
Préparation aux Olympiades Internationales de Chimie 2022

Chimie des solutions (partie 2) : Réactions d'oxydo-réduction

Table des matières

Introduction	1
1 Généralités sur l'oxydo-réduction	2
1.1 Définitions préalables	2
1.2 Nombre d'oxydation	2
1.3 Équilibres d'oxydo-réduction	3
2 Première approche thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction	5
2.1 Notion de potentiel	5
2.2 Loi de Nernst et sens d'évolution d'une réaction d'oxydo-réduction	5
2.3 Diagramme de prédominance	6
3 Applications : pile et dosage	7
3.1 Les piles	7
3.2 Dosage par réaction d'oxydo-réduction	9
3.2.1 Dosage potentiométrique	9
3.2.2 Dosage colorimétrique	12
4 Solutions aux exercices	13

Introduction

Ce cours fait partie du programme de préparation aux 54^{ème} Olympiades Internationales de Chimie dispensé au Lycée du Parc de Lyon. Il sera alors décrit quelques notions importantes de chimie des solutions, en accord avec le programme de présélection des Olympiades. Ce cours se base en grande partie le document réalisé pour la préparation aux Olympiades par Lilian Guillemeney, AgPr à l'ENS de Lyon.

Pour aller plus loin, vous pourrez trouver plus d'informations aux ouvrages de Bruno Fosset (Chimie Tout-en-Un PCSI, Dunod), de Paul Arnaud (Chimie Physique, Dunod) ou de Anne-Sophie Bernard (Techniques expérimentales en Chimie, Dunod).

1 Généralités sur l'oxydo-réduction

1.1 Définitions préalables

Prenons l'exemple du sodium métallique $\text{Na}_{(s)}$ et de l'ion sodium Na^+ :

L'**oxydation d'une espèce** est la perte d'électron(s) de cette espèce : $\text{Na} = \text{Na}^+ + e^-$

Na est le **réducteur** (ou la forme réduite) : c'est l'espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons, donc de s'oxyder.

La **réduction d'une espèce** est le gain d'électron(s) de cette espèce selon $\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$

Na^+ est l'**oxydant** (ou la forme oxydée) : c'est l'espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons, donc de se réduire.

Couple oxydant-réducteur : Couple d'espèces noté Oxydant/Réducteur que l'on peut relier par une relation d'échange électronique : $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$ avec n le nombre d'électrons mis en jeu.

💡 Exemple :

Le diiode I_2 est l'oxydant du couple I_2/I^- : $\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$

On fera attention au fait qu'une même espèce chimique peut appartenir à deux couples Ox/Red différents. On parle alors d'**ampholyte** ou d'une espèce **amphotère**.

💡 Exemple :

Dans le couple Fe^{2+}/Fe ; Fe^{2+} est l'oxydant (ou la forme oxydée) : $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$

Dans le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; Fe^{2+} est le réducteur (ou la forme réduite) : $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$

Notons que le signe « = » signifie que la réaction est **renversible** : elle peut s'effectuer dans les deux sens.

1.2 Nombre d'oxydation

Le **degré (ou nombre) d'oxydation (DO)** d'un atome dans un ion ou une molécule est un nombre (positif ou négatif) qui représente l'état d'oxydation d'un élément chimique engagé dans un ion ou une molécule. Pour calculer le DO de chaque élément au sein d'une espèce chimique, **on attribue arbitrairement les électrons de chaque liaison à l'atome le plus électronégatif** impliqué dans cette liaison : le DO est alors *la charge fictive* que porte chaque élément.

💡 Exemple :

Considérons la molécule d'acide chlorhydrique HCl . Le chlore étant plus électronégatif que l'hydrogène : $\chi(\text{Cl})=3,2 > \chi(\text{H})=2,2$ on attribue les électrons de la liaison H-Cl à Cl qui se retrouve avec un électron excédentaire par rapport à la valence de l'élément chlore, il a alors une charge négative. L'hydrogène est déficitaire d'un électron, il est chargé positivement. D'où $\text{DO}(\text{Cl})=(-1)$ et $\text{DO}(\text{H})=(+1)$.

Les réactions d'oxydo-réduction mettant en jeu des transferts d'électrons, elles vont s'accompagner de variations du DO des éléments impliqués :

Quand un élément est oxydé, son DO augmente; quand il est réduit, son DO diminue.

Le DO sera notamment utile à la prévision de la réactivité chimique entre deux entités et à l'équilibrage des réactions d'oxydo-réduction.

Généralités sur le calcul de DO :

1. Le DO d'un élément dans une espèce monoatomique est égal à la charge algébrique de cette espèce. Dans Fe^{3+} $DO(Fe)=+III$; pour le sodium solide $DO(Na)=0$
2. Le DO des éléments d'un corps simple (O_2 , C, Fe, H_2 ...) est égal à 0.
3. L'oxygène O a généralement un DO de -II (oxyde) ou parfois -I (dans les peroxydes).
4. L'hydrogène H est au DO = +I lorsqu'il est uni à des éléments non métalliques et est au DO = -I lorsqu'il est uni à des éléments métalliques. (comme pour les hydrures H^- , dans LiH, etc...).
5. Les alcalins (1^{re} colonne du tableau périodique) ont un DO = +I lorsqu'ils sont combinés à d'autres éléments.
6. Les alcalino-terreux (2^{me} colonne du tableau périodique) ont un DO = +II lorsqu'ils sont combinés à d'autres éléments.

