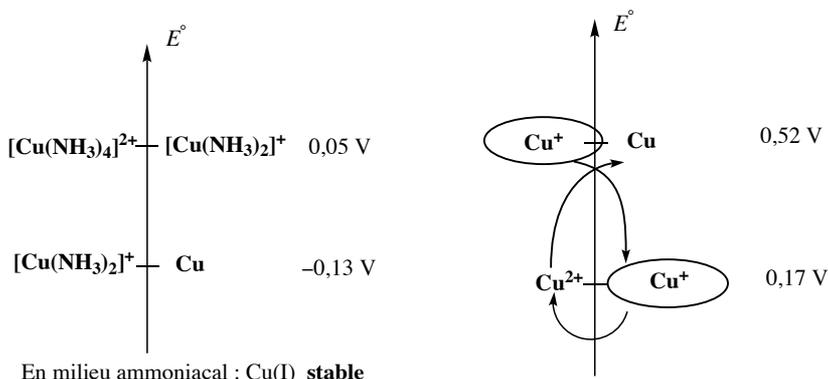
Application : stabilisation d'un nombre d'oxydation instable

L'ion cuivre(I) Cu⁺ est instable en solution aqueuse (il subit une **dismutation**). Il est possible de complexer cet ion par de l'ammoniac NH₃ (formation du complexe [Cu(NH₃)₂]⁺ avec une constante globale de formation $\beta_2 = 10^{10,8}$). L'ion cuivre(II) Cu²⁺ forme avec l'ammoniac NH₃ le complexe [Cu(NH₃)₄]²⁺ avec la constante globale de formation $\beta_4 = 10^{12,5}$. En milieu ammoniacal (concentration élevée en ammoniac NH₃, de l'ordre de 1 mol·L⁻¹ ou plus) les couples oxydant-réducteur engageant le cuivre sont [Cu(NH₃)₄]²⁺/[Cu(NH₃)₂]⁺ et [Cu(NH₃)₂]⁺/Cu(s). Il est possible d'exprimer le potentiel standard $E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{+}}^{\circ}$ en fonction du potentiel standard $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}^{\circ}$ et des constantes globales de formation β_2 et β_4 :

$$E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{+}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{\beta_2}{\beta_4} \right) = 0,05 \text{ V}$$

De même :

$$E^\circ_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} - 0,06 \log(\beta_2) = -0,13 \text{ V.}$$



En milieu ammoniacal : Cu(I) **stable**

FIGURE 9.19 – Stabilisation du cuivre(I) par complexation

L'ordre des potentiels standard est **inversé** (voir figure 9.19) : le cuivre de nombre d'oxydation +I est stable sous forme $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ et ne subit plus de **dismutation**.

Diagramme de FROST : principe de tracé

Un diagramme de FROST est tracé pour un élément chimique donné à un pH fixé (pH = 0 le plus fréquemment). Il fait apparaître différentes espèces de nombres d'oxydation variés de l'élément considéré. On associe un point du plan du diagramme à chaque espèce dont l'abscisse est le **nombre d'oxydation** de l'élément dans cette espèce et dont l'ordonnée est le **produit du nombre d'oxydation et du potentiel standard** correspondant au couple formé par l'espèce oxydoréductrice étudiée et le corps simple de l'élément étudié.

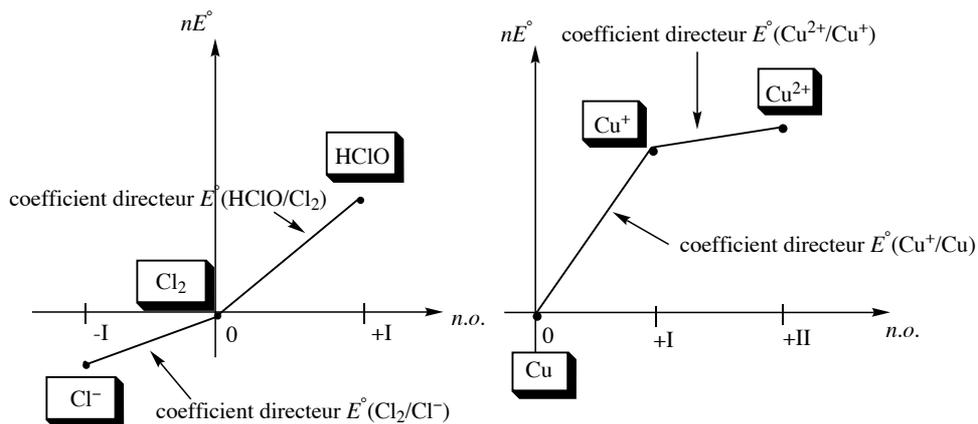


FIGURE 9.20 – Diagrammes de FROST du chlore et du cuivre

Le point fondamental dans l'utilisation et l'intérêt de ce diagramme est l'interprétation des

pentes relatives des segments de droite qui relient deux points du diagramme : les points représentatifs de deux espèces A et B sont reliés par un segment de pente $E_{B/A}^\circ$. Considérons les exemples suivants. Le diagramme de FROST de l'élément cuivre (espèces $\text{Cu}(s)$, Cu^+ et Cu^{2+} à $\text{pH} = 0$) et le diagramme de FROST de l'élément chlore (espèces Cl^- , $\text{Cl}_2(g)$ et HClO à $\text{pH} = 0$) sont représentés à la figure 9.20.

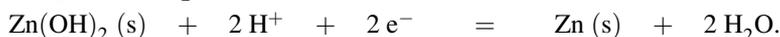
Exercice résolu

Détermination d'un potentiel standard

Exprimer le potentiel standard $E_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}}^\circ$ relatif au couple $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)/\text{Zn}(s)$ en fonction du potentiel standard $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ$ associé au couple $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(s)$, du produit de solubilité $K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2)$ et du produit ionique de l'eau K_e . Ces grandeurs sont considérées à 25°C .

Réponse :

Imaginons une électrode de zinc au contact du solide $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$. La demi-équation qui engage le couple $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)/\text{Zn}(s)$ s'écrit :



Rappelons que les potentiels standard usuellement fournis ou exprimés sont dits « potentiels standard à $\text{pH} = 0$ », c'est-à-dire que les demi-équations doivent être équilibrées avec intervention des ions H^+ et non des ions HO^- . Le potentiel pris par l'électrode de zinc s'écrit :

$$E = E_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log([\text{H}^+]^2) / \text{V}.$$

Dans la mesure où les ions Zn^{2+} sont présents dans le milieu (existence de l'équilibre de solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$), il est possible d'écrire le potentiel de l'électrode de zinc à partir du couple $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(s)$. La demi-équation correspondante s'écrit :



et le potentiel pris par l'électrode de zinc prend la forme :

$$E = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[\text{Zn}^{2+}] / \text{V}.$$

Par identification il vient la relation :

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[\text{Zn}^{2+}] = E_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[\text{H}^+]^2.$$

L'équilibre de solubilité :



de constante d'équilibre : $K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) = [\text{Zn}^{2+}] \frac{K_e^2}{[\text{H}^+]^2}$ étant réalisé, nous avons donc :

