

# Réactions d'oxydo-réduction

<b>1</b>	<b>Transformation d'oxydo-réduction</b>	<b>2</b>
1.1	Oxydants et réducteurs . . . . .	2
1.2	Nombre d'oxydation . . . . .	3
1.3	Liens avec la classification périodique . . . . .	4
1.4	Réactions d'oxydo-réduction . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Piles électrochimiques</b>	<b>6</b>
2.1	Définitions . . . . .	6
2.2	Fonctionnement d'une pile . . . . .	6
2.3	Potentiel d'électrode . . . . .	7
2.4	Caractéristiques d'une pile . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Prévision du sens de réaction</b>	<b>9</b>
3.1	Domaines de prédominance . . . . .	10
3.2	Réaction prépondérante . . . . .	10
3.3	Détermination de la constante d'équilibre . . . . .	11
3.4	Sens d'une réaction d'oxydo-réduction . . . . .	11
3.5	Retour sur la réactivité d'une pile . . . . .	12
<b>4</b>	<b>Dosages par titrage</b>	<b>12</b>
4.1	Principe et montage expérimental . . . . .	12
4.2	Équivalence . . . . .	12

**Questions de cours possibles :**

- 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.
- Présenter la formule de Nernst et l'appliquer au couple  $\text{MnO}_{4(aq)}^- / \text{Mn}_{(aq)}^{2+}$ .
- Expliquer comment prévoir le sens d'une réaction d'oxydo-réduction : domaine de prédominance, réactivité de deux couples rédox (espèces nécessaires, domaines disjoints, réaction prépondérante).
- Démontrer l'expression de la constante d'équilibre d'une réaction rédox sur un exemple au choix du colleur (discussion selon le signe de  $\Delta E^o$ , sens de la réaction selon le signe de  $\Delta E$ ).

**Capacités exigibles :**

- Relier la position 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.
- TP : Réaliser un titrage ayant pour réaction support une réaction d'oxydo-réduction.
- TP : Réaliser une pile et étudier son fonctionnement.

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, etc. 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 complétera 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, d'étudier les piles et d'effectuer des mesures précises de concentrations par le biais des dosages (TP).

# 1 Transformation d'oxydo-réduction

## 1.1 Oxydants et réducteurs

Définitions : oxydant et réducteur

Un **oxydant** est une espèce chimique susceptible d'**accepter** un ou plusieurs électrons tandis qu'un **réducteur** est une espèce chimique susceptible de **donner** un ou plusieurs électrons. Un couple oxydant – réducteur (**rédox**) est alors l'ensemble d'un oxydant et de son réducteur associé, noté (Ox/Red).

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

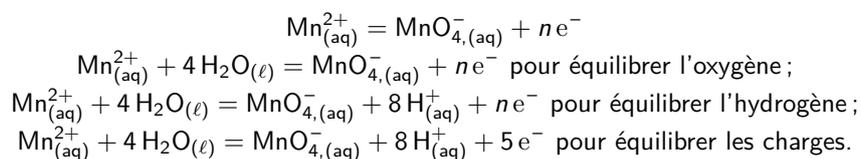
Chaque couple est décrit par une demi-équation rédox qui permet de passer d'une forme à l'autre du type



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  $\text{H}_2\text{O}$  ;
- assurer la conservation de l'élément hydrogène en ajoutant des ions  $\text{H}^{+}$  ;
- équilibrer alors le nombre de charges en mettant la bonne valeur de  $n$ .

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



## Exercice

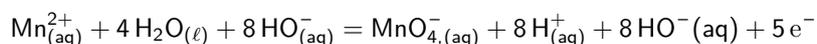


Écrire les demi-équations électroniques pour les couples suivants :  $\text{H}_{(\text{aq})}^{+}/\text{H}_{2,(\text{aq})}$ ,  
 $\text{Cr}_2\text{O}_{7,(\text{aq})}^{2-}/\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$ .  
 $\text{H}_{2,(\text{aq})} = 2 \text{H}_{(\text{aq})}^{+} + 2 e^{-}$   
 $2 \text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{Cr}_2\text{O}_{7,(\text{aq})}^{2-} + 14 \text{H}_{(\text{aq})}^{+} + 6 e^{-}$

### Établir une demi-équation en milieu basique

- Établir la demi-équation en milieu acide ;
- ajouter autant d'ions  $\text{e}^-$  que d'ions  $\text{H}^+$  à gauche et à droite de l'équation ;
- simplifier  $\text{H}^+ + \text{HO}^-$  par  $\text{H}_2\text{O}$ .