Dans un édifice chimique, **la somme des degrés d'oxydation est égale à la charge électrique globale de l'édifice.**

Exemple :

Dans le cas de l'ion nitrate NO_3^- . Les électrons des liaisons (cf formule de Lewis) sont tous attribués aux oxygènes, plus électronégatifs que l'azote qui perd ainsi tous ses électrons, d'où $DO(N)=(+V)$. Chaque oxygène fait le plein de sa couche externe et possède un $DO(O)=(-II)$. Si on somme les DO de chaque éléments, on obtient : $5 + 3 \times -2 = -1$ qui est bien la charge de l'ion nitrate.

Exercice 1

Calculer les DO dans les molécules et ions suivants : $HClO_4, ClO_4^-, ClO_3^-, Na_2SO_4, Fe_2O_3, H_2O_2$

A l'aide des DO déterminés, préciser si les réactions permettant de passer de l'acide perchlorique aux ions perchlorates d'une part, des chlorates aux perchlorates d'autre part, sont ou non des réactions d'oxydoréduction.

↪ Correction à la fin du photocopié.

On appellera réaction de **dismutation** par ailleurs une réaction où le DO d'un même élément se voit augmenter et diminuer simultanément.

Par exemple : $2Cu^+ (aq) = Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$

On appellera réaction de **médiamutation** ou de rétrodismutation la réaction « inverse » d'une dismutation.

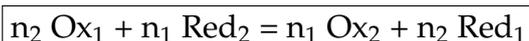
Par exemple : $2H_2O + 2MnO_4^- + 3Mn^{2+} = 5MnO_2 + 4H^+$

1.3 Équilibres d'oxydo-réduction

Considérons deux couples redox : Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 tels que :



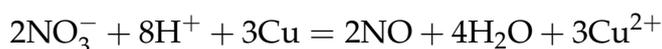
Une réaction d'oxydo-réduction est un transfert d'électron(s) entre le réducteur d'un couple vers l'oxydant de l'autre couple. L'équation de la réaction s'écrit :



MÉTHODOLOGIE POUR ÉQUILIBRER UNE RÉACTION D'OXYDO-RÉDUCTION :

- **Étape 1** : écrire et équilibrer chaque demi-équation rédox :
 1. Choisir les coefficients stoechiométriques devant l'espèce oxydée et l'espèce réduite de façon à assurer la conservation des éléments.
 2. Assurer la conservation de l'élément oxygène en ajoutant des molécules d'eau H_2O (en général du côté du réducteur) en stoechiométrie adaptée.
 3. Assurer la conservation de l'élément hydrogène en ajoutant des protons H^+ (en général du côté de l'oxydant) en stoechiométrie adaptée.
 4. Ajuster les charges en notant le bon nombre d'électrons nécessaires.
- **Étape 2** : Ajuster l'équation globale, en faisant une combinaison linéaire des deux demi-équations de façon à assurer un même nombre d'électrons échangés entre les deux couples
- **Étape 3** : Vérifier la conservation en éléments et en charges.

Dans le cas de la réaction d'oxydo-réduction entre les couples NO_3^- / NO et Cu^{2+} / Cu en milieu acide. L'équation de la réaction s'écrit :



Nous avons établi précédemment que dans les ions nitrates, $DO(N)=+V$ et dans le monoxyde d'azote $DO(N)=+II$. Dans Cu et Cu^{2+} nous avons respectivement $DO(Cu)=0$ et $DO(Cu)=+II$. Le degré d'oxydation de l'azote diminue de trois : il est réduit. Le DO du cuivre augmente de deux, il est donc oxydé. **La variation du DO correspond au nombre d'électrons échangés!** Si on somme les *variations* des DO, on obtient $2 \times \Delta DO(N) + 3 \times \Delta DO(Cu) = 0$. **Dans une réaction d'oxydo-réduction, la somme des variations des DO des éléments impliqués est nulle.**



Exercice 2

- a. Équilibrer les demi-équations redox relatives au couple MnO_4^- (permanganate) / Mn^{2+} et Fe^{3+} / Fe^{2+}
 - b. Donner l'équation d'oxydo-réduction entre l'ion permanganate et l'ion fer II.
 - c. Écrire la réaction d'oxydation de Fe^{2+} par $Cr_2O_7^{2-}$ en considérant les couples Fe^{3+} / Fe^{2+} et $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ et en équilibrant les demi-équations redox en utilisant le calcul des degrés d'oxydation.
- ↪ Correction à la fin du polycopié.

En règle générale, **ce sera l'oxydant le plus fort qui réagira avec le réducteur le plus fort...** Mais comment qualifier la notion de "force" d'un oxydant ou d'un réducteur ?

Par analogie avec les couples acido-basiques, on cherchera à classer les couples redox sur une échelle, en utilisant donc une grandeur thermodynamique : le potentiel standard du couple redox.

2 Première approche thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

2.1 Notion de potentiel

Une **demi-pile** est l'ensemble constitué d'un métal (conducteur électronique) en contact avec un électrolyte (conducteur ionique) en présence des deux espèces d'un couple Ox/Red. Le métal permettant de faire la jonction entre la demi-pile et un circuit électrique est appelé **électrode**.

