

Réactions d'oxydo-réduction

Sommaire

5.1	Transformation d'oxydo-réduction	2
5.1.1	Couples rédox	2
5.1.2	Nombre d'oxydation	3
5.1.3	Lien avec la classification périodique	4
5.1.4	Réactions d'oxydo-réduction	4
5.2	Piles électrochimiques	5
5.2.1	Définitions	5
5.2.2	Fonctionnement d'une pile	5
5.2.3	Potentiel d'électrode	6
5.2.4	Caractéristiques d'une pile	7
5.3	Prévision du sens de réaction	8
5.3.1	Domaines de prédominance	8
5.3.2	Réaction prépondérante	8
5.3.3	Détermination de la constante d'équilibre	9
5.3.4	Sens d'une réaction d'oxydo-réduction	9
5.3.5	Retour sur la réactivité d'une pile	10
5.4	Dosages par titrage	10
5.4.1	Équivalence	10
5.4.2	Montage expérimental	10

Questions de cours :

- Présenter la notion de nombre d'oxydation et l'utiliser sur un exemple au choix du colleur. Exposer le lien entre position dans la classification périodique et caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant.
- Présenter la pile Daniell : constitution, observations expérimentales, réactions aux électrodes, bornes, fém et capacité.
- Formule de Nernst. Application au couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.
- Prévision du sens d'une réaction : domaine de prédominance, réactivité de deux couples rédox (espèces nécessaires, domaines disjoints, réaction prépondérante).
- Démonstration de l'expression de la constante d'équilibre d'une réaction rédox sur un exemple au choix du khôlleur. Discussion selon le signe de ΔE° . Sens d'une réaction rédox selon le signe de ΔE .

Capacités exigibles du BO :

- Relier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant.
- Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique.
- Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
- Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode.
- Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
- Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.

Les transformations chimiques en solution aqueuse jouent un rôle essentiel en chimie, biochimie et dans les processus environnementaux. Un nombre considérable de développements technologiques tels que les piles, la lutte contre la corrosion, le traitement des eaux, l'analyse chimique, ... repose sur des phénomènes d'oxydo-réduction, déjà observés au lycée. L'objectif de ce cours est de revoir les notions de bases, que l'on complètera avec des aspects plus quantitatifs basés sur la thermodynamique et la notion de **potentiel d'oxydo-réduction**, ce qui permettra de prévoir la constante thermodynamique d'une réaction, étudier les piles et effectuer des mesures précises de concentrations par le biais des dosages (TP).

I. Transformation d'oxydo-réduction

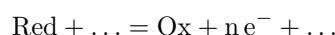
I.1 Couples rédox

Définition

On appelle **oxydant** un corps susceptible d'accepter un ou plusieurs électrons, tandis qu'un **réducteur** est un corps susceptible de donner un ou plusieurs électrons. À tout oxydant correspond un réducteur, le couple rédox étant alors l'association des deux éléments, noté (Ox/Réd).

Exemples : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$, $\text{MnO}_{4,(\text{aq})}^{-}/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{ClO}_{(\text{aq})}^{-}/\text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}$

Chaque couple est décrit par une demi-équation rédox qui permet de passer d'une forme à l'autre, du type



Peuvent s'ajouter des ions supplémentaires (H^{+} , H_2O , HO^{-} pour les plus courants).

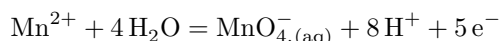
Exemples : $\text{Cu}_{(\text{s})} = \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 e^{-}$, $2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{O}_{2,(\text{g})} + 4 \text{H}_{(\text{aq})}^{+} + 4 e^{-}$

Établir une demi-équation en milieu acide

- Écrire la demi-équation $\text{Red} = \text{Ox} + n e^{-}$;
- ajuster les nombres stœchiométriques pour assurer la conservation des éléments autres que l'oxygène et l'hydrogène ;
- assurer la conservation de l'élément oxygène en ajoutant des molécules d'eau ;
- assurer enfin la conservation de l'élément hydrogène en ajoutant des protons H^{+} ;
- équilibrer alors le nombre de charges.

Exemple d'application : couple $\text{MnO}_{4,(\text{aq})}^{-}/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$.

- *
 - On écrit simplement $\text{Mn}^{2+} = \text{MnO}_{4,(\text{aq})}^{-} + n e^{-}$, la conservation de l'élément manganèse est déjà assurée ;
 - on traduit la conservation de l'élément oxygène : $\text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_{4,(\text{aq})}^{-} + n e^{-}$
 - on ajoute alors des protons : $\text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_{4,(\text{aq})}^{-} + 8 \text{H}^{+} + n e^{-}$
 - on compte alors les charges : $2 = -1 - n + 8 \Leftrightarrow n = 5$, soit finalement



Exercice

Écrire les demi-équations électroniques pour les couples suivants : $\text{H}_{(\text{aq})}^{+}/\text{H}_{2,(\text{g})}$, $\text{Cr}_2\text{O}_{7,(\text{aq})}^{2-}/\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$



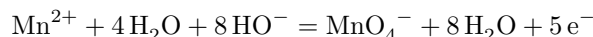
Si on veut écrire la demi-équation électronique en milieu basique, il suffit d'ajouter autant d'ions HO^{-} que d'ions H^{+} à gauche et à droite de l'équation, puis simplifier $\text{H}^{+} + \text{HO}^{-}$ par H_2O .

Écrivons la demi-équation électronique pour le couple $\text{MnO}_{4,(\text{aq})}^{-}/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ en milieu basique :

- On commence par l'écrire en milieu acide :



- on ajoute autant de HO^- que d'ions H^+ , en remplaçant les $\text{H}^+ + \text{HO}^-$ par H_2O :



- on simplifie enfin :



Exemples courants

Quelques oxydants classiques sont à connaître :

- l'ion permanganate MnO_4^- (désinfectant, eau de Dakin) ;
- l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (alcootest) ;
- l'ion hypochlorite ClO^- intervenant dans l'eau de Javel ;
- le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (eau oxygénée) ;
- les halogènes !