Exemple : Écrire la demi-équation électronique du couple  $\text{MnO}_4^-/(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$  en milieu basique.



### Exemples courants

Quelques oxydants classiques sont à connaître :

- l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  (désinfectant, eau de Dakin) ;
- l'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ;
- l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$  intervenant dans l'eau de Javel ;
- le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  (eau oxygénée) ;
- les halogènes.

Quelques réducteurs classiques :

- le sodium métallique Na et tous les autres alcalins ;
- l'ion thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

## 1.2 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.

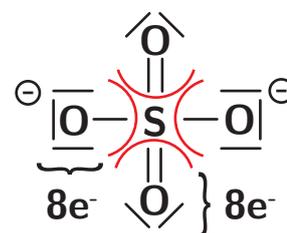


Dans un couple rédox, l'oxydant possède le n.o. le plus élevé.

### Calcul du nombre d'oxydation

- Pour un corps simple atomique ou moléculaire, n.o.=0 (ex : Na,  $\text{O}_2$ ).
- Pour un corps simple ionique, le n.o. est la charge de l'ion (ex :  $\text{Cu}^{2+}$ , 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 :  $\text{H}_2\text{O}$ , n.o.(H)=+I et n.o.(O)=-II). La somme des n.o. 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  $\text{SO}_4^{2-}$ , 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) + 4 n.o.(O)= - II, 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 composés suivants :  $Br_2$ ,  $Br^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $HBrO_3$ .

- $Br_2$  : corps simple moléculaire,  $n.o.(Br) = 0$  ;
- $Br^-$  : ion monoatomique,  $n.o.(Br) = - I$  ;
- $BrO_3^-$  : l'oxygène est plus électronégatif que le brome donc  $n.o.(O) = - II$ , pour que la somme des n.o. fasse  $- I$ , on doit avoir  $n.o.(Br) = + V$  ;
- $HBrO_3$  : l'oxygène est l'atome le plus électronégatif de la molécule donc  $n.o.(O) = - II$ , le brome étant plus électronégatif que l'hydrogène, on a aussi  $n.o.(H) = + I$ . Donc,  $n.o.(Br) = + V$ . On en déduit que  $BrO_3^-$  et  $HBrO_3$  ne constitue pas un couple rédox car le n.o. du brome ne change pas, c'est un couple acide-base par contre.

Déterminer le nombre d'oxydation du carbone dans les composés suivants :  $CH_3OH$ ,  $CH_2O$ ,  $HCOOH$  et  $CO_2$ .

Dans toutes ces molécules, on a  $n.o.(O) = - II$  et  $n.o.(H) = + I$ .

- $CH_3OH$  :  $n.o.(C) = - II$  ;
- $CH_2O$  :  $n.o.(C) = 0$  ;
- $CH_2O_2$  :  $n.o.(C) = + II$  ;
- $CO_2$  :  $n.o.(C) = + IV$ .

## 1.3 Liens avec la classification périodique

On peut prévoir les nombres d'oxydation possibles 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 15<sup>e</sup> colonne, ou 3<sup>e</sup> 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 proche.

## Exercice



Déterminer les nombres d'oxydation possibles du carbone ( $Z = 6$ ) et de l'azote ( $Z = 7$ ).

Le carbone peut avoir des nombres d'oxydation compris entre  $- IV$  (comme dans le méthane) et  $+ IV$  (comme dans le  $CO_2$ ).

L'azote peut avoir des nombres d'oxydations compris entre  $- III$  et  $+ V$ .

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.

#### Définitions

Toute **augmentation** du nombre d'oxydation est une **oxydation**.

Toute **diminution** du nombre d'oxydation est une **réduction**.

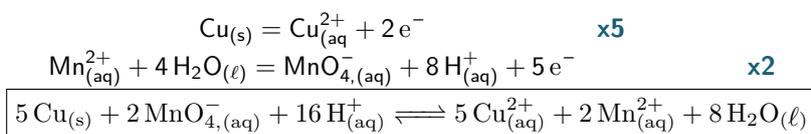
Ainsi, un oxydant subit une réduction et un réducteur subit une oxydation.