À une électrode on associe un **potentiel d'électrode**, qui est une grandeur exprimée en volts. Il n'est pas possible de mesurer un potentiel directement, **seule une différence de potentiel est mesurable**. Ainsi pour pouvoir mesurer et comparer le potentiel d'une électrode, il est nécessaire de l'associer à une électrode dont le potentiel est connu et constant, qu'on appelle électrode de référence : il s'agit de l'**Électrode Standard à Hydrogène (ESH)**.

L'ESH fait intervenir le couple $H^+ / H_{2(g)}$: elle est constituée d'une lame de platine plongée dans une solution d'ions H^+ à une concentration de 1 mol.L^{-1} dans laquelle on fait buller du dihydrogène à la pression partielle $P_{H_2}=1 \text{ bar}$. Le potentiel de cette demi-pile (qu'on appellera dans la suite *électrode* par abus de langage) est fixé à $0,00V$ pour toute température. Cette électrode n'existe pas *en pratique*, on utilisera d'autres électrodes de référence pour mesurer expérimentalement des différences de potentiels.

On joint la demi-pile de l'électrode de référence à la demi-pile à étudier par une jonction électrolytique pour former une pile. On peut alors mesurer sa différence de potentiel entre les deux électrodes avec un voltmètre.

On définit alors le **potentiel d'un couple oxydoréduction** (noté $E(\text{Ox}/\text{Red})$) comme la force électromotrice (ou tension à vide) de la pile constituée d'une part d'une électrode au contact du couple considéré et d'autre part d'une ESH.

Si les constituants de la demi-pile du couple étudié sont dans leur *état standard*, la f.é.m mesurée donne alors le **potentiel standard d'oxydoréduction** (noté $E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$).

Le but est maintenant de prévoir l'évolution d'un équilibre d'oxydoréduction à partir des potentiels standard tabulés des couples mis en jeu. On exprimera par ailleurs la force d'un oxydant (ou d'un réducteur) en classant les couples Ox/Red considérés sur une échelle de potentiel par rapport à au couple Ox/Red de référence : H^+ / H_2 .

2.2 Loi de Nernst et sens d'évolution d'une réaction d'oxydo-réduction

Pour une réaction écrite *dans le sens de la réduction* : $\alpha \text{ Ox} + n e^- = \beta \text{ Red}$, il est possible de calculer le potentiel redox de ce couple **par rapport à l'ESH** via la loi de Nernst :

$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha}{(a_{\text{Red}})^\beta} \right) \quad (1)$$

$E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$ représente le **potentiel standard du couple Ox/Red** donné généralement à 25°C (ne dépend que de la température), a_i est l'activité de l'espèce i considérée (assimilée à la concentration de i pour des solutions diluées, à la pression partielle de i pour un gaz, et à 1 pour un solide), $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits, T la température, n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday valant $F=96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

⚠ la loi de Nernst n'est valable qu'à l'équilibre électrochimique, c'est à dire quand aucun courant ne traverse la pile!

Si la demi-réaction fait intervenir des ions H^+ ou OH^- , il faut absolument équilibrer la réaction avec des ions H^+ (même si la réaction étudiée se passe en milieu basique!) car les potentiels standard utilisés sont donné « à $pH=0$ ». La concentration en H^+ interviendra dans l'expression du potentiel au numérateur s'ils sont du côté de l'oxydant dans l'équation de la réaction, et au dénominateur s'ils sont du côté du réducteur.

Enfin pour un couple donné et la demi-équation qui lui correspond, écrite dans le sens de la réduction, l'enthalpie libre de réaction Δ_rG à T et P considérées sera exprimée par :

$$\Delta_rG = -nFE(Ox/Red) \quad (2)$$

Exercice 3

- a. Donner à l'aide de la loi de Nernst $E(MnO_4^-/Mn^{2+})$, $E(Fe^{3+}/Fe^{2+})$, $E(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})$ en fonction de la température et des concentrations des espèces considérées.
- b. Donner l'enthalpie libre standard de réaction des ions permanganates avec les ions fer II. Donner l'enthalpie libre standard de réaction des ions chrome III avec les ions fer III. Laquelle de ces deux réactions est favorisée thermodynamiquement ?

Données : $E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V/ESH}$, $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V/ESH}$,
 $E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,36 \text{ V/ESH}$

↪ Correction à la fin du polycopié.

Pour une réaction redox, la valeur de Δ_rG obtenue par combinaison linéaire des enthalpies libres individuelles des demi-réactions redox (cf exercice ci-dessus) permettra de définir si la réaction est spontanée thermodynamiquement ($\Delta_rG < 0$) ou non ($\Delta_rG > 0$). On pourra en outre remonter à la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction si l'on calcul l'enthalpie libre standard de réaction compte tenu que

$$\Delta_rG^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (3)$$

On démontre ainsi que la réaction thermodynamiquement favorisée aura lieu entre l'oxydant le plus fort (càd celui du couple redox ayant le potentiel standard le plus élevé) avec le réducteur le moins fort (càd celui du couple redox ayant le potentiel standard le plus faible) : c'est ce qu'on appelle tout à fait informellement la "règle du gamma", par référence au tracé que l'on fait entre espèces redox positionnées sur une échelle des potentiels standards (cf partie sur le dosage pour un exemple).