Quelques réducteurs classiques : sodium métallique Na (et tous les autres alcalins) ; l'ion thio-sulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

I.2 Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation (n.o.) est une grandeur algébrique qui détermine une charge arbitraire d'un élément chimique au sein d'un composé chimique. Il **caractérise le degré d'oxydation de l'élément**, et est **noté en chiffre romain**.

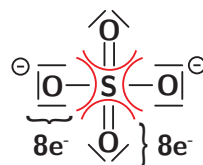


Dans un couple rédox, l'oxydant possède le n.o. le plus élevé.

Calcul du nombre d'oxydation

- Pour un corps simple atomique ou moléculaire, n.o.=0 (ex : Na, O_2)
- Pour un corps simple ionique, le n.o. est la charge de l'ion (ex : Cu^{2+} , n.o.=+II)
- Pour un corps moléculaire composé, on **attribue fictivement le(s) doublet(s) d'électrons de la liaison covalente à l'élément le plus électronégatif** (pour les mêmes atomes, on partage équitablement), après avoir représenté la structure de Lewis. Le n.o. de l'élément est alors égal à la différence entre le nombre d'électrons de valence de l'atome isolé et le nombre d'électrons qui entourent l'atome dans l'édifice (ex : H_2O , n.o.(H)=+I et n.o.(O)=-II). La somme des nombres d'oxydation doit être nulle.
- Pour un composé ionique, représenter la structure de Lewis et calculer le n.o. à partir de la méthode précédente **sans tenir compte des charges**. La somme des nombres d'oxydation doit par contre être égale à la charge de l'édifice.

Exemple : Prenons l'ion SO_4^{2-} , la structure de Lewis est représentée ci-contre. On constate que chaque oxygène est bien entouré de 8 électrons pour satisfaire la règle de l'octet, et donc n.o.(O)=6-8=-II. Comme n.o.(S)+4n.o.(O)=-2, n.o.(S)=+VI.



Bien souvent on pourra considérer directement les cas usuels n.o.(O)=-II et n.o.(H) = +I.



Exercice

Déterminer le nombre d'oxydation du brome dans les éléments suivants : Br_2 , Br^- , BrO_3^- , HBrO_3 .

On peut prévoir les nombres d'oxydation d'un élément chimique à partir de sa position dans la classification périodique (pour les éléments du bloc s ou p) : par exemple pour le phosphore, $Z = 15$, il se trouve sur la 15e colonne, ou 3e colonne du bloc p. Il peut donc gagner jusqu'à 3 électrons (n.o. de -III comme dans PH_3) et perdre jusqu'à 5 électrons (n.o. de +V comme dans PO_4^{3-}). Cela permet d'acquérir la structure électronique du gaz noble le plus propre.

1.3 Lien avec la classification périodique

Le caractère oxydant ou réducteur d'un élément peut être relié à la position de cet élément dans la classification périodique.

On rappelle en effet que **l'électronégativité croît lorsqu'on se déplace de gauche à droite sur une ligne, ainsi que de bas en haut sur une colonne.**

L'élément le plus électronégatif est le fluor, tandis que celui qui l'est le moins est le césium. Ainsi le caractère réducteur est associé aux éléments ayant une faible électronégativité (ceux plutôt enclins à céder des électrons), et le caractère oxydant à une forte électronégativité (ceux capables d'attirer à eux les électrons de voisins).

Cela explique donc certaines tendances dans la classification :

- le pouvoir réducteur diminue quand on se déplace sur une ligne de gauche à droite ainsi que lorsqu'on se déplace de bas en haut sur une colonne, comme l'électronégativité croît ;
- inversement le pouvoir oxydant croît pour le même parcours d'une ligne ou d'une colonne.

Notons que les **alcalins et alcalino-terreux sont en général de bons réducteurs, tandis que les halogènes de bons oxydants.**

1.4 Réactions d'oxydo-réduction

a) Cas général

Une réaction d'oxydo-réduction consiste en un transfert d'électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple : elle implique donc une diminution du nombre d'oxydation de l'oxydant et une augmentation pour le réducteur. Elle peut être modélisée par une réaction dont l'équation est obtenue à partir des demi-équations des couples mis en jeu.

Établir l'équation de la réaction

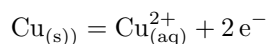
Pour obtenir l'équation de la réaction, il faut écrire les deux demi-équations rédox associées aux couples considérés, puis effectuer une **combinaison linéaire de ces équations** afin de **faire disparaître les électrons** : ils ne doivent pas apparaître dans l'équation finale.

Exemple : Considérons les couples $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{MnO}_{4,(\text{aq})}^-/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$. On cherche à décrire l'oxydation du cuivre par l'ion permanganate :

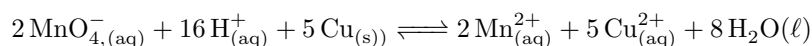
- On écrit les deux demi-équations :



et



- On inverse la première (pas nécessaire, si vous êtes à l'aise) : $\text{MnO}_{4,(\text{aq})}^- + 8 \text{H}_{(\text{aq})}^+ + 5 \text{e}^- = \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
- Au vu des nombres d'électrons considérés, on va écrire une équation de la réaction faisant intervenir $5 \times 2 = 10$ électrons, on multiplie donc la première par 2 et la deuxième par 5, soit finalement en sommant :



Exercice

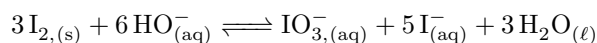
Écrire la réaction entre ClO^- et I^- associés aux couples IO_3^-/I^- et ClO^-/Cl^-
 $3 \text{ClO}_{(\text{aq})}^- + \text{I}^- \rightleftharpoons 3 \text{Cl}_{(\text{aq})}^- + \text{IO}_{3,(\text{aq})}^-$

b) Médiamutation et dismutation

Une réaction de dismutation est une réaction au cours de laquelle l'espèce chimique, alors appelée **ampholyte**, joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur en donnant une forme plus oxydée et une forme plus réduite. La réaction inverse est appelée médiamutation.