#### Établir l'équation de la réaction

Pour obtenir l'équation de la réaction, il faut écrire les deux demi-équations électroniques 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.

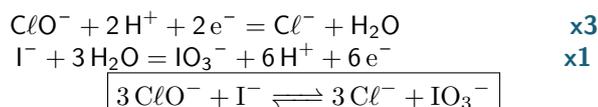
On écrit les deux demi-équations :



### Exercice



Écrire la réaction entre  $\text{ClO}^{-}$  et  $\text{I}^{-}$  associés aux couples  $\text{IO}_3^{-}/\text{I}^{-}$  et  $\text{ClO}^{-}/\text{Cl}^{-}$ .



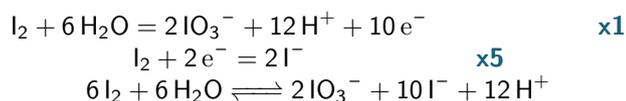
### b) Médimutation et dismutation

#### Définitions

Une réaction de **dismutation** est une réaction au cours de laquelle l'espèce chimique 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 **médimutation**.

Exemples :

- Dismutation en milieu basique pour l'élément iode associé aux deux couples  $\text{IO}_3^{-}/\text{I}_2$  et  $\text{I}_2/\text{I}^{-}$  :

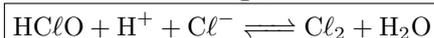
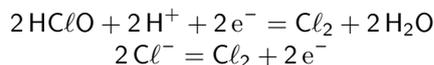


Ce qui donne, en milieu basique :



Le nombre d'oxydation de l'iode passe de 0 à -1 et +1.

- Médiatisation de l'élément chlore associé aux deux couples  $\text{HClO}/\text{Cl}_2$  et  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  :

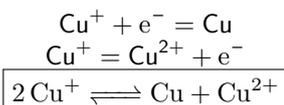


Le nombre d'oxydation du chlore passe de -1 et +1 à 0.

## Exercice



Écrire la réaction de dismutation du cuivre associée aux deux couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$ .



## 2 Piles électrochimiques

Une réaction d'oxydo-réduction, par exemple  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$ , peut se réaliser de deux façons. La première consiste à mettre directement en présence les réactifs, en plongeant un morceau de zinc dans une solution de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$  (ionisé en  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  et  $\text{SO}_{4,(\text{aq})}^{2-}$ ). Le zinc se recouvre d'un dépôt de cuivre et les ions  $\text{Zn}^{2+}$  formés passent dans la solution en même temps que la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  y diminue. L'énergie libérée par la réaction apparaît sous forme de chaleur.

La seconde consiste à séparer les deux couples  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ . On obtient alors une cellule électrochimique qui peut fonctionner en générateur (**pile**) ou en récepteur (**électrolyseur**).

### 2.1 Définitions

Une **demi-pile** est le regroupement des espèces d'un couple rédox et d'un conducteur métallique (souvent l'un des composants du couple).

Exemples : solution de  $\text{Zn}^{2+}$  avec une électrode de zinc ; solution de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  avec une électrode de carbone.

Anode et cathode

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

La **cellule électrochimique** est l'association de deux demi-piles reliées par une jonction électrolytique pouvant prendre la forme d'un **pont salin** ou d'une paroi poreuse permettant l'échange d'ions. Dans les deux cas, l'objectif est de fermer le circuit électrique sans que les deux solutions puissent se mélanger.

### 2.2 Fonctionnement d'une pile

L'objectif d'une pile est d'exploiter une réaction d'oxydo-réduction 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.

Exemple : la pile Daniell

- le zinc solide est consommé (il est oxydé) : c'est l'anode et la réaction s'y produisant est :  $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ .
- le cuivre solide est produit car  $\text{Cu}^{2+}$  est réduit, c'est la cathode et la réaction s'y produisant est :  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_{(s)}$ .
- Équation de fonctionnement de la pile :  $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}_{(aq)}^{2+}$   
notation usuelle de la pile :  $\ominus \text{Zn}_{(s)} \mid \text{Zn}_{(aq)}^{2+} \parallel \text{Cu}_{(aq)}^{2+} \mid \text{Cu}_{(s)} \oplus$ , la double barre représentant le pont salin.