Exercice 4

Calculer la constante de réaction de la réaction des ions permanganates avec les ions fer II.

Données : $E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V/ESH}$, $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V/ESH}$.

↪ Correction à la fin du polycopié.

2.3 Diagramme de prédominance

Dans le cas de l'exercice 3 et 4, il était possible de prévoir le sens spontané de réaction d'oxydoréduction des ions permanganates avec le fer (II) en étudiant l'allure des diagrammes de prédominance ou d'existence et leur superposition.

En effet, pour un couple Ox/Red donné de potentiel standard E° : d'après la loi de Nernst, à $E < E^\circ$, la forme Red prédomine. Si $E = E^\circ$, $[Ox] = [Red]$ et si $E > E^\circ$, c'est la forme Ox qui domine. Ainsi dans le cas des ions Fe^{2+} et MnO_4^- , la superposition des diagrammes de prédominance

montre qu'il n'est pas possible de trouver un domaine de stabilité commun aux espèces MnO_4^- et Fe^{2+} . Ces deux espèces sont donc amenées à réagir pour fournir les ions Fe^{3+} et Mn^{2+} pour lesquels il existe effectivement un domaine commun de stabilité.

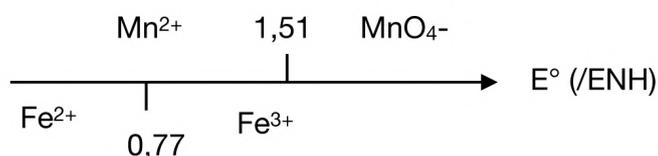


FIGURE 1 – Diagramme de prédominance

3 Applications : pile et dosage

3.1 Les piles

Une **pile** est un générateur électrochimique siège d'une réaction d'oxydoréduction spontanée.

Un **accumulateur** est un générateur électrochimique qui est possible de fonctionner comme une pile (donc de débiter du courant) ou d'être rechargé à l'aide d'un générateur extérieur.

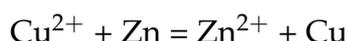
On a constitution d'une pile dès lors que l'on relie par une jonction électrolytique (pont salin ou membrane poreuse) deux électrodes de potentiels différents, elles-mêmes reliées ensemble par un circuit électrique. La **force électromotrice** de la pile ($fem > 0$) est égale à la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes.

Étudions le cas de la pile Daniell. La pile Daniell est un assemblage de deux **demi-piles** basée sur des systèmes redox : une électrode de cuivre Cu dans une solution de Cu^{2+} et une électrode de zinc Zn dans une solution de Zn^{2+} .

Convention d'écriture : $\text{Cu(s)}/\text{Cu}^{2+}(\text{aq})//\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn(s)}$

où / symbolise un changement de phase et // une jonction ionique (pont salin ou membrane).

Calcul de fem : On a $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V/ESH}$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V/ESH}$. La réaction spontanée quand la pile débite sera



provenant de la somme des demi-équations $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$ et $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$. Pour être sûr que cette réaction ait lieu dans ce sens en fait, il faut calculer le potentiel de Nernst de chaque demi-pile :

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,03 \log[\text{Cu}^{2+}] \quad (4)$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03 \log[\text{Zn}^{2+}] \quad (5)$$

On voit que $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) < E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ pour $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}] > 10^{36,7}$ donc la réaction est bien favorisée thermodynamiquement dans ce sens là. La borne + (là où arrivent les électrons et où a lieu la réaction de réduction) sera toujours l'électrode de cuivre.

Zn est donc oxydé en Zn^{2+} , les électrons "partent" du Zn : il y a oxydation, le Zn est l'**anode** de la pile.

Cu^{2+} est réduit en Cu, les électrons "arrivent" au cuivre : il y a réduction, le cuivre est la **cathode** de la pile.

La fem peut être mesurée par un voltmètre et calculée par la loi de Nernst :

$$fem = E^+ - E^- = E(Cu^{2+}/Cu) - E(Zn^{2+}/Zn) \quad (6)$$

$$fem = [E^\circ(Cu^{2+}/Cu) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn)] + 0,03 \log \frac{[Cu^{2+}]_{initial}}{[Zn^{2+}]_{initial}} \quad (7)$$

Pour des concentrations initiales identiques $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 10^{-2}$ M par exemple, on trouve $fem = 1,1$ V.

Calcul des concentrations finales dans chaque compartiments :

$$\Delta rG^\circ_T = -RT \ln K^\circ$$

$$\text{Or } \Delta rG^\circ_T = -2F[E^\circ(Cu^{2+}/Cu) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn)]$$

En égalisant les deux expressions et en passant au log décimal :

$$\log K = \frac{1}{0,03} \cdot [E^\circ(Cu^{2+}/Cu) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn)] = 36,7 \quad (8)$$

La réaction est totale.

	$[Cu^{2+}]$ en mol/L	$[Zn^{2+}]$ en mol/L
t=0	10^{-2}	10^{-2}
t>(t=0)	10^{-2-x}	10^{-2+x}
$t_{equilibre}$	~ 0	$2 \cdot 10^{-2}$

Quand la pile débite, on voit que $E(Cu^{2+}/Cu)$ va diminuer et que $E(Zn^{2+}/Zn)$ va augmenter (cf loi de Nernst), donc que la fem va diminuer. Lorsque l'équilibre est atteint, on a $fem=0$ soit :

$$E(Cu^{2+}/Cu) = E(Zn^{2+}/Zn) \quad (9)$$

Effet d'une augmentation de pH dans le compartiment anodique : On notera que le pH peut aussi avoir une influence sur la fem de certaines piles : pour la pile Daniell par exemple, augmenter le pH conduit à l'apparition d'hydroxyde de zinc qui conduit à augmenter la fem de la pile si le compartiment cathodique est inchangé.