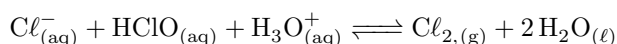
Exemples :

- **Dismutation** pour l'élément iode associé aux deux couples IO_3^-/I_2 et I_2/I^- :



où le n.o. de l'iode passe de 0 à -I et à +V ;

- **médiamutation** de l'élément chlore associé aux deux couples HClO/Cl_2 et Cl_2/Cl^- :



où le n.o. du chlore passe de -I et +I à 0.

II. Piles électrochimiques

II.1 Définitions

a) Demi-pile

Une demi-pile est le regroupement des espèces d'un couple rédox, et d'un conducteur métallique (en général l'une des composantes du couple). Ex : solution de Zn^{2+} avec une électrode de Zinc ; solution de Fe^{2+} et Fe^{3+} avec une électrode en carbone.

Anode et cathode

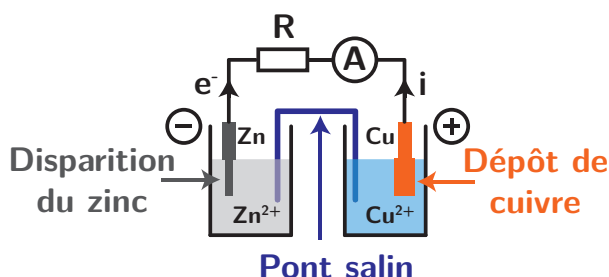
On appelle **Anode** la demi-pile où se produit une **Oxydation**. On appelle **Cathode** la demi-pile où se produit une **Réduction**.

b) Cellule électro-chimique

La cellule électrochimique est alors l'association de deux demi-piles reliées par une **jonction électrolytique** pouvant prendre la forme d'un pont salin (papier imbibé d'une solution de nitrate de potassium par exemple), ou d'une paroi poreuse permettant l'échange d'ions.

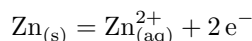
II.2 Fonctionnement d'une pile

Des réactions d'oxydo-réduction se produisent spontanément et de manière rapide. Par exemple, plonger une lame de zinc dans une solution contenant des ions cuivre (II) conduit à la dissolution progressive de la lame et à l'apparition de cuivre solide. L'idée, dans une pile, est d'exploiter une **réaction spontanée** tout en séparant les deux réactifs : la réaction se produit toujours, mais on canalise la circulation d'électrons. Il y a **transformation d'énergie chimique en énergie électrique**, avec apparition d'une force électromotrice e (tension) et d'un courant si le circuit est fermé.

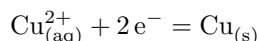


Il s'agit de l'exemple de la pile Daniell :

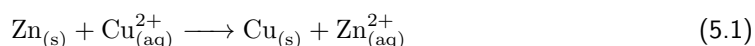
- * ■ le zinc solide est consommé (il est oxydé) : c'est donc l'anode, et la réaction s'y produisant est



- le cuivre solide est produit car l'ion cuivre (II) est réduit : c'est donc la cathode et la réaction s'y produisant est



L'équation de fonctionnement de la pile est alors :



La notation usuelle d'une pile est la suivante : $-\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}+$, $||$ correspondant au pont salin.

Pile et électrodes

Pour un fonctionnement en pile, **l'anode est la borne négative, et la cathode la borne positive.**

Tout cela est logique avec les conventions d'électricité : le courant circule de la borne + à la borne -, donc les électrons vont de la borne - à la borne +. Et l'on sait qu'une oxydation relâche des électrons (à la borne -) qui sont consommés lors de la réduction (à la borne +).

II.3 Potentiel d'électrode

On vient de voir qu'une pile avait une tension à ses bornes. On peut montrer que cette tension, ou différence de potentiel, dépend à la fois des couples mis en jeu, et des concentrations des oxydants / réducteurs. On peut quantifier le potentiel associé à un couple d'oxydo-réduction *via* une formule qui sera démontrée en 2e année.

a) Formule de Nernst

Un conducteur électrique plongeant dans une solution d'un couple d'oxydo-réduction acquiert un potentiel appelé **potentiel d'électrode**, égal au potentiel d'oxydo-réduction du couple.

On appelle **potentiel standard d'oxydo-réduction** d'un couple rédox, noté E° , la valeur du potentiel d'oxydo-réduction du couple quand les constituants sont pris dans leur état standard (c'est-à-dire quand leur activité vaut 1). Sa valeur ne dépend que de la **température**.