### Piles et électrodes

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

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 +. Or, on sait qu'une oxydation relâche des électrons (à la borne -) qui sont consommés lors de la réduction (à la borne +).

## Exercice



On considère une pile nickel argent mettant en jeu les couples  $\text{Ag}_{(aq)}^+/\text{Ag}_{(s)}$  et  $\text{Ni}_{(aq)}^{2+}/\text{Ni}_{(s)}$ . Dans cette pile, c'est le nickel  $\text{Ni}_{(s)}$  qui s'oxyde. Identifier l'anode et la cathode et déterminer l'équation de fonctionnement de la pile.  
On nous dit que le nickel s'oxyde, il est donc à l'anode avec la réaction suivante :  $\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2e^-$ .  
L'argent est à la cathode avec la réaction suivante :  $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$ .  
L'équation de fonctionnement de la pile est donc :  $\text{Ni} + 2\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{Ag}$ .

## 2.3 Potentiel d'électrode

On vient de voir qu'une pile avait une tension à ses bornes, c'est-à-dire une différence de potentiel. On peut montrer que celle-ci dépend des couples mis en jeu et des concentrations des oxydants / réducteurs.

### a) Formule de Nernst

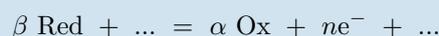
Un conducteur électrique plongeant dans une solution d'un couple d'oxydo-réduction acquiert un potentiel appelé **potentiel d'électrode**, égal au potentiel d'oxydo-réduction du couple.

On appelle **potentiel standard d'oxydo-réduction** d'un couple rédox, noté  $E^\circ$ , 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 :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta} \right)$$

où  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits,  $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A \times e = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  la constante de Faraday (charge d'une mole d'électrons),  $T$  la température en K,  $a$  les activités des réactifs et produits et  $n$  le nombre d'électrons échangés. En utilisant  $\ln x = \ln 10 \times \log x$  et en approximant  $\frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} \simeq 0,06 \text{ V}$  à 300 K, on utilise couramment la formule :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta} \right) \quad (1)$$

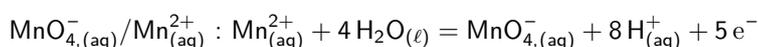


Les potentiels standards des couples sont tabulés à  $\text{pH} = 0$  (donc l'activité de  $\text{H}^+$  vaut 1). Ainsi pour appliquer la formule de Nernst, il faut **absolument utiliser la demi-équation en milieu acide d'un couple**.

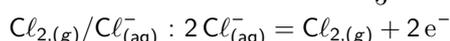
## Exercice



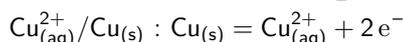
Écrire le potentiel de Nernst pour les couples  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}_{(aq)}^-$  et  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}$ .



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



$$E = E^\circ(\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}_{(aq)}^-) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} \right).$$

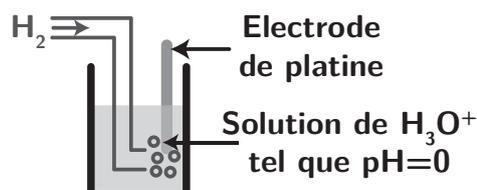


$$E = E^\circ(\text{Cu}_{(aq)}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} \right).$$

### b) Électrodes de référence

On sait que l'on ne peut pas mesurer un potentiel mais seulement une différence 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 électrode standard à hydrogène (ESH).

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



Il existe d'autres électrodes de référence dont le potentiel est fixe, non nul, mais mesurable : électrode au calomel saturé (à base de mercure), électrode au chlorure d'argent.

## 2.4 Caractéristiques d'une pile

### Polarité d'une pile

Pour prévoir quelle demi-pile est la borne positive ou négative, le cas le plus simple consiste à comparer les potentiels standard de référence. Si  $E_1^\circ > E_2^\circ$ , alors la demi-pile 1 est la borne  $\oplus$  (cathode) et la demi-pile 2 est la borne  $\ominus$  (anode).

Exemple : Pour la pile Daniell, on a :  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ . Donc, la demi-pile de cuivre joue vraisemblablement le rôle de la borne positive et celle de zinc la borne négative.