En effet on aura l'équilibre suivant : $Zn(OH)_2 = Zn^{2+} + OH^-$ de $pK_s = 13,7$.

$$E(Zn^{2+}/Zn) = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + 0,03 \log [Zn^{2+}] \quad (10)$$

$$E(Zn^{2+}/Zn) = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + 0,03 \log (K_s / [OH^-]^2) \quad (11)$$

$$E(Zn^{2+}/Zn) = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + 0,03 \log (K_s \cdot [H_3O^+]^2 / K_e^2) \quad (12)$$

$$E(Zn^{2+}/Zn) = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + 0,03 \log (K_s / K_e^2) - 0,06 \cdot pH \quad (13)$$

Comme $fem = E(Cu^{2+}/Cu) - E(Zn^{2+}/Zn)$, la fem augmentera bien avec le pH du compartiment anodique.

✍ Exercice 5

Soit la pile $\text{Li} / \text{Li}^+ (0,1 \text{ mol/L}) // \text{F}^- (0,01 \text{ mol/L}), \text{F}_2 (10^5 \text{ bars}) / \text{Pt}$. Donner :

- La réaction redox qui a lieu dans chaque compartiment
- Le pôle positif
- La fem
- La réaction chimique qui a lieu lorsque la pile débite
- La constante d'équilibre de cette réaction
- Le $\Delta_r G^\circ(298\text{K})$ de cette réaction On donne $E^\circ(\text{Li}^+ / \text{Li}) = -3,04 \text{ V/ESH}$ et $E^\circ(\text{F}_2 / \text{F}^-) = 2,87 \text{ V/ESH}$.

Pour aller plus loin : faire de même avec la pile $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+} (0,1 \text{ mol/L}), \text{Fe}^{2+} (0,1 \text{ mol/L}) // \text{Ag}^+ (0,01 \text{ mol/L}) / \text{Ag}$. On donne $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V/ESH}$ et $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,8 \text{ V/ESH}$.

↪ Correction à la fin du polycopié.

3.2 Dosage par réaction d'oxydo-réduction

Intéressons nous au dosage des ions Sn^{2+} ($E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V/ESH}$) par des ions Co^{3+} ($E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,82 \text{ V/ESH}$) que l'on peut réaliser soit par mesure du potentiel redox du milieu (càd par **potentiométrie**), en utilisant une électrode de platine et une ECS, soit par utilisation d'un indicateur coloré.

3.2.1 Dosage potentiométrique

Un potentiomètre (voltmètre) mesure la différence de potentiel entre une **électrode indicatrice** (ou de travail) et une **électrode de référence**, plongées dans la solution à étudier. On en profitera pour noter la classification des différentes sortes d'électrodes (qui pour rappel est l'association d'un conducteur électronique (métal, graphite, etc) et d'un conducteur ionique (solution électrolytique), soit une demi-pile) en trois types :

1^{ère} espèce	Un métal plonge dans une solution contenant son cation. Exemple : $\text{Ag}_{(s)} \text{Ag}_{(aq)}^+$
2^{ème} espèce	Un métal recouvert d'un de ses précipités plonge dans une solution contenant l'anion du précipité. Exemple : $\text{Ag}_{(s)} \text{AgCl}_{(s)}, \text{Cl}_{(aq)}^-$
3^{ème} espèce	Un métal inerte ou du graphite plonge dans une solution contenant les deux espèces d'un couple oxydant/réducteur. Exemple : $\text{Pt}_{(s)} \text{Fe}_{(aq)}^{2+}, \text{Fe}_{(aq)}^{3+}$

Le potentiel d'une **électrode indicatrice** dépend de la concentration en espèces électroactives présentes en solution. Selon la nature des espèces dont on veut mesurer la concentration, on pourra utiliser plusieurs types d'électrodes indicatrices : des électrodes métalliques (exemple de l'électrode d'argent qui est une électrode de 1^{ère} espèce, ou de l'électrode de platine qui est une électrode de 3^{ème} espèce), ou encore des électrodes spécifiques. Ces dernières mesurent la différence de potentiel de part et d'autre d'une membrane sélective à l'espèce en question : c'est notamment le cas de l'électrode en verre utilisée pour mesurer le pH d'une solution, mais aussi d'autres électrodes sensibles par exemple aux fluorures, aux ions calcium ou au dioxyde de carbone.

Puisque l'on ne peut mesurer que des différences de potentiel, on utilisera toujours en parallèle d'une électrode indicatrice une **électrode de référence**, de potentiel fixe (constant) pour une température donnée (le potentiel d'une électrode de référence ne dépendant que de la température) et tabulé par rapport à l'ESH. Les électrodes de référence usuelles sont de seconde espèce :

Électrode de référence	Composition	E _{réf} /V
Chlorure d'argent	Ag _(s) AgCl _(s) , KCl _(sat.)	0,199
Calomel saturée (E.C.S.)	Hg _(ℓ) Hg ₂ Cl _{2(s)} , KCl _(sat.)	0,248
Sulfate mercurieux	Hg _(ℓ) Hg ₂ SO _{4(s)} , K ₂ SO _{4(sat.)}	0,650

Exemples d'électrodes de référence. Les potentiels de référence sont donnés à 298 K par rapport à l'E.S.H.