Pour des conditions différentes des états standards, le potentiel est calculable grâce à la formule de Nernst :

Formule de Nernst

Si on considère un couple d'oxydo-réduction dont la demi-équation électronique est



alors le potentiel d'électrode vaut :

$$E(\text{ox/red}) = E^{\circ}(\text{ox/red}, T) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}^{\alpha} \dots}{a_{\text{red}}^{\beta} \dots} \right) \quad (5.2)$$

$$\simeq E^{\circ}(\text{ox/red})(T) + \frac{RT \ln(10)}{n\mathcal{F}} \log \left(\frac{a_{\text{ox}}^{\alpha} \dots}{a_{\text{red}}^{\beta} \dots} \right) \quad (5.3)$$

où $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfait, $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A \times e = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ la constante de Faraday (charge d'une mole d'électrons), T la température, a les activités des réactifs et produits) et n le nombre d'électrons échangés. On approxime $\frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} \simeq 0,059 \simeq 0,06 \text{ V}$ à 300 K et on utilise donc couramment la formule :

$$E(\text{ox/red}) = E^\circ(\text{ox/red}) + \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{a_{\text{ox}}^\alpha \cdots}{a_{\text{red}}^\beta \cdots} \right) \quad (5.4)$$



Les potentiels standards des couples sont tabulés à $\text{pH} = 0$ (donc l'activité de H^+ vaut 1). Ainsi pour appliquer la relation de Nernst, il faut **ABSOLUMENT utiliser la demi-équation en milieu acide d'un couple**

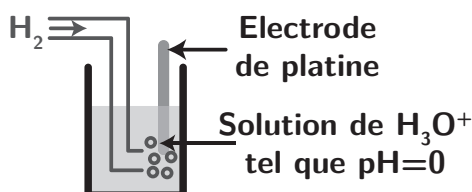
Exercice

Écrire le potentiel de Nernst pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$:

b) Électrodes de référence

On le sait bien, les potentiels ne sont pas mesurables en soi : on mesure des différences de potentiel. Ainsi, pour tabuler l'ensemble des potentiels standards, on a choisi par convention de mesurer une différence de potentiel entre le potentiel du couple rédox considéré et celui d'une électrode de référence appelée Electrode Standard à Hydrogène (ESH).

Cette dernière met en jeu le couple $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$, et l'on décide que $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ à toute température. Elle est composée d'une électrode de platine (inerte) et l'on fait buller du dihydrogène gazeux ($p = 1,00 \text{ bar}$) dans une solution acide de pH nul. A noter que cette électrode est relativement peu réaliste.



Il en existe d'autres que vous rencontrerez en TP (Electrode au calomel saturé, ECS, et au chlorure d'argent) : leur potentiel est fixe, non nul, mais mesurable.

II.4 Caractéristiques d'une pile

a) Polarité et prévision de réaction

- Pour prévoir quelle demi-pile est la borne "+" ou "-", le cas le plus simple consiste à comparer les potentiels standards de référence : pour la pile Daniell par exemple, on donne $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$. Donc $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$, la demi-pile de cuivre jouera vraisemblablement la borne positive (cathode), et celle de zinc la borne négative (anode). On peut ainsi prédire le sens de la réaction globale d'après les mouvements de charge.

Dans des cas bien spécifiques où les potentiels standards sont proches ou identiques, il faudra comparer les potentiels de Nernst, et non les potentiels standards.

b) Force électromotrice

Fort de ces principes, on va pouvoir compléter la description d'une pile électrochimique. En effet, si on connaît précisément les concentrations des différentes espèces concernées par chaque demi-pile, on peut donc calculer leur potentiel et connaître la fém :

$$e = E_+ - E_- \quad (5.5)$$

qui va donc évoluer à mesure que les diverses activités vont changer, jusqu'à atteindre un équilibre chimique (ou la disparition d'un des éléments d'un couple rédox).

c) Capacité d'une pile

La pile cesse de fonctionner lorsqu'il n'y a plus d'échange d'électrons. Cela se produit **quand la fém s'annule**. Si la réaction est totale, elle s'arrête par défaut d'un des réactifs. On appelle alors capacité

de la pile la quantité de charge électrique qu'elle peut faire circuler. L'unité usuelle est l'ampère-heure (Ah) ou le coulomb (C), sachant que $1 \text{ A}\cdot\text{h} = 3600 \text{ C}$,

* **Exemple :** Considérons la réaction de la pile Daniell, $\text{Zn}_{(\text{s})} + \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$. Supposons que l'ion cuivre (II) est limitant, et que l'on a introduit $n_0(\text{Cu}^{2+}) = 1,0 \text{ mol}$. Comme un atome de cuivre permet l'échange de **deux** électrons, la capacité vaut

$$Q = 2[n_0(\text{Cu}^{2+})\mathcal{N}_A]e = 2n_0(\text{Cu}^{2+})\mathcal{F} = 2 \times 96500 = 2,0 \cdot 10^5 \text{ C} = 54 \text{ A}\cdot\text{h}$$

III. Prédiction du sens de réaction

III.1 Domaines de prédominance

On peut représenter sur une échelle de potentiel les **domaines de prédominance** de certaines espèces, dont l'allure est de la forme ci-contre. En effet, d'après la formule de Nernst, si $E > E^\circ$, alors

$a_{\text{ox}}^\alpha > a_{\text{red}}^\beta$, et donc il est vraisemblable que l'espèce oxydée soit plus majoritaire. Cependant il existe une zone de potentiel où les deux espèces peuvent avoir des proportions similaires, la frontière n'est pas abrupte.

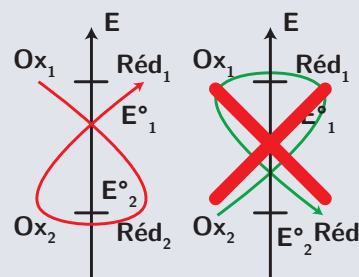
Pour un solide, on parle de **domaine d'existence**. Par convention, la frontière entre les deux espèces est alors définie comme la limite d'apparition du solide.