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2)}{K_e^2}\right) = E_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}}^\circ.$$

Relations entre potentiels standard E° engageant un même élément chimique

Considérons trois nombres d'oxydation d'un même élément chimique (espèces A , B et C). Les potentiels standard $E_{B/A}^\circ$, $E_{C/B}^\circ$ et $E_{C/A}^\circ$ **ne sont pas indépendants** : la connaissance de deux potentiels standard permet de déterminer le troisième. Sur le diagramme de FROST du cuivre, la pente du segment séparant le point représentatif du cuivre $\text{Cu}(s)$ et de l'ion Cu^{2+} est le potentiel standard $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ$. Il vient alors la relation :

$$2E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ + E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ.$$

Il est possible d'obtenir une telle relation sans utiliser un diagramme de FROST : envisageons une électrode de cuivre dans un mélange contenant à la fois les ions cuivre(II) Cu^{2+} et les ions cuivre(I) Cu^+ . Le potentiel E est unique et peut s'exprimer en fonction de trois couples oxydant-réducteur. Ainsi :

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \right) \quad \text{relation 1}$$

$$E = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ + 0,06 \log ([\text{Cu}^+]) \quad \text{relation 2}$$

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log ([\text{Cu}^{2+}]) \quad \text{relation 3}$$

Chaque relation est multipliée par le nombre d'électrons échangés, une combinaison de ces équations visant à voir disparaître le potentiel E est envisageable. Ici la combinaison :

$$2(\text{relation 3}) - (\text{relation 1}) - (\text{relation 2})$$

conduit à une disparition du potentiel E (en effet $2E - E - E = 0$). Il apparaît alors dans l'égalité la relation entre potentiels standard :

$$2E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ + E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ$$

après simplification des logarithmes. L'intérêt des diagrammes de FROST est de visualiser très facilement les réactions de **dismutation** et de **médiamutation**. Si on dispose de trois nombres d'oxydation successifs (par exemple 0, +I et +II dans le cas du cuivre), le fait que le point représentatif du nombre d'oxydation intermédiaire soit au-dessus de la droite liant les points représentatifs des nombres d'oxydation extrêmes signifie que le nombre d'oxydation intermédiaire se **dismute**. Si on dispose de trois nombres d'oxydation successifs (par exemple -I, 0 et +I dans le cas du chlore), le fait que le point représentatif du nombre d'oxydation intermédiaire soit au-dessous de la droite liant les points représentatifs des nombres d'oxydation extrêmes signifie que les nombres d'oxydation extrêmes réagissent selon une réaction de **médiamutation** pour former l'espèce de nombre d'oxydation intermédiaire.

5 Titrages par réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'**oxydoréduction** est utilisée comme réaction de titrage.

5.1 Titrage d'une solution d'ions Fe^{2+} par des ions Ce^{4+}

Dispositif expérimental

Un bécher est rempli par la solution contenant des ions fer(II) Fe^{2+} à doser (de concentration c_0 inconnue à déterminer et de volume total connu noté v_0). Une burette contient la solution titrante (ions cérium(IV) Ce^{4+} à la concentration c_1 connue). Une **électrode de platine** est placée dans la solution, ainsi qu'une **électrode de référence** (électrode au calomel saturée, de potentiel constant). Un voltmètre mesure la différence de potentiel entre l'électrode de platine (électrode rédox) et l'électrode de référence. Cette différence de potentiel est notée ΔE ($\Delta E = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ECS}}$) avec E_{Pt} potentiel pris par l'électrode de platine (électrode de mesure sensible à un couple oxydant-réducteur en solution). Le suivi de la différence de potentiel ΔE au cours du titrage permet de suivre l'évolution du potentiel E_{Pt} à une constante près. Le dispositif expérimental est représenté à la figure 9.21.

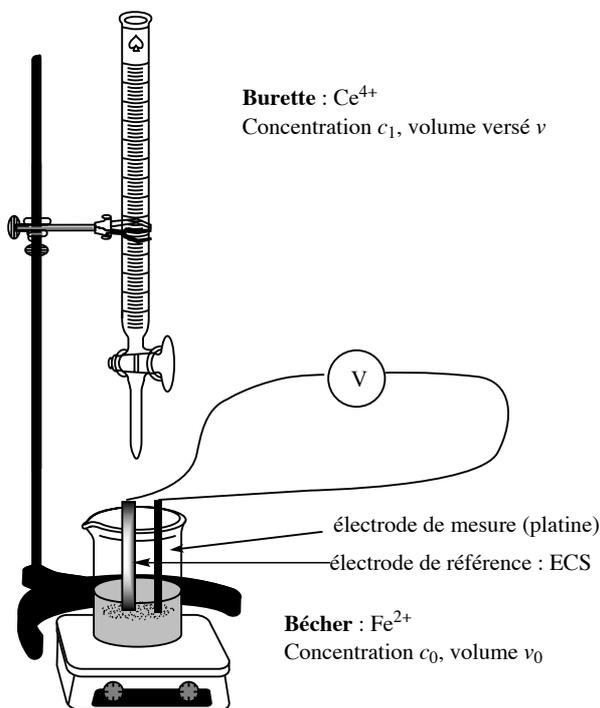


FIGURE 9.21 – Dispositif expérimental

Les tables thermodynamiques fournissent les valeurs numériques des potentiels standard à

25 °C : $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} = 1,74 \text{ V}$ et $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$. La réaction de titrage :



bénéficie d'une forte constante d'équilibre ($K_T^{\circ} = 10^{17}$), elle est quantitative. Elle est en outre rapide, elle peut donc effectivement servir à un titrage. À l'équivalence les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques, ainsi :

$$(n_{\text{Ce}^{4+}})_{\text{ajouté}} = (n_{\text{Fe}^{2+}})_{\text{initial}}$$

et par conséquent :

$$c_0 v_0 = c_1 v_{\text{eq}}$$

avec v_{eq} volume de solution titrante ajouté à l'équivalence. La mesure expérimentale du volume de solution titrante v_{eq} versé à l'équivalence permet de déterminer la valeur de la concentration c_0 . En chaque point du titrage l'équilibre est réalisé rapidement, ainsi le potentiel pris par l'électrode de platine peut être indifféremment calculé à partir du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ou à partir du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Incertitude

Nous avons indiqué précédemment l'existence d'une incertitude portant notamment sur la mesure du volume équivalent v_{eq} . L'incertitude inévitable qui accompagne la détermination expérimentale du volume équivalent se répercute sur la concentration c_0 :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_1}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{\text{eq}}}{v_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2}$$

Exemple d'application numérique

Nous étudions l'exemple du titrage d'une solution d'ions Fe^{2+} (volume $v_0 = 10,0 \text{ mL}$) par une solution d'ions Ce^{4+} (concentration $c_1 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Nous mesurons le volume équivalent $v_{\text{eq}} = 10,0 \text{ mL}$. Nous utilisons une burette de classe A graduée en $0,1 \text{ mL}$ et de volume maximal délivré égal à 25 mL (incertitude liée à la burette égale à $\Delta v_{\text{burette}} = 0,05 \text{ mL}$) et nous évaluons l'incertitude sur la mesure du volume équivalent, en supposant que la méthode de détermination du volume équivalent n'induit aucune erreur :

$$\begin{aligned} \Delta v_{\text{eq}} &= \sqrt{(\Delta v_{\text{lecture}})^2 + (\Delta v_{\text{burette}} + \Delta v_{\text{lecture}} + \Delta v_{\text{goutte}} + \Delta v_{\text{méthode}})^2} \\ &= \sqrt{0,05^2 + (0,05 + 0,05 + 0,05 + 0)^2} = 0,16 \text{ mL} \end{aligned}$$

L'incertitude Δv_{eq} est majorée à la valeur $\Delta v_{\text{eq}} = 0,2 \text{ mL}$.