FIGURE 2 – Quelques électrodes de références classiques

Exercice 6

Établir par la loi de Nernst le potentiel du couple Hg₂Cl₂/Hg et conclure quant au moyen utilisé pour garder un tel potentiel constant.

↪ Correction à la fin du polycopié.

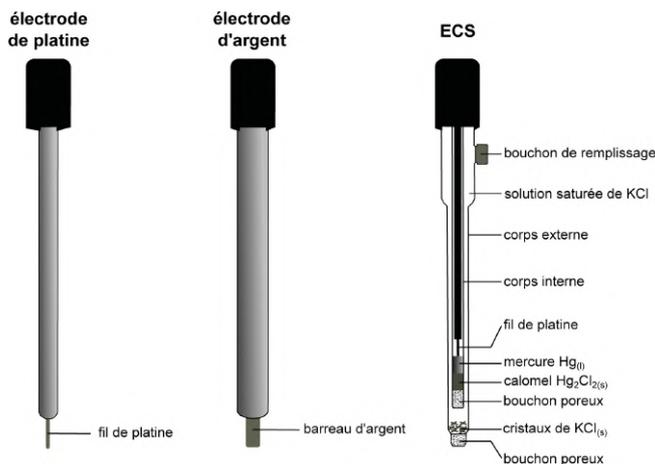
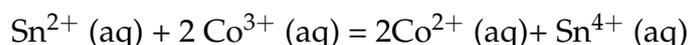


FIGURE 3 – Schémas d'électrodes indicatrices et de référence

La réaction de dosage est :



La réaction est totale :

$$K = \exp(-\Delta rG / RT) = \exp([-2F \cdot (E^\circ(\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+})) / RT) = 2,9 \cdot 10^{56} \quad (14)$$

On pourra réaliser le tableau d'avancement suivant (quantités en mol) :

	Sn ²⁺ +	2 Co ³⁺ =	2 Co ²⁺ +	Sn ⁴⁺
t=0	CsVs	CcVc		
teq > t > 0	CsVs - 1/2.CcVc	0	CcVc	1/2.CcVc
teq	0	0	CcVe = 2.CsVs	CsVs
t > teq	0	CcVc-2.CsVs	2.CsVs	CsVs

- **AVANT l'équivalence :**

$$E(/ESH) = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + 0,03.\log\left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]_{\text{avant.eq}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{avant.eq}}}\right) \quad (15)$$

En remplaçant avec les expressions du tableau d'avancement et compte-tenu que $2 \text{CsVs} = \text{CcVe}$, alors :

$$E(/ESH) = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + 0,03.\log\left(\frac{V_c}{V_e + V_c}\right) \quad (16)$$

Si l'on utilise une ECS lors des mesures (ou toute autre électrode de référence), il faudra bien penser à se ramener au potentiel par rapport à l'ESH en corrigeant le potentiel mesuré : $E(/ESH) = E(/ECS) - 0,248$ en V/ESH.

A $V_c = \frac{V_e}{2}$, on aura :

$$E(/ESH) = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) \quad (17)$$

- **APRÈS l'équivalence :**

$$E(/ESH) = E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + 0,03.\log\left(\frac{[\text{Co}^{3+}]_{\text{apres.eq}}}{[\text{Co}^{2+}]_{\text{apres.eq}}}\right) \quad (18)$$

Soit :

$$E(/ESH) = E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + 0,06.\log\left(\frac{V_c - V_e}{V_e}\right) \quad (19)$$

Si l'on utilise une ECS lors des mesures (ou toute autre électrode de référence), il faudra bien penser à se ramener au potentiel par rapport à l'ESH en corrigeant le potentiel mesuré : $E(/ESH) = E(/ECS) - 0,248$ en V/ESH.

Pour $V_c = 2 V_e$, on aura :

$$E(/ESH) = E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) \quad (20)$$

- **À l'équivalence**, le potentiel n'est pas défini en soi : on a un **potentiel mixte** (et non plus défini par l'un ou l'autre des couples redox mis en jeu).

Le suivi du potentiel en fonction du volume de Co^{3+} versé met en évidence un saut de potentiel à l'équivalence, et permet alors de remonter à la concentration inconnue en ions Sn^{2+} (Fig. 4).

On peut également réaliser ce dosage par méthode colorimétrique avec un indicateur coloré.