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

### Force électromotrice

La **force électromotrice**  $e$  d'une pile est égale à la différence algébrique des potentiels d'électrode des deux couples mis en jeu :

$$e = E_{\oplus} - E_{\ominus}. \quad (2)$$

La fém d'une pile va 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).

### Capacité d'une pile

La capacité  $Q$  d'une pile est la quantité de charge électrique qu'elle peut faire circuler pendant la durée complète de son fonctionnement.

Son unité SI est le coulomb (C) mais elle s'exprime usuellement en ampère-heure (Ah) avec  $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$ .

La pile cesse de fonctionner lorsqu'il n'y a plus d'échange d'électrons. Cela se produit quand la fém s'annule.

Exemple : Considérons la pile Daniell. Supposons que l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  soit limitant et que l'on ait  $n_0(\text{Cu}^{2+}) = 1,0 \text{ mol}$ .

1 atome de cuivre permet l'échange de 2 électrons donc  $Q = 2n_0(\text{Cu}^{2+})\mathcal{N}_A e = 2n_0(\text{Cu}^{2+})\mathcal{F} = 1,9 \cdot 10^5 \text{ C} = 54 \text{ Ah}$ .

### Exercice



Une pile met en jeu les couples  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ . Le métal aluminium est oxydé et la pile débite un courant d'intensité  $I = 175 \text{ mA}$ . Calculer la capacité  $Q$  de la pile sachant qu'il se forme  $n(\text{Al}^{3+}) = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  d'ions aluminium. En déduire la durée totale de fonctionnement de la pile.

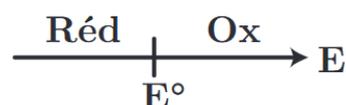
Du côté de l'aluminium, on a :  $\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3e^-$  donc  $Q = 3n(\text{Al}^{3+})\mathcal{F} = 2,2 \cdot 10^4 \text{ C} = 6 \text{ Ah}$ .

Comme  $Q = I\Delta t$ , si l'intensité est constante, on a :  $\Delta t = \frac{6}{0,175} = 34,5 \text{ h}$ .

## 3 Prévision du sens de réaction

### 3.1 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 majoritaire. Cependant, il existe une zone de potentiel où les deux espèces peuvent avoir des proportions similaires, la frontière n'est pas abrupte.



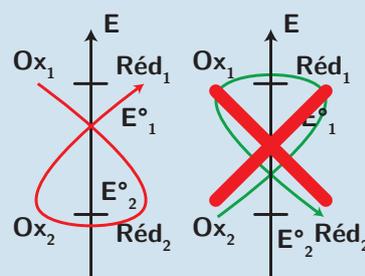
Pour un solide, on parle de domaine d'existence. Par convention, la frontière entre les deux espèces est alors définie comme la limite d'apparition du solide

### 3.2 Réaction prépondérante

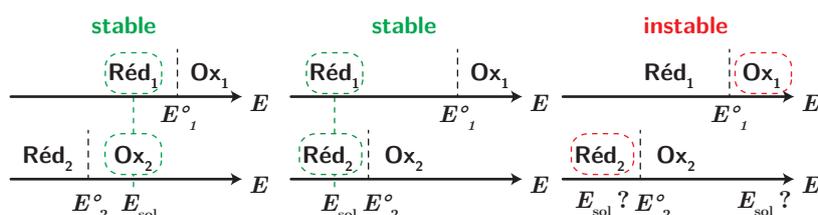
Cette représentation va pouvoir nous être utile pour connaître si une réaction d'oxydo-réduction est favorisée. Un oxydant est d'autant plus fort que le potentiel standard du couple est élevé, tandis qu'un réducteur est d'autant plus fort que le potentiel standard du couple est faible (voire négatif, 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 disjoints** : ils vont donc réagir car **ils ne peuvent pas coexister ensemble au même potentiel** noté ici potentiel de la solution  $E_{\text{sol}}$  :

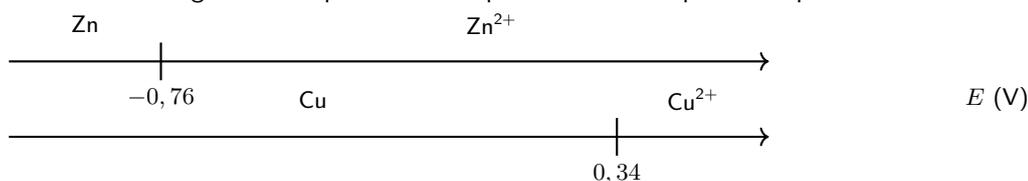


Ils vont donc réagir jusqu'à ce que la solution puisse avoir un potentiel en commun. C'est bien ce qu'il se produit pour la pile Daniel, vu que  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ .

### Exercice



Construire le diagramme de prédominance pour les deux couples de la pile Daniell.



Zn et  $\text{Cu}^{2+}$  sont dans des domaines de prédominance disjoints.

### 3.3 Détermination de la constante d'équilibre

Pour justifier plus quantitativement la règle précédente, on va établir le lien entre les potentiels standards et la constante d'équilibre  $K^\circ(T)$ . 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

$$\begin{aligned} 0 &= E(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) - E(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) \\ &= E_2^\circ + \frac{0.06}{n} \log \frac{a(\text{ox}_2)_{\text{eq}}^{\alpha_2}}{a(\text{red}_2)_{\text{eq}}^{\beta_2}} - E_1^\circ - \frac{0.06}{n} \log \frac{a(\text{ox}_1)_{\text{eq}}^{\alpha_1}}{a(\text{red}_1)_{\text{eq}}^{\beta_1}} \\ &= E_2^\circ - E_1^\circ + \frac{0.06}{n} \log \frac{a(\text{ox}_2)_{\text{eq}}^{\alpha_2} a(\text{red}_1)_{\text{eq}}^{\beta_1}}{a(\text{red}_2)_{\text{eq}}^{\beta_2} a(\text{ox}_1)_{\text{eq}}^{\alpha_1}} = E_2^\circ - E_1^\circ + \frac{0.06}{n} \log K^\circ(T) \end{aligned}$$

#### 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  $K^\circ(T) = 10^{\frac{n(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}}$  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, plus 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 2<sup>e</sup> année).

### Exercice



Déterminer l'expression puis la valeur de la constante d'équilibre de la réaction entre  $\text{MnO}_4^-$  (aq) ( $E_1^\circ = 1,51 \text{ V}$ ) et  $\text{Cu}$  (s) ( $E_2^\circ = 0,34 \text{ V}$ ).

$$K^\circ(T) = 10^{\frac{10(E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}))}{0,06}} = 10^{193} \gg 1$$

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

### 3.5 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 a priori une réaction totale ou très avancée.

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

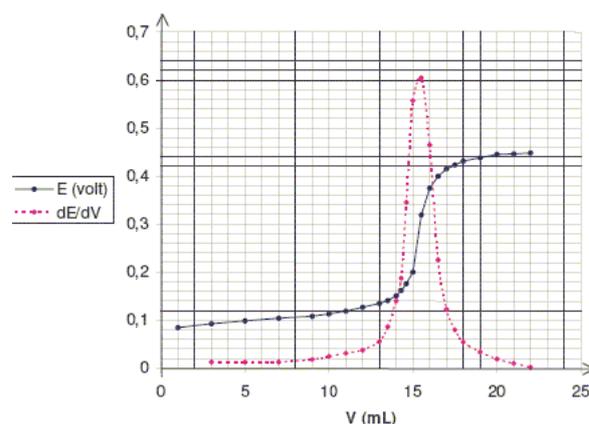
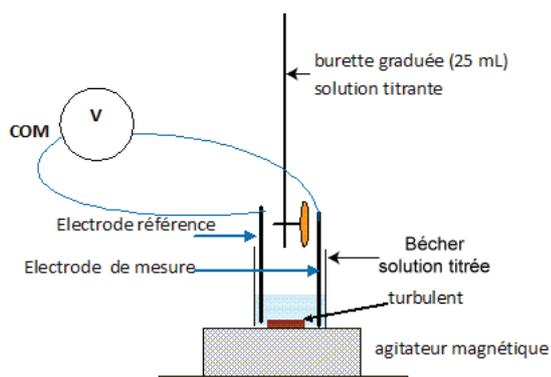
- si  $e > 0$ , on a bien une réaction dans le sens direct ;
- si  $e = 0$  la réaction est à l'équilibre, donc la pile ne débite plus de courant.