On ne conserve généralement qu'un seul chiffre significatif dans la donnée numérique d'une incertitude, en fournissant le résultat sous une forme majorée.

Le résultat de mesure de la concentration c_0 devra être exprimé sous la forme $c_0 \pm \Delta c_0$. Nous évaluons la valeur de Δc_0 par :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_1}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{\text{eq}}}{v_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2}$$

Nous supposons que le titrant est une solution commerciale de concentration précise : $\frac{\Delta c_1}{c_1}$ est négligeable devant $\frac{\Delta v_{\text{eq}}}{v_{\text{eq}}}$ ou $\frac{\Delta v_0}{v_0}$. La solution à titrer, de volume v_0 , a été prélevée en utilisant une pipette jaugée de classe A, de volume 10 mL. Ainsi $\Delta v_0 = 0,02$ mL. Il vient alors : $\frac{\Delta c_0}{c_0} = 0,02$. Comme le calcul fournit $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, nous annonçons le résultat expérimental :

$$c_0 = (1,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



Il faut prendre soin d'utiliser pour l'écriture du résultat le même nombre de décimale que l'incertitude.

Courbe $E_{\text{Pt}} = f(v)$

Soit v le volume de solution titrante ajouté, exprimons l'évolution du potentiel de l'électrode de platine en fonction du volume v ajouté : $E_{\text{Pt}} = f(v)$.

- $v = 0$: il est difficile de prévoir la valeur du potentiel à partir des conditions opératoires (connues) et des indications de la littérature (potentiels standard). En effet, la présence d'une très faible quantité d'ions fer(III) Fe^{3+} est due à la réduction du dioxygène dissous ou de l'eau solvant par les ions fer(II) Fe^{2+} . Il est difficile de modéliser cette (ou ces) transformation(s). Ceci n'a pas de conséquence sur la détermination de la concentration inconnue à déterminer.
- $0 < v < v_{\text{eq}}$: il est plus facile d'exprimer le potentiel à partir du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ qui est le couple en excès. Les concentrations sont facilement prévisibles à partir des volumes initiaux et versés car la réaction de titrage est quantitative. En utilisant l'équation de NERNST il vient à 25 °C :

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) / \text{V}$$

avec :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{c_1 v}{v + v_0} \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{c_0 v_0 - c_1 v}{v + v_0} = \frac{c_1 (v_{\text{eq}} - v)}{v + v_0}$$

d'où :

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{v}{v_{\text{eq}} - v} \right) = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{x}{1-x} \right)$$

en introduisant la variable sans dimension :

$$x = \frac{v}{v_{\text{eq}}}$$

- $v_{\text{eq}} < v$: il est plus facile d'exprimer le potentiel à partir du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (couple en excès, les concentrations sont facilement prévisibles à partir des volumes initiaux et versés). Ainsi :

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right)$$

avec :

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{c_1 (v - v_{\text{eq}})}{v + v_0} \quad \text{et} : \quad [\text{Ce}^{3+}] = \frac{c_1 v_{\text{eq}}}{v + v_0}$$

Ainsi :

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{v - v_{\text{eq}}}{v_{\text{eq}}} \right) = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + 0,06 \log(x - 1).$$

Points particuliers, allure de la courbe

En $v = v_{\text{eq}}/2$ (demi-équivalence) :

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$$

La lecture du potentiel de l'électrode de platine à la demi-équivalence permet une détermination expérimentale du potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. En $v = 2v_{\text{eq}}$ (double équivalence) :

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ}$$

La lecture du potentiel de l'électrode de platine à la double équivalence devrait permettre une détermination expérimentale du potentiel standard du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (ceci n'est pas précisément le cas, cela sera expliqué à l'occasion de la mise en œuvre expérimentale). En $v = v_{\text{eq}}$ **aucune** des relations précédentes n'est applicable. Une méthode consiste à écrire l'expression du potentiel au point équivalent en utilisant chacun des deux couples oxydant-réducteur engagés. Ainsi le potentiel de l'électrode de platine au point équivalent, noté E_{eq} est exprimé par :

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}} \right) / \text{V}$$

et par :

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]_{\text{eq}}}{[\text{Ce}^{3+}]_{\text{eq}}} \right) / \text{V}$$

(les concentrations qui apparaissent, notées $[X]_{\text{eq}}$, sont les concentrations au point équivalent). La somme des deux relations conduit à :

$$2E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} [\text{Ce}^{4+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{Ce}^{3+}]_{\text{eq}}} \right).$$

Or $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = [\text{Ce}^{3+}]_{\text{eq}}$ et $[\text{Ce}^{4+}]_{\text{eq}} = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}$. Il vient alors :

$$E_{\text{eq}} = \frac{1}{2} \left(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} \right).$$

La courbe $E_{\text{Pt}} = f(x)$ prend la forme présentée à la figure 9.22 page 559.

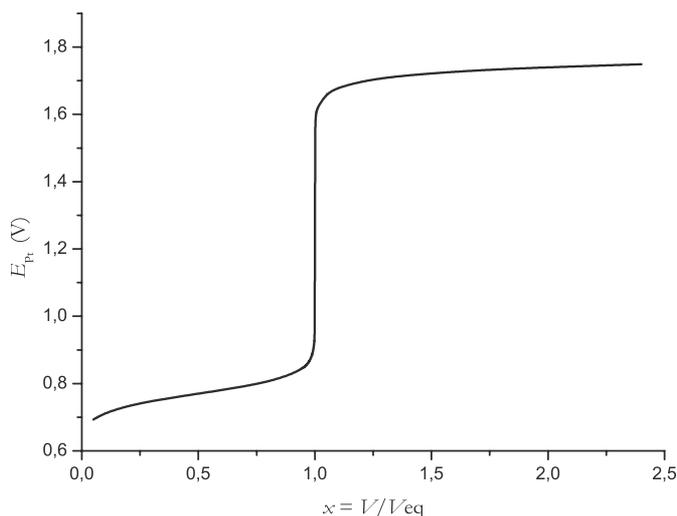


FIGURE 9.22 – Évolution $E_{\text{Pt}} = f(x)$

L'équivalence est repérée par une **forte variation du potentiel**.