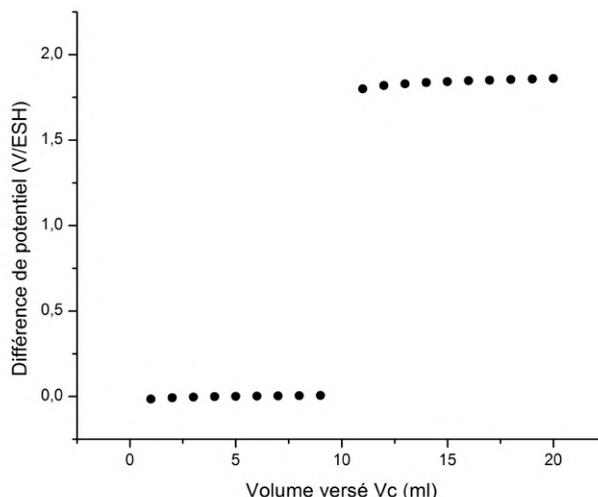


FIGURE 4 – *Courbe de dosage* : Représentation graphique de la différence de potentiel mesurée ΔE en V/ESH par rapport au volume versé V_c en mL. On détermine ensuite par la méthode des tangentes ou de la dérivée le volume à l'équivalence, au saut de potentiel : $V_e = 10$ mL. Puisqu'à l'équivalence $C_c V_e = 2C_s V_s$, connaissant C_c , V_e et V_s on en déduit la concentration inconnue en ion étain (+II) C_s .

3.2.2 Dosage colorimétrique

Un **indicateur d'oxydoréduction** est une molécule (ou un ion) organique dont la forme oxydée possède une couleur différente de la forme réduite. Pour un dosage, le potentiel du couple I_{Ox}/I_{Red} doit être voisin du potentiel à l'équivalence.

Avant l'équivalence, on est dans un milieu réducteur et c'est la forme réduite de l'indicateur qui sera visible.

Après l'équivalence on est dans un milieu oxydant et c'est donc la forme oxydée qui sera visible (cf Figure 5).

Les solutions aqueuses des formes oxydées et réduites de l'indicateur coloré rédox sont donc de couleurs différentes.

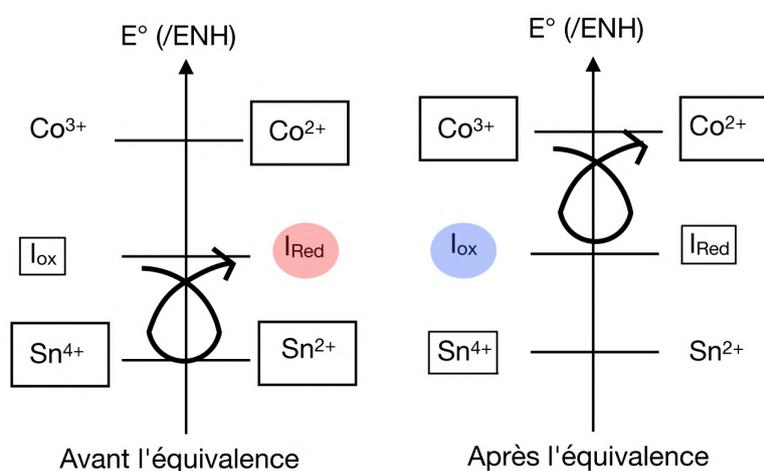


FIGURE 5 – Dosage par réaction d'oxydoréduction

Contrairement aux indicateurs acido-basiques, les zones de virages ne sont pas précisées pour les indicateurs colorés rédox, car ce sont des plages de potentiel étroites déduites de la formule de Nernst.

Indicateur	$E_{/E.S.H.}^{\circ} / V$ à 25 °C et pH = 0	Couleurs des solutions	
		milieu oxydant	milieu réducteur
Ferroïne	1,06	bleu	rouge
2,6-Dichloroindophénol	0,67	bleu	incolore
Bleu de méthylène	0,53	bleu	incolore

4 Solutions aux exercices

Solution exercice 1 :

Il suffit d'attribuer les électrons à l'élément le plus électronégatif pour une liaison considérée et faire en sorte que la somme des DO vaille la charge totale de l'édifice considéré.

HClO_4 : DO(O) = -II, DO(H) = +I, DO(Cl) = +VII

ClO_4^- : DO(O) = -II, DO(Cl) = +VII : la réaction de passage de l'acide perchlorique aux ions perchlorate n'est pas une réaction redox (pas de changement de DO) mais une réaction acide/base.

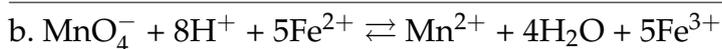
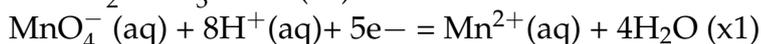
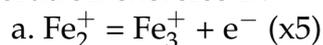
ClO_3^- : DO(O) = -II, DO(Cl) = +V : La réaction permettant de passer des chlorate aux perchlorate est une réaction d'oxydation. (augmentation du DO).

Na_2SO_4 : DO(Na)=+II, DO(S)=+VI, DO(O)=-VIII

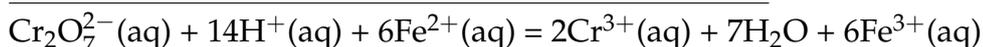
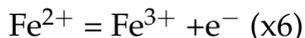
Fe_2O_3 : DO(O) = -II, DO(Fe) = +III

H_2O_2 : DO(H)= +I, DO(O) = -I.

Solution exercice 2 :



NB : DO(Cr dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) = +VI et DO(Cr dans Cr^{3+}) = +III. 3 électrons sont échangés par atome de chrome, hors deux chromes sont impliqués dans la demi-équation et donc 6 électrons sont en fait échangés.



Solution exercice 3 :

a. Cf demi-équation de la solution de l'exercice 2 :

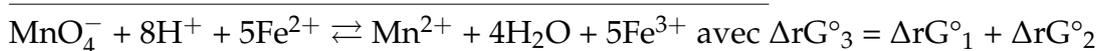
$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - \frac{RT}{5F} \ln \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8} \right) \quad (21)$$

$$E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \quad (22)$$

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) - \frac{RT}{6F} \ln \left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}} \right) \quad (23)$$

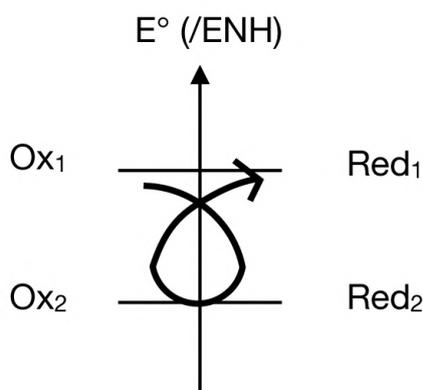
$$(24)$$

b. $5\text{Fe}_2^+ = 5\text{Fe}_3^+ + 5e^-$ avec $\Delta rG^\circ_1 = +5FE^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$ (inversion de sens d'écriture)
 $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8\text{H}^+ (\text{aq}) + 5e^- = \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$ avec $\Delta rG^\circ_2 = -5FE^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$



$$\text{Soit } \Delta rG^\circ_3 = 5F(E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})) = -3,57 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta rG^\circ_3 < 0$: la réaction évoluera dans le sens gauche-droite dans les conditions standards : on retrouve alors la "règle du gamma" : pour deux couples $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$ et $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$ tels que $E^\circ_1 > E^\circ_2$, la réaction entre Ox_1 et Red_2 sera spontanée thermodynamiquement.



En procédant de même avec la réaction $2\text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq}) + 14\text{H}^+ (\text{aq}) + 6\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$, le calcul de l'enthalpie libre associée donne $\Delta rG^\circ_4 = 3,41 \cdot 10^5 > 0$: la réaction n'est pas spontanée dans le sens gauche-droite et dans les conditions standards.

Connaissant température et concentration, on peut ensuite déterminer le sens d'évolution d'une réaction redox en dehors des conditions standards avec une méthodologie identique à celle exposée précédemment, à savoir en calculant le $\Delta rG = -n \cdot F \cdot \Delta E$ de la réaction considérée et en le comparant par rapport à 0. On peut aussi remonter à la différence de potentiel associée ΔE en fonction des potentiels standards des différents couples considérés, grâce à la relation de Nernst.

Solution exercice 4 :

En repartant des résultats de l'exercice 3 : $\Delta rG^\circ_3 = 5F(E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})) = -3,57 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta rG^\circ_3 = -RT \ln K_T^\circ \text{ et à } 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K on a } K^\circ = 3,9 \cdot 10^{62}$$

Solution exercice 5 :

Soit la pile $\text{Li} / \text{Li}^+ (0,1 \text{ mol/L}) // \text{F}^- (0,01 \text{ mol/L}), \text{F}_2 (10^5 \text{ bars}) / \text{Pt}$, à $T=298\text{K}$.

Après application de la règle du gamma, on pourra prévoir :

-Une oxydation à l'anode (pôle - de la pile) : $\text{Li} = \text{Li}^+ + e^-$

-Une réduction à la cathode (pôle + de la pile) : $\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$

Lorsque la pile débite : $2\text{Li} + \text{F}_2 \rightleftharpoons 2\text{Li}^+ + 2\text{F}^-$

$$E(\text{Li}^+ / \text{Li}) = E^\circ(\text{Li}^+ / \text{Li}) - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{[\text{Li}^+]} \right) = -3,10 \text{ V} / \text{ESH} \quad (25)$$

$$E(\text{F}_2 / \text{F}^-) = E^\circ(\text{F}_2 / \text{F}^-) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{F}^-]^2 \times P^\circ}{c^\circ \times P_{\text{F}_2}} \right) = 2,93 \text{ V} / \text{ESH} \quad (26)$$

On aura pris $c^\circ = 1 \text{ M}$ et $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

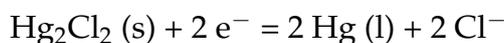
D'où $\text{fem} = E^+ - E^- = 6,03 \text{ V}$.

Calculons maintenant $\Delta rG^\circ = -2F \Delta E^\circ = -2F (2,87 + 3,04) = -1,14 \cdot 10^6 \text{ J/mol}$.

Or $\Delta rG^\circ = -RT \ln K^\circ$. Et à 298K , $K^\circ(298\text{K}) = \exp(460)$

Solution exercice 6 :

Au sein de l'ECS est mis en jeu le couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) / \text{Hg} (\text{l})$ avec pour demi-équation redox associée :



Si l'on écrit la relation de Nernst :

$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) + \frac{0,06}{2} \cdot \log \left(\frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{(a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2)} \right) \quad (27)$$

$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) - 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cl}^- (\text{aq})]}{c^\circ} \right) \quad (28)$$

où $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. On voit que pour garder un potentiel constant, il est nécessaire de garder constant la concentration en ions chlorures : d'où l'intérêt d'utiliser une solution saturée en chlorure de potassium en son sein.

Ce type d'électrode est peu à peu banni des laboratoires du fait de la toxicité du mercure sous forme liquide qu'elle contient.