## 4 Dosages par titrage

### 4.1 Principe et montage expérimental

Supposons que l'on ait à doser une solution de sulfate de fer (II)  $\text{FeSO}_4$  par une solution de dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . On peut constituer une demi-pile avec une électrode de platine plongeant dans la solution titrée et l'associer avec une demi-pile constituée d'une électrode de référence. En reliant les deux électrodes par un voltmètre, on mesure la tension  $U = V_{\text{sol}} - V_{\text{ref}}$ . On parle de titrage potentiométrique.

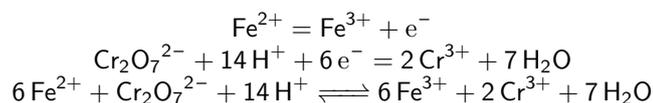
Les courbes de titrage potentiométrique sont très similaires à celles obtenues lors de titrage acido-basique avec des sauts de potentiel plus ou moins marqués, repérés par la méthode des tangentes (ou le maximum de la dérivée du potentiel en fonction du volume).



### 4.2 Équivalence

Pour chacune des réactions de dosage suivantes, écrire l'équation de la réaction et la réaction à l'équivalence.

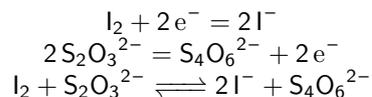
- Dosage des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par une solution de dichromate de potassium (couples :  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ )



---

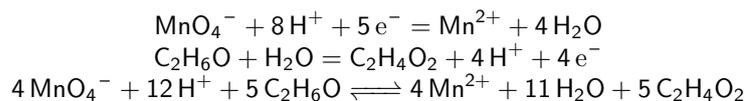
À l'équivalence, on a :  $\boxed{\frac{n(\text{Fe}^{2+})}{6} = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$ .

- Dosage du diode par une solution de thiosulfate de sodium (couples :  $\text{I}_2/\text{I}^-$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )



À l'équivalence, on a :  $\boxed{n(\text{I}_2) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}}$ .

- Dosage de l'éthanol par les ions permanganate (couples :  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )



À l'équivalence, on a :  $\boxed{\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{4} = \frac{n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})}{5}}$ .

## 5.1 Couples redox et potentiel de Nernst

On donne ci-après quelques couples rédox, en précisant l'état physique. 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  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , le pH égal à 4 et les pressions partielles en gaz égales à 0,1 bar.

1.  $Ni_{(aq)}^{2+}$  et  $Ni_{(s)}$  ( $E^\circ = -0,23 \text{ V}$ )
2.  $NO_{2,g}$  et  $NO_{3,(aq)}^-$  ( $E^\circ = -0,80 \text{ V}$ )
3.  $BrO_{3,(aq)}^-$  et  $HBrO_{(aq)}$  ( $E^\circ = +1,45 \text{ V}$ )
4.  $Cu_2O_{(s)}$  et  $Cu_{(s)}$  ( $E^\circ = -0,36 \text{ V}$ )

## 5.2 Potentiel d'équilibre

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

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  $PbO_2/Pb^{2+}$  et  $Pb^{2+}/Pb$  en milieu acide sulfurique concentré. On donne  $E^\circ(PbO_2/Pb^{2+}) = 1,69 \text{ V}$  et  $E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0,13 \text{ V}$ .

Une électrode est constituée de plomb recouvert de dioxyde de plomb, et une électrode est constituée de plomb pur. L'ensemble est immergé dans une solution d'acide sulfurique à  $5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  et de sulfate de plomb à  $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . 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 2 100 fois plus

faible que dans le sang. Les alcootests jetables sont constitués d'un sachet gonflable de 1 L et d'un tube en verre contenant des cristaux jaunes de dichromate de potassium  $K_2Cr_2O_7$  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 :  $E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ ,  $E^\circ(CH_3COOH_{(aq)}/CH_3CH_2OH_{(aq)}) = 0,19 \text{ V}$ ,  $M(K) = 39,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M(Cr) = 52,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 5.5 Métastabilité de l'eau oxygénée

Données :  $E^\circ(O_2/H_2O_2) = +0,68 \text{ V}$ ,  $E^\circ(H_2O_2/H_2O) = +1,78 \text{ V}$ .