III.2 Réaction prépondérante

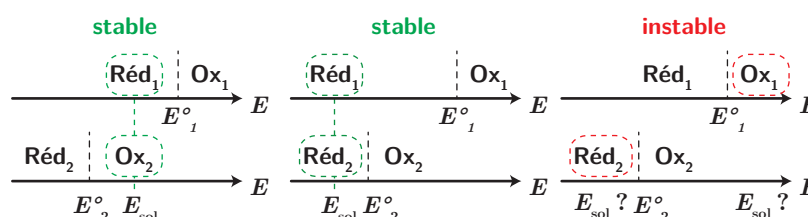
Cette représentation va pouvoir nous être utile pour connaître si une réaction d'oxydo-réduction est favorisée. Un oxydant est d'autant plus fort que le potentiel standard du couple est élevé, tandis qu'un réducteur est d'autant plus fort que le potentiel standard du couple est faible (voire négatif, bien entendu !). Par conséquent **la réaction la plus favorisée thermodynamiquement va faire intervenir l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort**. On peut le résumer par une règle schématique :

Règle du gamma

On représente sur un axe vertical les potentiels de chaque couple présent en solution (attention, les potentiels dépendent des concentrations), **la réaction est favorisée si l'on peut tracer un gamma à partir de l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort**. La réaction sera d'autant plus quantitative que l'écart de potentiels sera grand.



Cette règle traduit le fait que les deux éléments sont dans des **domaines de prédominance joints** : ils vont donc réagir car **ils ne peuvent pas coexister ensemble au même potentiel** noté ici potentiel de la solution E_{sol} :

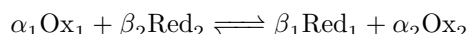


Ils vont donc réagir jusqu'à ce que la solution puisse avoir un potentiel en commun. C'est bien ce qu'il se produit pour la pile Daniel, vu que $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

– Construction d'un diagramme de prédominance pour les deux couples de la pile Daniell –

III.3 Détermination de la constante d'équilibre

On peut justifier plus quantitativement la règle précédente en faisant le lien entre les potentiels standards et la constante d'équilibre. Considérons deux couples d'oxydo-réduction réagissant selon l'équation



le nombre d'électrons échangés étant n .

À l'équilibre, **les potentiels des différents couples sont égaux**, par conséquent

$$0 = E(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) - E(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) \quad (5.6)$$

$$= E^\circ_2 + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)_{\text{eq}}^{\alpha_2}}{a(\text{Red}_2)_{\text{eq}}^{\beta_2}} \right) - E^\circ_1 - \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_1)_{\text{eq}}^{\alpha_1}}{a(\text{Red}_1)_{\text{eq}}^{\beta_1}} \right) \quad (5.7)$$

$$= E^\circ_2 - E^\circ_1 + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)_{\text{eq}}^{\alpha_2} a(\text{Red}_1)_{\text{eq}}^{\beta_1}}{a(\text{Red}_2)_{\text{eq}}^{\beta_2} a(\text{Ox}_1)_{\text{eq}}^{\alpha_1}} \right) = E^\circ_2 - E^\circ_1 + \frac{0,06}{n} \log K^\circ(T) \quad (5.8)$$

Constante d'équilibre

La constante d'équilibre de la réaction entre l'oxydant du couple 1 et le réducteur du couple 2

s'exprime sous la forme $K^\circ(T) = 10^{\frac{n(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0,06}}$ pour une température de $T = 298 \text{ K}$, où n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction d'oxydo-réduction.

Ainsi si l'oxydant a effectivement un potentiel standard plus élevé que le réducteur, la réaction peut se produire, car $K > 1$.

Critère de réactivité

Plus l'écart entre les deux potentiels standards est élevé, puis la constante d'équilibre est grande. Lorsqu'on écrit une réaction d'oxydo-réduction avec un électron échangé, si $E^\circ(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) - E^\circ(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) > 0,25 \text{ V}$, alors $K > 10^4$ et la réaction peut être considérée comme totale.

Ne pas oublier qu'il y a des **aspects cinétiques** : certaines réactions sont favorisées thermodynamiquement (K grand) mais ne se produisent pas ou alors très lentement (cf courbes intensité-potential en 2e année).

Exercice

En appliquant la méthode précédente, déterminer l'expression de la constante d'équilibre pour la réaction $2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 16 \text{H}^+ (\text{aq}) + 5 \text{Cu} (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 5 \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O} (\ell)$.

$$K^\circ(T) = 10^{\frac{E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}{0,06}}$$

III.4 Sens d'une réaction d'oxydo-réduction

On peut mettre de manière générale la différence de potentiel entre les deux couples sous la forme

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{K^\circ(T)}{Q} \right)$$

où Q est le quotient de réaction (vérifiez-le!). On peut ainsi prévoir le sens de la réaction :

- Si $\Delta E > 0$, $Q < K^\circ(T)$ et la réaction se produit en sens direct
- Si $\Delta E < 0$, $Q > K^\circ(T)$ et la réaction se produit en sens indirect (ou ne se produit pas si l'on a mis que des réactifs!)
- Si $\Delta E = 0$, $Q = K^\circ(T)$ et la réaction est à l'équilibre.

Ne pas confondre ces derniers points :



- le signe de ΔE° permet de savoir si la réaction peut se produire de manière quantitative dans le sens écrit pour établir $K^\circ(T)$;
- le signe de ΔE permet ensuite de prévoir le sens effectif de la réaction, qu'elle soit totale ou non.

III.5 Retour sur la réactivité d'une pile

Pour réaliser une pile, on comprend donc qu'il faut choisir deux couples d'oxydo-réduction de potentiels standards très différents :

- cela garantit d'une part une grande fém ;
- le couple de potentiel le plus élevé constituera la demi-pile de polarité "+", c'est donc la cathode ;
- la constante d'équilibre est très grande, ce qui garantit à priori d'une réaction totale ou très avancée.

D'autre part le signe de la fém $e = \Delta E$ justifie le sens de réaction :

- si $e > 0$, on a bien une réaction dans le sens direct ;
- si $e = 0$ la réaction est à l'équilibre, donc la pile ne débite plus de courant.

IV. Dosages par titrage

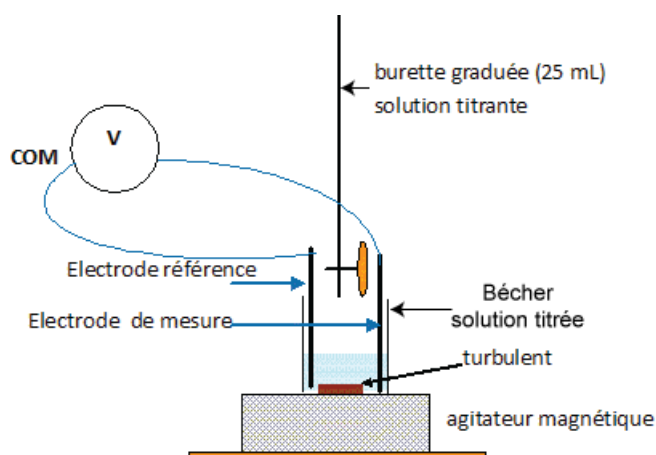
IV.1 Équivalence

On considère les réactions de dosage suivantes. Pour chacune, écrire l'équation de la réaction et la relation à l'équivalence.

- Dosage du diode par une solution de thiosulfate de sodium (couples : I_2/I^- et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$)
- Dosage de l'éthanol par les ions permanganate (couples MnO_4^-/Mn^{2+} et CH_3COOH/CH_3CH_2OH).

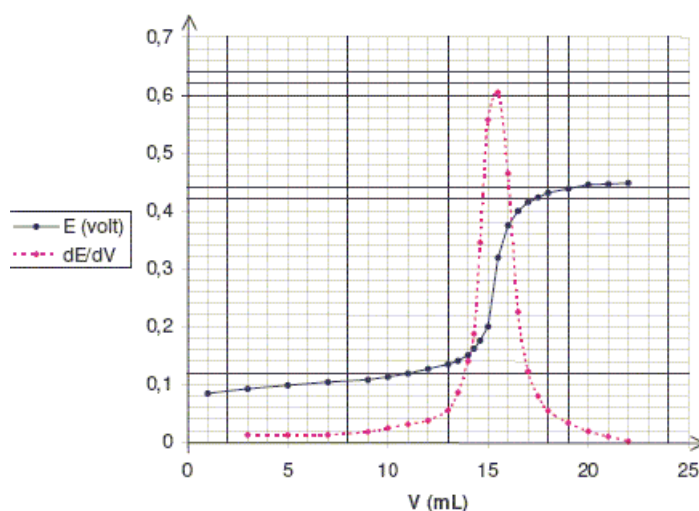
IV.2 Montage expérimental

Lorsque l'espèce à doser possède des propriétés oxydantes ou réductrices, on peut utiliser une réaction rédox pour le dosage. Le montage expérimental mis en œuvre au laboratoire est alors celui-ci :



L'électrode permettant d'avoir accès au potentiel de la solution est très souvent d'une électrode de platine. L'autre électrode doit conserver un potentiel constant au cours du dosage : on utilise souvent une électrode au calomel saturé (électrode de référence courante et peu onéreuse). On mesure alors une tension $U = V_{\text{sol}} - V_{\text{ref}}$ à l'aide d'un voltmètre.

Les courbes de titrage potentiométriques sont très similaires à ce que vous avez déjà rencontré au lycée, avec des sauts de potentiel (ou de tension selon ce que l'on affiche) plus ou moins marqués, repérés par la méthode des tangentes (ou le maximum de la dérivée du potentiel en fonction du volume) :



Exercices

5.1 Couples redox et potentiel de Nernst

On donne ci-après quelques couples rédox, en précisant l'état physique ci-besoin. Pour chacun de ces couples, on demande de déterminer le nombre d'oxydation de l'élément principal, d'identifier l'oxydant et le réducteur, d'écrire la demi-équation électronique et la formule de Nernst associée pour le potentiel de l'électrode, et de faire l'application numérique en prenant si besoin la concentration des espèces solubles - sauf H^+ - égales à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le pH égal à 4 et les pressions partielles en gaz égales à 0,1 bar.

1. Ni^{2+} et $\text{Ni}(\text{solide})$ ($E^\circ = -0,23 \text{ V}$)
2. $\text{NO}_2(\text{gaz})$ et NO_3^- ($E^\circ = -0,80 \text{ V}$)
3. BrO_3^- et $\text{HBrO}(\text{aq})$ ($E^\circ = 1,45 \text{ V}$)
4. $\text{Cu}_2\text{O}(\text{solide})$ et $\text{Cu}(\text{solide})$ ($E^\circ = -0,36 \text{ V}$)

5.2 Potentiel d'équilibre

On mélange $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de chlorure d'étain (II) à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_2 = 5,00 \text{ mL}$ de solution de chlorure de fer (III) à $0,500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On donne $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$.

1. Déterminer la réaction qui se produit en justifiant.
2. Calculer sa constante d'équilibre.
3. Déterminer la composition du système à l'équilibre. En déduire le potentiel de la solution à l'équilibre.

5.3 Accumulateur au plomb

Les batteries de voiture sont des accumulateurs au plomb, c'est-à-dire des systèmes capables de fournir de l'électricité par réaction chimique (démarrage de la voiture), puis de se recharger en inversant la réaction chimique mise en jeu (lors du roulement de la voiture grâce à une conversion de l'énergie mécanique de celle-ci en énergie électrique puis chimique). Nous allons étudier le principe de fonctionnement simplifié d'un accumulateur basé sur les couples d'oxydoréduction $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ et Pb^{2+}/Pb en milieu acide sulfurique concentré. On donne $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,69 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$. Une électrode est constituée de plomb recouverte de dioxyde de plomb, et une électrode est constituée de plomb pur. L'ensemble est immergé dans une solution d'acide sulfurique à $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de sulfate de plomb à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On étudie la décharge.

1. Sachant que l'acide sulfurique a pour formule chimique H_2SO_4 et qu'il se dissocie totalement en ions H^+ et SO_4^{2-} , préciser la concentration en ions H^+ dans la pile.
2. Donner les deux demi-équations d'échange électroniques, préciser quelle électrode est l'anode, quelle électrode est la cathode, et la polarité de celles-ci. Donner l'équation-bilan de la réaction.
3. Calculer la force électromotrice de cette pile.
4. Schématiser la pile ainsi formée.
5. Calculer la capacité de cet accumulateur pour une mole de plomb consommé.

5.4 Contrôle d'alcoolémie

Peu après avoir été consommé, l'éthanol passe dans le sang au niveau de l'intestin grêle. Ensuite, des échanges gazeux s'effectuent dans les alvéoles pulmonaires : le sang se charge en dioxygène et se libère du dioxyde de carbone ainsi qu'une partie de l'alcool. Ces vapeurs sont expirées dans l'air avec une concentration en alcool 2100 fois plus faible que dans le sang. Les alcootests jetables sont constitués d'un sachet gonflable de 1L et d'un tube en verre contenant des cristaux jaunes de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool.

1. Écrire l'équation responsable du changement de couleur.
2. Quelle est l'espèce oxydée ? L'espèce réduite ? Justifier.
3. Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter.

4. Exprimer la masse de dichromate devant être placée avant le trait de jauge afin que celui-ci indique le seuil limite des 0,50 g d'alcool par litre de sang.

On donne : $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$, $E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})}) = 0,19 \text{ V}$, $M(\text{K}) = 39,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(\text{Cr}) = 52,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5.5 Métastabilité de l'eau oxygénée

Données : $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0,68 \text{ V}$, $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,78 \text{ V}$.

1. Le peroxyde d'hydrogène est-il stable en solution aqueuse ? Justifier en écrivant la réaction susceptible de se produire et calculer sa constante d'équilibre.
2. Pourquoi vend-on pourtant des solutions de peroxyde d'hydrogène ?
3. Sur Internet, on trouve :

La concentration des solutions de peroxyde d'hydrogène est parfois indiquée « en volumes ». Une solution à x volumes correspond au dégagement de x litres d'O₂ par la dismutation totale du peroxyde d'hydrogène présent dans un litre de solution d'eau oxygénée. La correspondance est approximativement de 10 volumes pour une concentration en peroxyde d'hydrogène de 1 mol.L⁻¹. Vérifier quantitativement la dernière phrase, en supposant que O₂ est un gaz parfait.



5.6 Étalonage d'une solution d'ions permanganate

Alerté par la présence d'un dépôt foncé ($\text{MnO}_{2,(\text{s})}$) sur les parois d'une bouteille contenant une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+, \text{MnO}_4^-$) (dont la concentration initiale était de $0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) on désire vérifier la concentration cette solution. Protocole : On introduit à 298 K une masse $m_0 = 127,2 \text{ mg}$ d'oxalate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) dans 25 mL d'une solution aqueuse acidifiée puis une pointe de spatule de chlorure de manganèse (II) (MnCl_2). L'ensemble est titré par la solution de permanganate de potassium de concentration inconnue, notée c_0 . On mesure un volume $V_{\text{eq}} = 18,7 \text{ mL}$ à l'équivalence. Lors de la réaction, aucune formation de solide ($\text{MnO}_{2,(\text{s})}$) n'est observée.

1. Écrire l'équation de la réaction de titrage admettant comme réactif les anions permanganate et oxalate ainsi que les cations H^+ . Calculer sa constante d'équilibre à 298 K.
2. Comment l'équivalence est-elle repérée ?
3. Le protocole indique que l'on ajouté une pointe de spatule de chlorure de manganèse(II) (dont la quantité de matière n'est pas maîtrisée). Quel est à votre avis le rôle du chlorure de manganèse ainsi ajouté ?
4. La mesure de m_0 est réalisée sur une balance précise à $\pm 0,1 \text{ mg}$ près. La burette utilisée est de classe A et affiche une précision de $\pm 0,03 \text{ mL}$, et est graduée tous les demi-millilitres. En utilisant la formule de propagation des incertitudes, exprimer la concentration c_0 et l'incertitude sur sa mesure.

Données à 298 K : $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$, $E^\circ(\text{CO}_{2,(\text{g})}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0,49 \text{ V}$. Masse molaire de l'oxalate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) : $M = 134,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. La réaction de titrage fait intervenir le couple de l'oxalate et de l'ion permanganate :



soit en les combinant :



La constante d'équilibre vaut, après un calcul similaire à celui du cours :

$$K^\circ(T) = 10^{\frac{10}{0,06} (E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{CO}_{2,(\text{g})}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}))} = 10^{333} \quad (5.11)$$

La réaction est donc totale (même si ici, les coefficients stœchiométriques sont élevés, donc le critère $K > 10^4$ n'est pas très adapté.)

2. L'équivalence peut être repérée par la persistance de la coloration des ions permanganate, qui sont alors présents en excès. On pourrait aussi effectuer une mesure potentiométrique, le potentiel de la solution présenterait un saut important à l'équivalence.
3. On peut imaginer que le chlorure de manganèse joue le rôle de catalyseur lors de cette réaction, pour s'assurer qu'elle soit rapide cinétiquement (autre critère d'un titrage).
4. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques donc :

$$\frac{c_0 V_{\text{eq}}}{2} = \frac{m_0/M}{5} \iff c_0 = \frac{2m_0}{5MV_{\text{eq}}} = 2,03 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (5.12)$$

Concernant l'incertitude, l'expression de c_0 fait intervenir des produits ou des quotients, le document sur les incertitudes permet donc d'exprimer l'incertitude relative :

$$\frac{u(c_0)}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{u(m_0)}{m_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{eq}})}{V_{\text{eq}}}\right)^2} \quad (5.13)$$

Or, pour la masse $u(m_0) = \frac{\Delta_{\text{balance}}}{\sqrt{3}} = 0,06 \text{ mg}$, tandis que pour le volume à l'équivalence on repère plusieurs sources d'incertitude :

- l'incertitude sur la lecture de la burette (demi-graduation) $u_{\text{lect}} = \frac{0,05}{\sqrt{3}}$;
- l'incertitude sur le volume délivré par la burette de classe A $u_{\text{bur}} = \frac{0,03}{\sqrt{3}}$;
- l'incertitude sur le repérage de l'équivalence, qui n'est pas ici évoqué, mais que l'on pourrait estimer au volume d'une goutte, soit $u_{\text{goutte}} = \frac{0,05}{\sqrt{3}}$.

Au final, le volume à l'équivalence correspondant à la différence entre la lecture du zéro et la lecture du volume à l'équivalence, on peut écrire :

$$u(V_{\text{eq}}) = \sqrt{u(V_{\text{ini}})^2 + u(V_{\text{fin}})^2} = \sqrt{u_{\text{lect}}^2 + (u_{\text{bur}} + u_{\text{lec}} + u_{\text{goutte}})^2} = 0,08 \text{ mL} \quad (5.14)$$

D'où finalement $u(c_0) = 8,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ majoré par $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Donc $c_0 = (2,03 \pm 0,01) 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5.7 Dosage de l'étain

On dispose d'une solution d'étain(II), c'est-à-dire contenant des ions stanneux Sn_2^{+} , de concentration inconnue c. L'objectif du dosage est de déterminer cette concentration. Le mode opératoire proposé est le suivant :

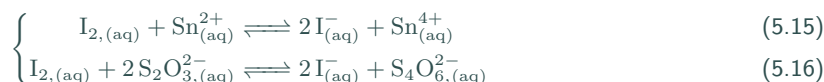
- dans un erlenmeyer de 100 mL, verser 10,0 mL de la solution d'étain (II) à doser ;
 - sous forte agitation, ajouter lentement 5,0 mL d'une solution de diiode de concentration $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Lors des premiers ajouts, on observe une décoloration de la solution de diiode au contact de la solution à doser, puis la coloration jaune-orange persiste ;
 - on ajoute 5 gouttes d'empois d'amidon, qui prend une teinte noire en présence de diiode ;
 - on titre le diiode qui n'a pas réagi par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) de concentration $c_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence est repérée par la décoloration totale du mélange à titrer.
1. (a) Quel est le nom de l'instrument de verrerie utilisé pour prélever les 10,0 mL de la solution à titrer et pour les verser dans l'erlenmeyer ?
 (b) Écrire l'équation de la réaction entre le diiode et le cation stanneux Sn_2^{+} , puis entre le diiode et l'anion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
 (c) Montrer qualitativement que ces réactions peuvent a priori servir à un titrage.
 (d) Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction entre le diiode et l'ion stanneux à 298 K.
 2. En respectant à la lettre le mode opératoire ci-dessus, lors du dosage diiode/thiosulfate, un étudiant repère un volume équivalent V_{eq} égal à 0,9 mL. Déterminer la valeur de la concentration c ainsi obtenue.
 3. Lorsque l'étudiant présente ses résultats (volume équivalent et concentration) à son professeur, ce dernier lui indique que ses valeurs sont sujettes à caution et lui demande de recommencer le titrage après avoir dilué dix fois la solution de thiosulfate de sodium et en conservant le reste du protocole opératoire.
 (a) Décrire la suite des opérations nécessaires pour diluer dix fois une solution. On précisera bien le nom des instruments utilisés.

- (b) Pourquoi ces résultats sont-ils discutables ?
- (c) En recommençant selon les nouvelles modalités, l'étudiant obtient un volume équivalent de 9,2 mL. Calculer la nouvelle valeur obtenue pour la concentration c .

Données à 298 K : $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}$, $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$, $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$.

1. (a) Pipette jaugée.

(b) Il s'agit des réactions suivantes :



(c) En écrivant une échelle de potentiel standard, dans les deux cas on fait réagir un oxydant fort avec un réducteur fort de manière à tracer un gamma. L'écart de potentiel standard est à chaque fois supérieur à 0,25 V, donc la réaction est totale.

$$\frac{E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})}{0,03}$$

(d) On trouve après calcul $K = 10^{16}$.

2. Après la première réaction, il reste une quantité de diiode de $n(\text{I}_2)_r = c_0V(\text{I}_2) - cV(\text{Sn}^{2+})$ en écrivant par exemple un tableau d'avancement relatif à la première réaction, totale. Pour la deuxième réaction, l'équivalence du titrage se traduit par :

$$n(\text{I}_2)_r = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} \iff c_0V(\text{I}_2) - cV(\text{Sn}^{2+}) = \frac{1}{2}c_1V_{\text{eq}} \quad (5.17)$$

D'où :

$$c = \frac{c_0V(\text{I}_2) - \frac{1}{2}c_1V_{\text{eq}}}{V(\text{Sn}^{2+})} \simeq 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (5.18)$$

3. (a) On prélève 10,0 mL de solution-mère à l'aide d'une pipette jaugée, que l'on place dans une fiole jaugée de 100 mL préalablement remplie d'un fond d'eau. On complète en eau distillée jusqu'au col, on ferme et agite, puis on complète jusqu'au trait de jauge.
- (b) Le titrage ne peut pas être précis avec un volume à l'équivalence si faible comparativement à la taille d'une burette (généralement de 25 mL).
- (c) On trouve par la même formule que précédemment $c = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.