Indicateurs colorés

L'équivalence peut être repérée en utilisant un **indicateur coloré** d'oxydoréduction introduit en faible quantité. Il s'agit d'une substance intervenant dans un couple oxydant-réducteur Ox/Red dont les formes oxydée et réduite n'ont pas la même couleur (les deux formes sont dissoutes). Le changement de couleur de l'indicateur a lieu autour du potentiel $E = E_{Ox/Red}^{\circ}$. Un indicateur convenable vérifiera $E_{\text{eq}} \approx E_{Ox/Red}^{\circ}$. Dans le cas du titrage d'une solution d'ions Fe^{2+} par des ions Ce^{4+} , il est d'usage d'ajouter une faible quantité d'orthophénanthroline *ophen* qui a la propriété de donner naissance à des complexes colorés avec les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , de formules $[\text{Fe}(\textit{ophen})_3]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\textit{ophen})_3]^{3+}$. Ces complexes colorés forment un couple oxydant-réducteur dont le potentiel standard (égal à 1,1 V) est voisin du potentiel à l'équivalence.

5.2 Titration des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^-

Le dispositif expérimental est identique au précédent (paragraphe 5.1). Le bécher contient la solution d'ions fer(II) Fe^{2+} (à la concentration c_0 à déterminer et de volume v_0 connu) et la burette contient la solution d'ions permanganate MnO_4^- (à la concentration c_1 connue). Le volume ajouté est noté v . Le titrage est suivi par une **électrode de platine** (électrode rédox) reliée à un voltmètre et à une **électrode de référence** (électrode au calomel saturée) plongeant elle aussi dans le bécher. Le pH est pris égal à $\text{pH} = 0$, par introduction d'une quantité convenable d'acide sulfurique. La réaction de titrage s'écrit :



de constante d'équilibre $K_T^\circ = 10^{70}$. À l'**équivalence** les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques, ainsi :

$$(n_{\text{Fe}^{2+}})_{\text{initial}} = 5(n_{\text{MnO}_4^-})_{\text{ajouté}} \quad \text{d'où :} \quad c_0 v_0 = 5c_1 v_{\text{eq}}$$

en notant v_{eq} le volume de solution titrante versé à l'équivalence. L'équilibre chimique est rapidement réalisé en chaque point du titrage. Il est possible d'exprimer le potentiel de l'électrode de platine en utilisant indifféremment le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ou bien le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Le potentiel de l'électrode de platine s'exprime en fonction du volume de permanganate ajouté.

- $v = 0$: de même qu'au paragraphe 5.1, il est difficile de prévoir la valeur du potentiel à partir des conditions opératoires (connues) et des indications de la littérature (potentiels standard).
- $0 < v < v_{\text{eq}}$: il est plus facile d'exprimer le potentiel en utilisant le couple en excès $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dont les concentrations sont facilement exprimées en fonction du volume de titrant ajouté (la réaction de titrage est quantitative). Ainsi :

$$\begin{aligned} E_{\text{Pt}} &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{5c_1 v}{c_0 v_0 - 5c_1 v} \right) / \text{V} \\ &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{5c_1 v}{5c_1 v_{\text{eq}} - 5c_1 v} \right) = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{v}{v_{\text{eq}} - v} \right) / \text{V} \end{aligned}$$

ou encore : $E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{x}{1-x} \right) / \text{V}$ en utilisant la variable sans dimension :

$$x = \frac{v}{v_{\text{eq}}}$$

- $v_{\text{eq}} < v$: il est alors plus simple d'utiliser le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (couple en excès). En supposant un $\text{pH} = 0$, il vient :

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{c_1(v - v_{\text{eq}})}{c_1 v_{\text{eq}}} \right) = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{v - v_{\text{eq}}}{v_{\text{eq}}} \right) / \text{V}$$

ou encore :

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,06}{5} \log(x - 1) / \text{V}.$$

Les points particuliers sont les suivants : $E_{Pt} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ}$ à la **demi-équivalence** et $E_{Pt} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ}$ à la **double équivalence**. Le calcul du potentiel E_{eq} au point équivalent passe par l'utilisation des deux couples engagés. Écrivons l'expression du potentiel E_{eq} en utilisant chacun des deux couples oxydant-réducteur :

$$E_{eq} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}} \right) / V$$

et :

$$E_{eq} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ} + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-]_{eq}}{[Mn^{2+}]_{eq}} \right) / V$$

à pH = 0. La deuxième relation est multipliée par le nombre d'électrons échangés (= 5) puis ajoutée à la première. Ainsi il vient :

$$6E_{eq} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]_{eq} [MnO_4^-]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq} [Mn^{2+}]_{eq}} \right).$$

Or à l'équivalence :

$$[Fe^{3+}]_{eq} = 5[Mn^{2+}]_{eq} \quad \text{et} \quad [Fe^{2+}]_{eq} = 5[MnO_4^-]_{eq}.$$

Ainsi :

$$E_{eq} = \frac{1}{6} \left(E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ} \right).$$



L'allure de $E_{Pt} = f(v)$ est dissymétrique au voisinage du point équivalent (ceci est dû à la stœchiométrie de la réaction : 5 équivalents d'ions Fe^{2+} pour 1 équivalent d'ions MnO_4^-). L'expression $E_{Pt} = f(v)$ fait intervenir un préfacteur logarithmique égal à 0,06 avant l'équivalence et égal à $\frac{0,06}{5}$ après l'équivalence. La détermination du volume équivalent par une méthode type **méthode des tangentes** est inadaptée.

6 Mise en œuvre expérimentale

6.1 Buts, expériences réalisées

Le but de cette mise en œuvre expérimentale est de montrer qu'un titrage par réaction d'oxydoréduction permet, outre un calcul de concentration inconnue, de déterminer les *valeurs numériques* de grandeurs thermodynamiques (E° , K_s , K_d ...).

• Expérience 1

Le titrage décrit au paragraphe 5.1 est mis en application.

La solution à titrer est une solution d'ions fer(II) Fe^{2+} (de volume $v_0 = 20$ mL mesuré par une pipette jaugée de classe A et de concentration approximative $c_0 \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) préparée à partir de sel de MOHR dissous dans une solution d'acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le

but de l'expérience est, entre autre, de déterminer la valeur précise de cette concentration. Notons que le sel de MOHR est un sulfate d'ammonium et de fer(II) hydraté, de formule $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, qui permet l'obtention de solutions de fer(II).

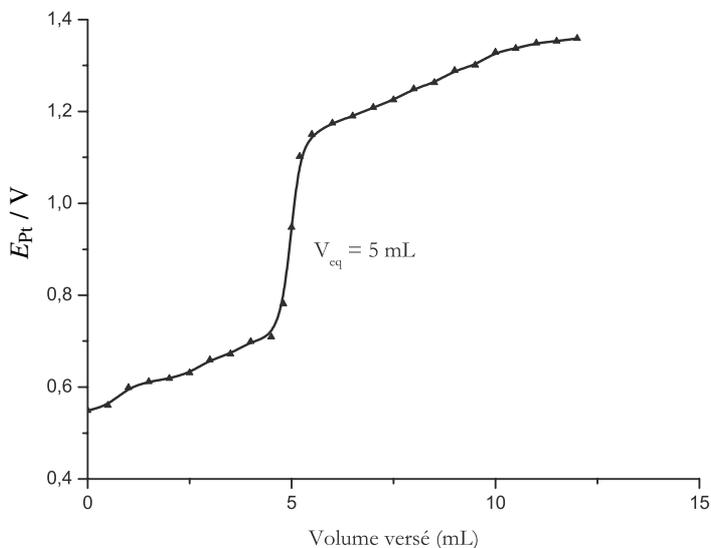


FIGURE 9.23 – Courbe expérimentale

La solution titrante est une solution de sulfate de cérium(IV), dont la concentration vaut : $c_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il est dissous dans une solution d'acide sulfurique ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Nous utilisons une burette de classe A graduée en 0,1 mL et de volume maximal délivré égal à 25 mL (incertitude liée à la burette égale à $\Delta V_{\text{burette}} = 0,05 \text{ mL}$). Le titrage est suivi par la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de platine et une électrode de référence (mesure de la force électromotrice de la pile :



Le choix de l'électrode de platine est lié au fait que toutes les entités oxydoréductrices engagées sont en solution. Cette électrode inerte est indicatrice du potentiel imposé par les couples en solution. L'électrode de référence utilisée lors de cette manipulation est une électrode au chlorure d'argent ; son potentiel est égal à $E_{\text{Ref}} = 199 \text{ mV}$. L'évolution obtenue expérimentalement pour le potentiel de l'électrode de platine est présentée à la figure 9.23 page 562.

Cette expérience permet de déterminer les potentiels standard des couples engagés.

• Expérience 2 : complexation par l'orthophénanthroline

Les ions fer(II) Fe^{2+} et les ions fer(III) Fe^{3+} donnent des complexes colorés avec l'orthophénanthroline (notée *ophen*) : $[\text{Fe}(\text{ophen})_n]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{ophen})_n]^{3+}$. Ces complexes sont respectivement rouge (avec les ions Fe^{2+}) et bleu (avec les ions Fe^{3+}). Les complexes seront notés dans la suite *CII* et *CIII*. La figure 9.24 indique la structure du ligand orthophénanthroline

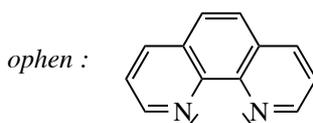


FIGURE 9.24 – Orthophénanthroline

Une masse de 0,40 g d'orthophénanthroline ($M = 198,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et une masse de 0,80 g de sel de MOHR ($M = 392,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont pesées et dissoutes dans 50 mL d'eau. La solution est rouge. Cette solution est titrée (avec le même dispositif que pour l'expérience 1) par une solution d'ions cérium(IV) Ce^{4+} à la concentration $c_1 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La figure 9.25 indique l'évolution obtenue pour le potentiel de l'électrode de platine. La solution rouge évolue vers le violet, puis devient bleue pour volume versé voisin de 37 mL (détection colorimétrique peu précise).

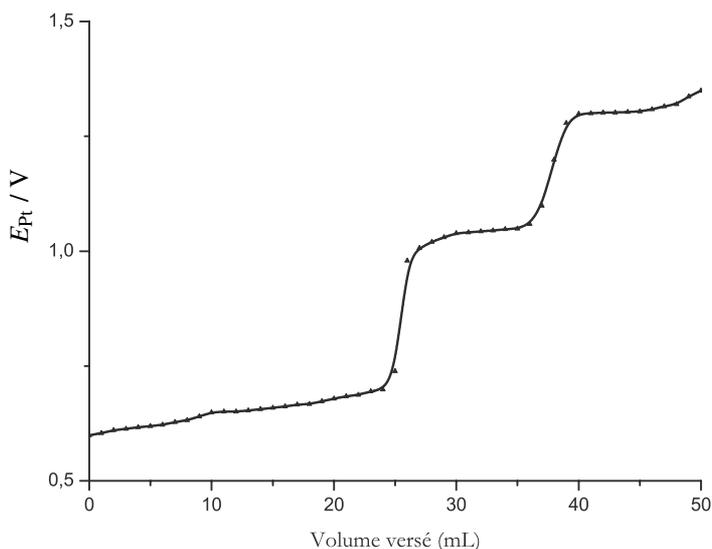


FIGURE 9.25 – Courbe expérimentale

Cette expérience permet de déterminer la valeurs de n (composition des complexes), ainsi que le $\text{p}K_d$ du complexe *CII*, noté $\text{p}K_{dII}$ (connaissant la valeur numérique du $\text{p}K_d$ associé au complexe *CIII* : $\text{p}K_{dIII} = 11,5$). Ces résultats sont obtenus pour une température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

• **Expérience 3** Le montage réalisé est indiqué par la figure 9.26.

Le bécher 1 contient 50 mL d'une solution saturée de chlorure de potassium KCl. Une électrode au calomel saturée y est plongée. Le bécher 2 contient $v_0 = 20 \text{ mL}$ d'une solution contenant un mélange iode de potassium KI/ chlorure de potassium KCl (de concentration approximative $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en chacune des deux espèces, le volume de la solution a été mesuré avec une pipette jaugée de classe A). Une électrode d'argent y est plongée. La burette contient une solution d'ions Ag^+ à la concentration $c_1 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Nous utilisons

une burette de classe A graduée en 0,1 mL et de volume maximal délivré égal à 25 mL (incertitude liée à la burette égale à $\Delta v_{\text{burette}} = 0,05 \text{ mL}$). L'apparition d'un solide jaune est constatée dès la première goutte de nitrate d'argent versée. La force électromotrice de la pile ainsi constituée est mesurée. La mesure de cette évolution est un suivi indirect du :

$$p\text{Ag} = -\log[\text{Ag}^+].$$

En effet, la force électromotrice notée e s'exprime par :

$$e = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Ref}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log([\text{Ag}^+]) - E_{\text{Ref}} / \text{V}.$$

Ainsi :

$$p\text{Ag} = \frac{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - e - E_{\text{Ref}}}{0,06}.$$

Les potentiels $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ$ et E_{Ref} sont connus :

- $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,80 \text{ V}$;
- $E_{\text{Ref}} = 0,25 \text{ V}$
(à 25 °C).

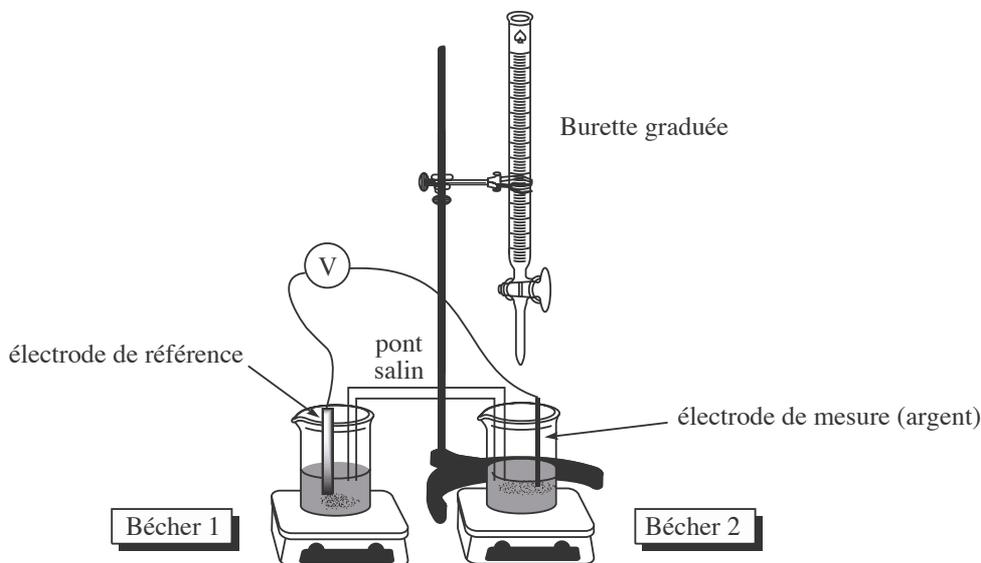


FIGURE 9.26 – Dispositif expérimental

L'évolution observée pour le pAg est représentée à la figure 9.27.

Cette manipulation permet de déterminer expérimentalement les pK_s de l'iodure d'argent $\text{AgI}(s)$ et du chlorure d'argent $\text{AgCl}(s)$ (et de comparer avec les valeurs tabulées à 25 °C : $pK_s(\text{AgI}) = 16,1$ et $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$).

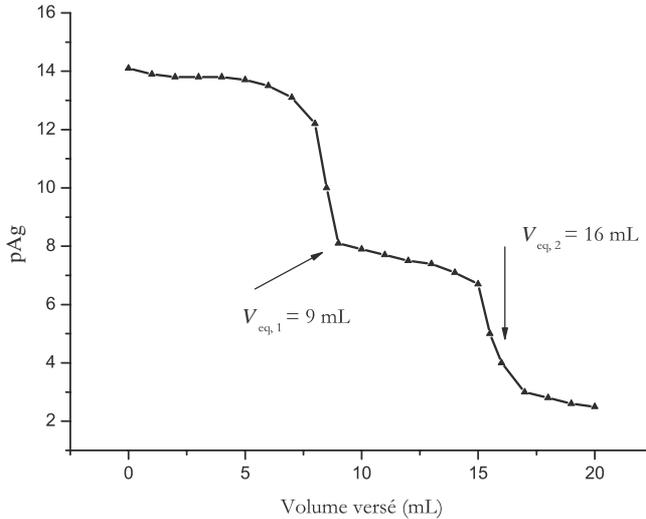


FIGURE 9.27 – Courbe expérimentale

6.2 Exploitations des expériences réalisées

Expérience 1

Le système rencontré a été étudié théoriquement au paragraphe 5. La réaction de titrage s'écrit :



Elle est largement quantitative et se révèle rapide (indispensable pour un titrage). L'équivalence marquée par un saut de potentiel se situe pour un volume ajouté $v_{\text{eq}} = 5 \text{ mL}$. La relation à l'équivalence permet de déterminer avec précision la concentration de la solution titrée. Ainsi à l'équivalence :

$$(n_{\text{Ce}^{4+}})_{\text{ajouté}} = (n_{\text{Fe}^{2+}})_{\text{initial}}$$

d'où :

$$c_0 v_0 = c_1 v_{\text{eq}} \quad \text{et} \quad c_0 = \frac{c_1 v_{\text{eq}}}{v_0}.$$

Nous calculons *numériquement* $c_0 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le résultat de mesure de la concentration c_0 devra être exprimé sous la forme $c_0 \pm \Delta c_0$. Nous évaluons la valeur de Δc_0 par :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_1}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{\text{eq}}}{v_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2}.$$

Nous supposons que le titrant est une solution commerciale de concentration précise : $\frac{\Delta c_1}{c_1}$ est négligeable devant $\frac{\Delta v_{\text{eq}}}{v_{\text{eq}}}$ ou $\frac{\Delta v_0}{v_0}$. La solution à titrer, de volume v_0 , a été prélevée en utilisant une pipette jaugée de classe A, de volume 20 mL. Ainsi $\Delta v_0 = 0,04$ mL. Comme dans les situations précédentes :

$$\begin{aligned}\Delta v_{\text{eq}} &= \sqrt{(\Delta v_{\text{lecture}})^2 + (\Delta v_{\text{burette}} + \Delta v_{\text{lecture}} + \Delta v_{\text{goutte}} + \Delta v_{\text{méthode}})^2} \\ &= \sqrt{0,05^2 + (0,05 + 0,05 + 0,05 + 0)^2} = 0,16 \text{ mL}.\end{aligned}$$

Ainsi :

$$\Delta c_0 = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et nous annonçons le résultat :

$$c_0 = (5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Les expressions du potentiel de l'électrode de platine avant et après l'équivalence ont montré que :

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$$

pour un volume versé $v = v_{\text{eq}}/2$. *Expérimentalement* il vient : $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,63$ V. Cette valeur est éloignée de la valeur tabulée :

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}.$$

Cet écart s'explique par la présence d'ions sulfate SO_4^{2-} qui complexent les ions métalliques. Le potentiel standard déterminé est un **potentiel standard apparent** dans les conditions de l'expérience. De même les expressions établies pour l'évolution $E_{\text{Pt}} = f(v)$ montrent que :

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ}$$

pour $v = 2v_{\text{eq}}$. L'expérience montre ici :

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} = 1,33 \text{ V}.$$

Ce résultat est éloigné de la grandeur tabulée (il y a intervention d'un phénomène qui dépasse le cadre de ce cours : l'électrode est soumise à un **potentiel mixte**).

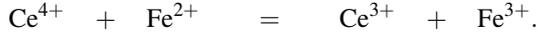
Expérience 2

Le ligand *ophen* a été introduit en défaut. La solution initiale contient deux entités susceptibles d'être titrées : les ions fer(II) Fe^{2+} et le complexe $[\text{Fe}(\text{ophen})_n]^{2+}$ (ceci est bien cohérent avec les deux sauts de potentiel observés). Le changement de couleur, associé au

deuxième saut de potentiel, témoigne de l'apparition du complexe $[\text{Fe}(\text{ophen})_n]^{3+}$ et donc de l'existence de la réaction :



La première réaction observée en début de titrage était donc :



En effet dans la première phase du titrage, le milieu réactionnel ne change pas de couleur, ce qui signifie que la concentration en $[\text{Fe}(\text{ophen})_n]^{2+}$ est approximativement constante. Ces deux réactions sont largement quantitatives et se révèlent rapides. Expérimentalement les équivalences sont rencontrées pour les volumes versés $v_{\text{eq}1} = 25 \text{ mL}$ et $v_{\text{eq}2} = 37 \text{ mL}$. Les relations aux équivalences observées permettent de déterminer la stœchiométrie des complexes (valeur de n). Première équivalence :

$$(n_{\text{Ce}^{4+}})_{\text{ajouté}} = (n_{\text{Fe}^{2+}})_{\text{libre}}$$

d'où $(n_{\text{Fe}^{2+}})_{\text{libre}} = 25 \cdot 10^{-3} \times 5,0 \cdot 10^{-2} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. La quantité d'ions fer(II) Fe^{2+} complexés est donnée par :

$$n_{[\text{Fe}(\text{ophen})_n]^{2+}} = (n_{\text{Fe}^{2+}})_{\text{initial}} - (n_{\text{Fe}^{2+}})_{\text{libre}} = 2,0 \cdot 10^{-3} - 1,3 \cdot 10^{-3} = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

car la quantité initiale en ions Fe^{2+} est calculée en utilisant la masse de sel de MOHR introduite. La quantité de ligand consommée est $n_{\text{ophen}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Ainsi le nombre de ligands coordonnés au centre métallique vaut expérimentalement $2/0,7 \approx 3$. À la première demi-équivalence :

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$$

La valeur $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,65 \text{ V}$ est notée (en milieu sulfate complexant, valeur proche de celle obtenue à l'expérience 1). De même à la deuxième demi-équivalence ($v \approx 31 \text{ mL}$),

$$E_{\text{Pt}} = E_{[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}}^{\circ}$$

Expérimentalement il vient :

$$E_{[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}}^{\circ} = 1,05 \text{ V}.$$

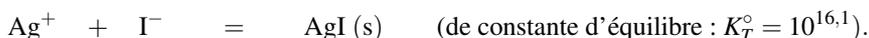
Or le potentiel standard $E_{[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}}^{\circ}$ s'exprime à partir du potentiel standard $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$ et des constantes de dissociation des deux complexes selon :

$$E_{[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}}^{\circ} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{K_{dII}}{K_{dIII}} \right).$$

Cette expression est obtenue en écrivant l'égalité des potentiels d'oxydoréduction des couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}$. En utilisant $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$ et connaissant $\text{p}K_{dIII} = 11,5$, il vient expérimentalement $\text{p}K_{dII} = 16,2$ (la valeur 17,7 est fournie par des tables thermodynamiques).

Expérience 3

Les réactions de titrage sont des réactions de précipitation. Les solides AgI(s) et AgCl(s) sont successivement formés : AgI(s) est jaune tandis que AgCl(s) est blanc et noircit quand il est exposé à la lumière. L'électrode d'argent (première espèce) sert d'électrode indicatrice de la concentration en ions Ag^+ . Entre $v = 0$ et $v = 9$ mL la réaction de titrage s'écrit :



Entre $v = 9$ mL et $v = 16$ mL la réaction de titrage s'écrit :



Notons que l'apparition d'une réaction de précipitation se traduit sur la courbe par un **point anguleux**. Deux équivalences sont repérées par un saut de pAg pour des volumes versés $v_{\text{eq}1} = 9$ mL et $v_{\text{eq}2} = 16$ mL. les relations aux équivalences permettent de déterminer les concentrations initiales en ions iodure et chlorure notées respectivement c_{I^-} et c_{Cl^-} .

• Première équivalence :

$$(n_{\text{Ag}^+})_{\text{ajouté}} = c_1 v_{\text{eq}1} = (n_{\text{I}^-})_{\text{initial}} = c_{\text{I}^-} v_0.$$

d'où *numériquement* $c_{\text{I}^-} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le résultat de mesure de la concentration c_{I^-} devra être exprimé sous la forme $c_{\text{I}^-} \pm \Delta c_{\text{I}^-}$. Nous évaluons la valeur de Δc_{I^-} par :

$$\frac{\Delta c_{\text{I}^-}}{c_{\text{I}^-}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_1}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{\text{eq}1}}{v_{\text{eq}1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2}.$$

Nous supposons que le titrant est une solution commerciale de concentration précise : $\frac{\Delta c_1}{c_1}$ est négligeable devant $\frac{\Delta v_{\text{eq}1}}{v_{\text{eq}1}}$ ou $\frac{\Delta v_0}{v_0}$. La solution à titrer, de volume v_0 , à été prélevée en utilisant une pipette jaugée de classe A, de volume 20 mL. Ainsi $\Delta v_0 = 0,04$ mL. Comme dans les situations précédentes :

$$\begin{aligned} \Delta v_{\text{eq}} &= \sqrt{(\Delta v_{\text{lecture}})^2 + (\Delta v_{\text{burette}} + \Delta v_{\text{lecture}} + \Delta v_{\text{goutte}} + \Delta v_{\text{méthode}})^2} \\ &= \sqrt{0,05^2 + (0,05 + 0,05 + 0,05 + 0)^2} = 0,16 \text{ mL}. \end{aligned}$$

Ainsi :

$$\Delta c_{\text{I}^-} = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et nous annonçons le résultat :

$$c_{\text{I}^-} = (2,30 \pm 0,04) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

• Deuxième équivalence :

$$c_1 (v_{\text{eq}2} - v_{\text{eq}1}) = c_{\text{Cl}^-} v_0.$$

Ainsi *numériquement* $c_{\text{Cl}^-} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'incertitude sur la concentration s'exprime par :

$$\frac{\Delta c_{\text{Cl}^-}}{c_{\text{Cl}^-}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_1}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(v_{\text{eq}2} - v_{\text{eq}1})}{v_{\text{eq}2} - v_{\text{eq}1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2}$$

Comme :

$$\Delta(v_{\text{eq}2} - v_{\text{eq}1}) = \sqrt{(\Delta v_{\text{eq}2})^2 + (\Delta v_{\text{eq}1})^2}$$

il vient dans les mêmes conditions que précédemment :

$$\Delta c_{\text{Cl}^-} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et nous annonçons :

$$c_{\text{Cl}^-} = (1,80 \pm 0,06) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La valeur du pAg en deux points de la courbe permet de déterminer expérimentalement le produit de solubilité des précipités engagés. Nous choisissons les points de demi-équivalence pour lesquels il y a une faible variation de pAg. À la première demi-équivalence le solide AgI(s) est présent, son produit de solubilité est vérifié. Une lecture du pAg permet d'écrire $[\text{Ag}^+] = 10^{-13,8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À la demi-équivalence $[\text{I}^-] = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et donc :

$$K_s(\text{AgI}) = 10^{-13,8} \times 9,4 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-16}$$

soit :

$$\text{p}K_s = 15,8 \quad (\text{à } 25 \text{ }^\circ\text{C}).$$

À la deuxième demi-équivalence le solide AgCl(s) est présent, son produit de solubilité est vérifié. Une lecture du pAg permet d'écrire $[\text{Ag}^+] = 10^{-7,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À la demi-équivalence $[\text{Cl}^-] = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et donc :

$$K_s(\text{AgCl}) = 10^{-7,5} \times 5,5 \cdot 10^{-3} = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

soit :

$$\text{p}K_s = 9,8 \quad (\text{à } 25 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Les résultats obtenus sont conformes aux grandeurs fournies par des tables thermodynamiques.



Remarquons que le dispositif expérimental isole l'électrode au calomel dans un bécher particulier. Il est en effet néfaste de tremper directement l'électrode dans une solution accueillant des ions argent Ag^+ : ceux-ci sont susceptibles de détériorer l'électrode au calomel saturée en réagissant avec les ions chlorure contenus dans l'électrode, ce qui provoque l'obturation du verre fritté.

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Oxydant, réducteur, couple oxydant-réducteur (couple rédox).
- Exemples d'oxydants et de réducteurs courants au laboratoire.
- Nombre d'oxydation.
- Réactions de dismutation et de médiatisation.
- Demi-pile (électrode), pile, schématisation et fonctionnement.
- Potentiel d'oxydoréduction, équation de NERNST.
- Diagramme de prédominance (ou d'existence) des espèces oxydoréductrices.
- Échelle de potentiels standard.
- Électrode de première espèce.
- Électrode de deuxième espèce (cas des électrodes de référence type chlorure d'argent ou calomel saturée).
- Électrode de troisième espèce.
- Titration par réaction d'oxydoréduction : dispositif expérimental (choix des électrodes), réaction de titrage, relation à l'équivalence.
- Utilisation d'indicateurs colorés adaptés aux titrages par réaction d'oxydoréduction.

SAVOIRS-FAIRE

- Équilibrer une demi-équation d'oxydoréduction, équilibrer une équation d'oxydoréduction (en milieu acide ou basique).
- Calculer le nombre d'oxydation d'un atome dans un édifice polyatomique ou dans une structure simple.
- Écrire le potentiel d'oxydoréduction associé à un couple oxydant-réducteur en utilisant l'équation de NERNST.
- Identifier la polarité d'une pile, calculer la force électromotrice d'une pile, estimer la capacité d'une pile.
- Classer des couples oxydant-réducteur sur une échelle de potentiels standard pour identifier le meilleur oxydant ou le meilleur réducteur qui a été introduit dans le milieu.
- Tracer le diagramme de prédominance des espèces *Ox* et *Red* en fonction du potentiel *E*.
- Prévoir l'existence d'une réaction d'oxydoréduction favorable, à partir d'une échelle de potentiels standard ou par superposition de diagrammes de prédominance.
- Calculer la constante d'équilibre K° d'une réaction d'oxydoréduction à partir de grandeurs données (potentiels standard des couples intervenant dans la réaction étudiée).
- Établir la composition des compartiments d'une pile ayant atteint son état d'équilibre chimique.
- Étudier l'influence des réactions acido-basiques, de précipitation et de complexation sur les potentiels standard d'oxydoréduction.
- Écrire une réaction de titrage et la relation à l'équivalence du titrage.

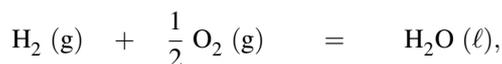
- Estimer l'incertitude portant sur la concentration mesurée par titrage, en faisant intervenir les incertitudes portant sur les volumes apparaissant dans la relation à l'équivalence du titrage.
- Repérer un volume équivalent à partir d'un graphe obtenu expérimentalement ou simulé au moyen d'un logiciel de simulation de titrages.

MOTS-CLÉS

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Oxydant • réducteur • demi-équation d'oxydoréduction • équation d'oxydoréduction • nombre d'oxydation • dismutation • médiamutation • demi-pile et pile | <ul style="list-style-type: none"> • capacité d'une pile • électrode • potentiel d'oxydoréduction • équation de NERNST • diagramme de prédominance • diagramme d'existence • échelle de potentiels standard • titrages par réaction d'oxydoréduction |
|--|--|

Activité documentaire : les piles à combustible

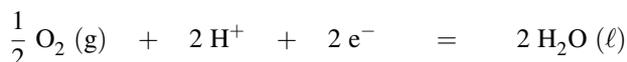
La pile à combustible fournit de l'électricité à partir de dihydrogène et de dioxygène. L'intérêt qu'on lui porte ne cesse de croître depuis 1990 (dans l'optique d'un appauvrissement des réserves naturelles en pétrole à long terme, ainsi que pour des raisons écologiques). L'équation de pile s'écrit :



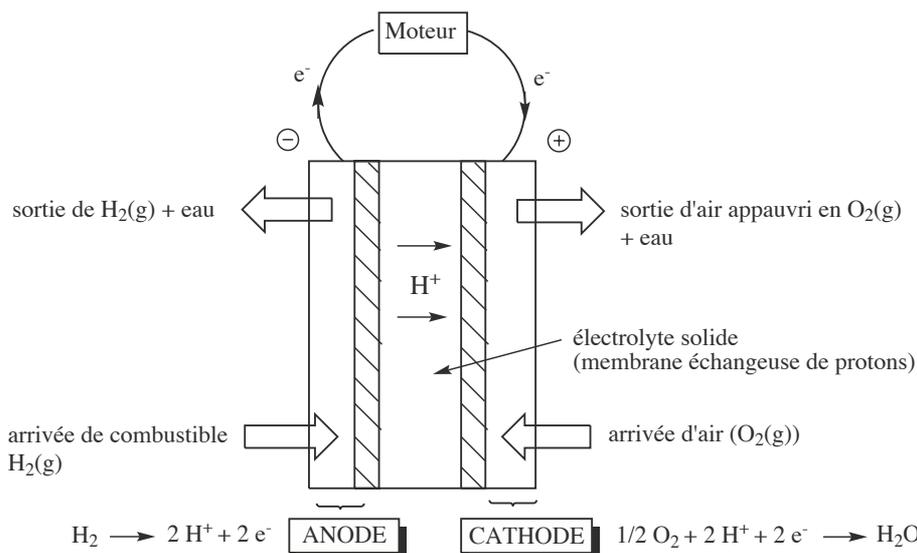
il s'agit de la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau. Les réactions ont lieu autour d'une anode : oxydation du dihydrogène selon :



et d'une cathode : réduction du dioxygène selon :



séparées par un électrolyte (souvent un polymère solide). Dans une pile à combustible le compartiment anodique est approvisionné de façon continue en combustible dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$. Le compartiment cathodique est le plus souvent alimenté par le dioxygène de l'air.



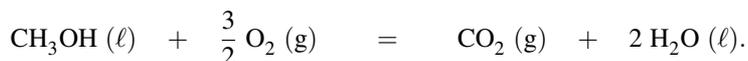
Les piles à combustibles possèdent par rapport à une pile classique des avantages sérieux :

- elles ne rejettent que de l'eau (faibles émissions de monoxyde de carbone $\text{CO}(\text{g})$ et de dioxyde de carbone $\text{CO}_2(\text{g})$) ;
- elles possèdent un rendement élevé (non soumis à la limite du cycle de CARNOT) ;
- elles sont silencieuses et simples d'utilisation.

Outre le dihydrogène, le combustible méthanol peut être rencontré. La réaction anodique s'écrit alors :



pour une même réaction cathodique que précédemment. L'équation de pile s'écrit alors :



Les résultats obtenus à partir de cette pile ne cessent de progresser, en particulier grâce aux progrès réalisés dans le choix du polymère conducteur (électrolyte solide). Citons l'exemple du polyfluorostyrène. Plusieurs projets de recherche visant à l'amélioration de la pile à combustible méthanol sont actuellement en cours.