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'O<sub>2</sub> 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<sup>-1</sup>. Vérifier quantitativement la dernière phrase, en supposant que O<sub>2</sub> est un gaz parfait.*

## 5.6 Étalonage d'une solution d'ions permanganate

Alerté par la présence d'un dépôt foncé ( $MnO_{2,(s)}$ ) sur les parois d'une bouteille contenant une solution colorée (violette) de permanganate de potassium ( $K^+, MnO_4^-$ ) (dont la concentration initiale était de  $0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), on désire vérifier la concentration de cette solution.

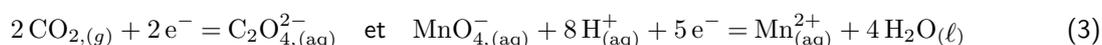
Protocole : On introduit à 298 K une masse  $m_0 = 127,2 \text{ mg}$  d'oxalate de sodium ( $2 Na^+, C_2O_4^{2-}$ ) dans 25 mL d'une solution aqueuse acidifiée puis une pointe de spatule de chlorure de manganèse (II) ( $MnCl_2$ ). L'ensemble est titré par la solution de permanganate de potassium de concentration inconnue, notée  $c_0$ . On mesure un volume  $V_{eq} = 18,7 \text{ mL}$  à l'équivalence. Lors de la réaction, aucune formation de solide ( $MnO_{2,(s)}$ ) 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 :  $E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ ,  $E^\circ(CO_{2,(g)}/C_2O_4^{2-}) = -0,49 \text{ V}$ . Masse molaire de l'oxalate de sodium ( $2 Na^+ ; C_2O_4^{2-}$ ) :  $M = 134,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Correction

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 :

$$K^\circ(T) = 10^{\frac{10}{0,06} (E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{CO}_2(g)/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}))} = 10^{333} \quad (5)$$

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

- 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.
- 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).
- À l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques donc :

$$\frac{c_0 V_{\text{eq}}}{2} = \frac{m_0/M}{5} \iff c_0 = \frac{2m_0}{5MV_{\text{eq}}} = 2,03 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad (6)$$

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 :

$$\frac{u(c_0)}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{u(m_0)}{m_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{eq}})}{V_{\text{eq}}}\right)^2} \quad (7)$$

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 :

$$u(V_{\text{eq}}) = \sqrt{u(V_{\text{ini}})^2 + u(V_{\text{fin}})^2} = \sqrt{u_{\text{lect}}^2 + (u_{\text{bur}} + u_{\text{lec}} + u_{\text{goutte}})^2} = 0,08 \text{ mL} \quad (8)$$

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

## 5.7 Dosage de l'étain

On dispose d'une solution d'étain(II), c'est-à-dire contenant des ions stanneux  $\text{Sn}^{2+}$ , de concentration inconnue  $c$ . L'objectif du dosage est de déterminer cette concentration. Le mode opératoire proposé est le suivant :

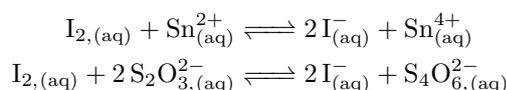
- dans un erlenmeyer de 100 mL, verser 10,0 mL de la solution d'étain (II) à doser ;
  - sous forte agitation, ajouter lentement 5,0 mL d'une solution de diiode de concentration  $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Lors des premiers ajouts, on observe une décoloration de la solution 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.
- (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  $\text{Sn}^{2+}$ , 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.
- En respectant à la lettre le mode opératoire ci-dessus, lors du dosage diiode/thiosulfate, un étudiant repère un volume équivalent  $V_{\text{eq}}$  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.
- Décrire la suite des opérations nécessaires pour diluer dix fois une solution. On précisera bien le nom des instruments utilisés.
  - Pourquoi ces résultats sont-ils discutables ?
  - 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 :  $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$ .

### Correction

- Pipette jaugée.
  - Il s'agit des réactions suivantes :



- 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, donc la réaction est totale.

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

- On trouve après calcul  $K = 10^{16}$ .

- 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 :

$$n(\text{I}_2)_r = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} \iff c_0V(\text{I}_2) - cV(\text{Sn}^{2+}) = \frac{1}{2}c_1V_{\text{eq}} \quad (9)$$

D'où :

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

- 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.
  - 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).
  - On trouve par la même formule que précédemment  $c = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .