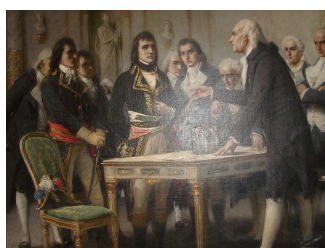


4 – RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

L'ÉLECTROCHIMIE a logiquement suivi le développement des recherches sur l'électricité, qui ont occupé les physiciens durant tout le 18^e siècle. La controverse entre Luigi GALVANI et Alessandro VOLTA sur la nature de l'électricité circulant dans le corps de animaux, a amené ce dernier à concevoir des dispositifs permettant de produire des tensions de plus en plus grandes. Il a ainsi mis au point les premières piles électrochimiques.

L'existence des piles a permis à l'électrochimie de progresser rapidement. Le chimiste anglais Humphry DAVY réalisa l'électrolyse de solutions aqueuses de différents sels, à partir desquelles il mit en évidence que la particule libérée par les acides était l'ion H^+ . Il réalisa également des électrolyses de sels fondus, qui lui permirent d'isoler des métaux alcalins (sodium, potassium) et alcalino-terreux (magnésium, calcium, strontium, baryum), découvrant du même coup ces éléments chimiques. Michael FARADAY domina les recherches en électrochimie dans la première moitié du 19^e siècle, accomplissant un énorme travail de systématisation et de théorisation. Il introduisit les noms : *électrode*, *cathode*, *anode*, *cation*, *anion*, etc. Il donna également les premières lois relatives aux phénomènes d'oxydoréduction, reliant la quantité de matière formée à une électrode à la quantité d'électricité circulant. On doit se rappeler qu'à cette époque l'existence des atomes était tenue pour une théorie fantaisiste, et l'électron était inconnu.

C'est dans la seconde moitié du 19^e siècle que la théorie moderne de l'électrochimie et de l'oxydoréduction a été fondée, avec en particulier les travaux de Walther NERNST. Les techniques de l'électrochimie n'ont cessé de se développer, permettant la mise au point de techniques d'analyse d'une précision extrême : polarographie, électrodes spécifiques, coulométrie, etc. En particulier, la détection de traces de polluants, à des concentrations pouvant aller jusqu'à $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, n'est souvent accessible que par des techniques électrochimiques. De la même façon, il existe de plus en plus d'électrodes spécifiques, permettant le dosage direct de composés d'intérêt biologique (glucose, lactose, ADN, etc), ou la détection de l'exocytose.



peintre : Giuseppe Bertini

Alessandro VOLTA (1745 - 1827),
physicien italien
présentant sa pile à Napoléon en 1801



source : Library of Congress

Michael FARADAY (1791 - 1867)
chimiste anglais

Plan du chapitre

1 Échange d'électrons entre espèces chimiques	3
1.1 Mise en évidence	3
1.2 Couple oxydant-réducteur	4
1.3 Lien avec la valence des fonctions chimiques	6
1.4 Nombres d'oxydation	7
1.5 Réactions d'oxydoréduction entre espèces en solution aqueuse	9
1.6 Fonctionnement d'une pile	10
2 Prédiction des réactions d'oxydoréduction	13
2.1 Potentiel électrochimique, formule de Nernst	13
2.2 Potentiel standard d'un couple rédox	14
2.3 Domaines de prédominance et d'existence	15
2.4 Influence du pH, convention des biologistes	17
2.5 Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction	18
2.6 Détermination de l'état d'équilibre en solution	20
2.7 Fonctionnement d'une pile	24
3 Titrages d'oxydoréduction	26
3.1 Titration directe par manganométrie	26
3.2 Titration indirecte	27

Programme officiel – Premier semestre – **Thème C – constitution et transformations de la matière**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
C.2.3. Application aux transformations modélisées par des réactions d'oxydoréduction Oxydants et réducteurs, nombre d'oxydation. Couple oxydant réducteur. Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du dichlore, du dioxygène, du dihydrogène, des métaux. Application à la chaîne d'oxydation des alcools.	Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
Pile, tension à vide, potentiel d'électrode, potentiel standard, relation de Nernst. Réaction électrochimique aux électrodes. Diagramme de prédominance ou d'existence, tracé et exploitation.	Modéliser le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode. Déterminer la capacité électrique d'une pile. Réaliser une pile et étudier son fonctionnement.
Réaction d'oxydoréduction. Constante thermodynamique d'équilibre. Dismutation et médiamutation. Exploitation de diagrammes de prédominance ou d'existence. Composition d'un système à l'état final.	Identifier une réaction d'oxydoréduction à partir de son équation. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction modélisant une transformation en solution aqueuse et déterminer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre. Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydoréduction à partir des potentiels standard des couples mis en jeu. Extraire les données thermodynamiques pertinentes de tables pour étudier un système en solution aqueuses. Exploiter les diagrammes de prédominance ou d'existence pour identifier la nature des espèces majoritaires. Déterminer la composition du système du système dans l'état final pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique, en simplifiant éventuellement les calculs à l'aide d'une hypothèse adaptée. Mettre en œuvre une réaction d'oxydoréduction pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.
Influence du pH sur les propriétés d'oxydoréduction ; potentiel standard apparent en biologie.	Relier le pouvoir oxydant ou réducteur d'un couple à son potentiel standard apparent.

Protégé par la licence Creative Commons

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

1 Échange d'électrons entre espèces chimiques

1.1 Mise en évidence

Réalisons l'expérience suivante : dans un gel d'agar-agar¹ saturé d'une solution contenant du sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$), on plante une lame de zinc découpée. Après un certain temps, on observe un dépôt noirâtre de cuivre métallique sur la surface de la lame de zinc.

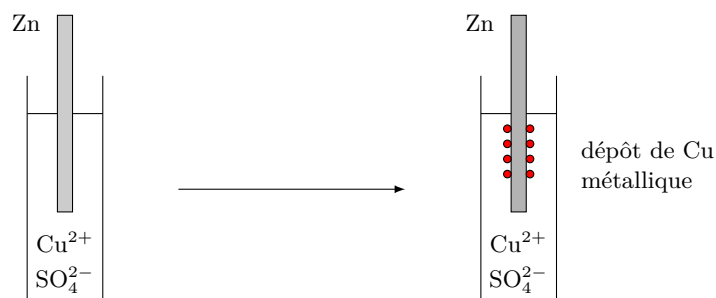


FIGURE 1 – Dépôt de Cu métallique à partir d'ions Cu^{2+} .

Il est évident d'après la conservation de la matière que le cuivre métallique ne peut venir que des ions Cu^{2+} . On doit alors envisager une réaction mettant en jeu un transfert de deux électrons : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$. L'origine des électrons est difficile à mettre en évidence dans cette expérience.

La même réaction est observable selon un protocole différent, celui de la pile Daniell. L'avantage de ce montage est de bien faire apparaître les échanges électroniques. La pile Daniell est constituée de deux compartiments, le premier rempli d'une solution aqueuse de sulfate de zinc ($\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) dans lequel plonge une électrode de zinc métallique, et le second rempli d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) dans lequel plonge une électrode de cuivre métallique. Les deux compartiments sont en contact électrique par l'intermédiaire d'un pont salin, constitué d'un gel imbibé d'une solution de chlorure de potassium ($\text{K}^+ + \text{Cl}^-$). Les deux électrodes sont mises en contact par un circuit électrique extérieur.

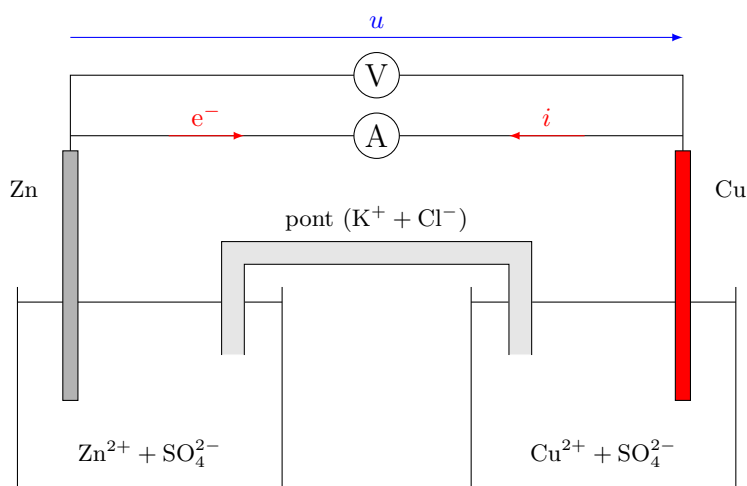


FIGURE 2 – La pile Daniell.

Après l'établissement du contact électrique entre les deux électrodes par l'intermédiaire d'un ampèremètre branché entre elles, et d'un voltmètre branché en dérivation, on observe les faits suivants :

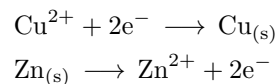
1. Un gel est un milieu constitué d'un polymère très poreux saturé d'une solution aqueuse. On peut facilement en observer un en saturant une couche jetable avec de l'eau et en l'ouvrant.

- il y a spontanément circulation d'un courant électrique de l'électrode de cuivre vers l'électrode de zinc, ce qui correspond à une circulation d'électrons du zinc vers le cuivre ;
- à cette circulation d'électrons est associée une tension électrique entre les deux électrodes.

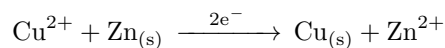
Si on attend suffisamment longtemps, au niveau des électrodes et des solutions aqueuses, on observe les faits suivants :

- l'électrode de zinc disparaît peu à peu, et un dosage approprié permet de mettre en évidence une augmentation de la concentration en ions Zn^{2+} dans le compartiment de gauche ;
- l'électrode de cuivre grossit, et un dosage approprié permet de mettre en évidence une diminution de la concentration en ions Cu^{2+} dans le compartiment de droite.

D'un point de vue chimique, on doit donc envisager un échange électronique permettant d'une part de former du cuivre métallique à partir d'ions Cu^{2+} et d'autre part de former des ions Zn^{2+} à partir de zinc métallique :



Ces deux transformations sont également celles qui se déroulent dans la première expérience, mais le dispositif de la pile permet de mettre en évidence le transfert électronique dans le circuit extérieur. Dans la première expérience, ce transfert électronique se fait directement entre les espèces chimiques :

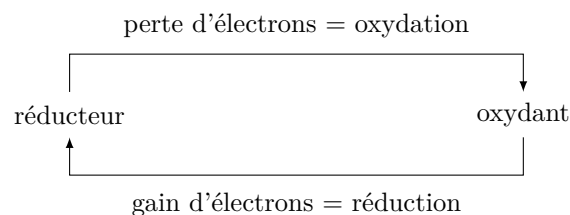


1.2 Couple oxydant-réducteur

1.2.1 Oxydant et réducteur, oxydation et réduction

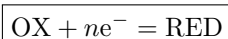
Les deux expériences précédentes mettent en évidence un échange d'électrons entre deux espèces chimiques. Le cuivre, initialement sous forme d'ions Cu^{2+} , gagne deux électrons : il est **réduit** ou encore il **subit une réduction**. Le zinc métallique perd deux électrons pour former l'ion Zn^{2+} : il est **oxydé** ou encore il **subit une oxydation**.

Lors d'une réduction, une espèce gagne des électrons et est convertie en une espèce plus riche en électrons. L'espèce de départ est appelée un oxydant et est transformée en son réducteur conjugué. Inversement, lors d'une oxydation, un réducteur perd des électrons et est converti en son oxydant conjugué.



Un oxydant est donc un accepteur d'électrons et un réducteur est un donneur d'électron. L'oxydant OX et le réducteur RED qui échangent n électrons² constituent un couple oxydant-réducteur ou **couple rédox**, liés par la **demi-équation électronique**.

Un oxydant OX est un accepteur d'électrons.
Un réducteur RED est un donneur d'électrons.



2. Ce nombre est variable suivant les couples mis en jeu et peut aller de 1 à 6 ou 7 dans les cas les plus usuels.

Certains oxydants usuels sont à connaître : le dioxygène O_2 (reponsable de la Grande Oxydation), le dichlore Cl_2 (utilisé industriellement, par exemple pour le blanchiment du papier), l'ion hypochlorite ClO^- (principe actif de l'eau de Javel), l'ion permanganate MnO_4^- , le diiode I_2 .

Certains réducteurs usuels font aussi partie de la culture générale : le dihydrogène H_2 (utilisé dans certains processus industriels), l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$, et la plupart des métaux (lithium Li, sodium Na, fer Fe, zinc Zn). Cependant, il existe des métaux qui sont très peu réducteurs : platine Pt, or Au, palladium Pd, et dans une moindre mesure argent Ag et cuivre Cu ; ce sont les métaux dits « nobles », qu'on peut parfois trouver à l'état natif dans la nature (les pépites d'or par exemple).

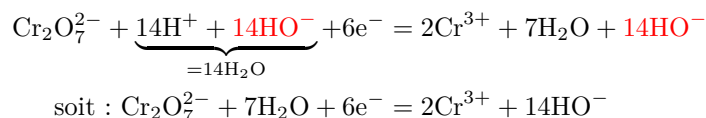
1.2.2 Ajustement des demi-équations électroniques

En solution dans l'eau, ce qui est le cas le plus fréquent en biologie, en géologie ou dans l'étude de dosages d'oxydoréduction, il est toujours possible de procéder de la manière suivante :

- ajuster les hétéroatomes (autres que O et H)
- ajuster l'oxygène O en ajoutant des molécules d'eau H_2O
- ajuster l'hydrogène H en ajoutant des protons H^+
- ajuster les charges en ajoutant des électrons e^-

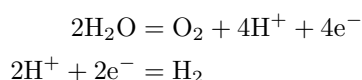
couple Fe^{3+}/Fe^{2+}	couple I_2 (diiode)/ I^- (iodure)	couple $Cr_2O_7^{2-}$ (dichromate) / Cr^{3+}
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	$I_2 = 2I^-$ $I_2 + 2e^- = 2I^-$	$Cr_2O_7^{2-} = 2Cr^{3+}$ $Cr_2O_7^{2-} = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$

Un tel ajustement est basé sur une convention très importante liée au pH de la solution. Pour des raisons dans lesquelles nous n'entrerons pas cette année³, les demi-équations électroniques sont conventionnellement ajustées à $pH = 0$. Pour autant, on peut faire des réactions d'oxydoréduction à d'autres pH ; si par exemple on travaille en milieu basique, il est toujours possible, une fois l'ajustage fait avec des ions H^+ , de rajouter des deux côtés autant d'ions HO^- que nécessaire pour neutraliser les ions H^+ . Par exemple, la demi-équation électronique relative au couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ en milieu basique est :



1.2.3 Propriétés oxydoréductrices de l'eau et conséquence

L'eau intervient dans plusieurs couples rédox, dont les plus importants sont : O_2/H_2O et H_2O/H_2 (en fait H^+/H_2 en milieu acide et HO^-/H_2 en milieu basique) :



On constate donc qu'en solution aqueuse, le solvant intervient *a priori* dans les réactions d'oxydoréduction susceptibles de se produire, puisqu'il est à la fois un oxydant (couple H^+/H_2) et un réducteur (couple O_2/H_2O). Cela rappelle l'acido-basicité en solution aqueuse, puisque l'eau est à la fois un acide et une base⁴. Cependant, les problèmes sont différents, car les transferts électroniques au sein des couples de l'eau sont lents⁴, et peuvent être négligés dans beaucoup de situations, surtout si les réactions étudiées sont rapides. On pourra donc, dans un grand nombre de cas, négliger les propriétés rédox de l'eau⁵.

3. Ce n'est que partie remise ; l'explication sera fournie en seconde année.

4. Cela a pour conséquence qu'on puisse conserver un certain temps des solutions d'oxydants ou de réducteurs qui devraient normalement être totalement détruits par l'eau, une solutions d'ions permanganate MnO_4^- par exemple, ou une solution d'ions hypochlorite ClO^- (eau de Javel).

5. Cela n'est néanmoins pas toujours possible, en particulier lors de processus d'électrolyse.

1.2.4 Couples rédox en biochimie

Beaucoup de processus biologiques sont basés sur des échanges électroniques. Il existe donc de très nombreux couples rédox intervenant dans les êtres vivants. Certains couples interviennent dans un très grand nombre de processus d'oxydoréduction, comme la nicotinamide adénine dinucléotide (couple NAD^+/NADH figure 3) qui permet par exemple l'oxydation des groupes alcool en groupe carbonyles.

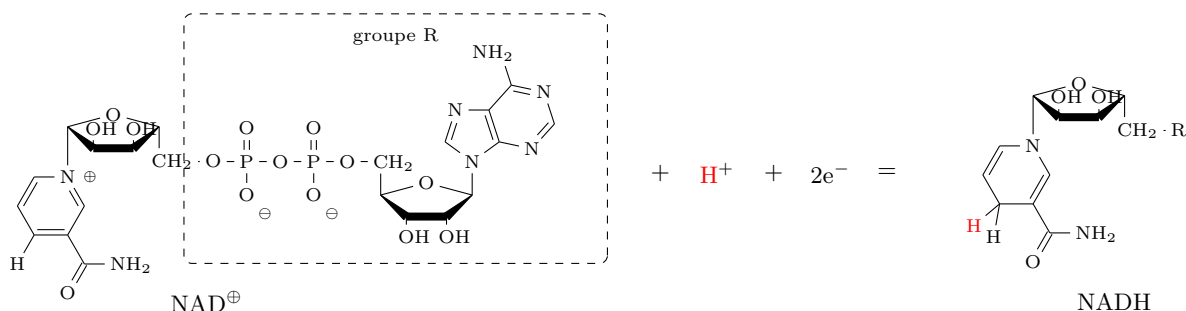


FIGURE 3 – Demi-équation électronique de la nicotinamide adénine dinucléotide NAD.

La flavine adénine dinucléotide (couple FAD/FADH_2 , figure 4) qui intervient dans la formation d'une liaison double $\text{C}=\text{C}$ à partir d'une liaison simple $\text{C}-\text{C}$ en α d'un groupe carbonyle. Le groupe R y est le même que dans la NAD.

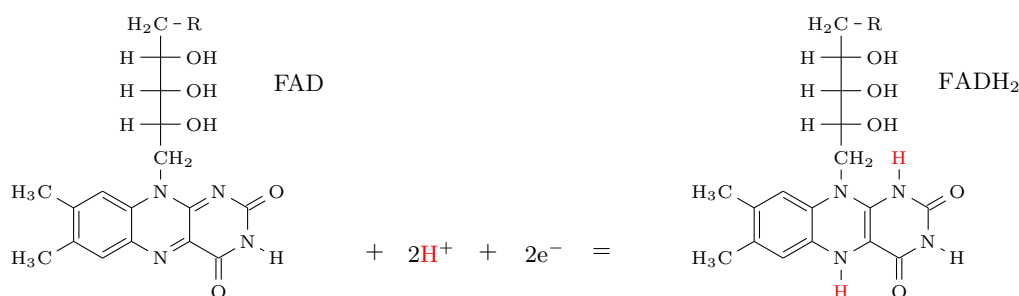
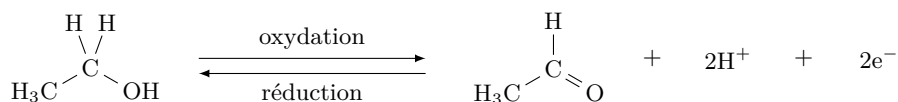


FIGURE 4 – Demi-équation électronique de la flavine adénine dinucléotide FAD.

1.3 Lien avec la valence des fonctions chimiques

Le passage d'une fonction à une fonction de valence supérieure correspond à une oxydation ; réciproquement, le passage à une fonction de valence inférieure correspond à une réduction. Ainsi, pour passer d'un alcool (fonction monovalente) à un aldéhyde (fonction divalente), il y a oxydation avec échange de deux électrons :



On peut donc classer les fonctions chimiques usuelles sur une échelle d'oxydo-réduction, des fonctions les plus réduites (fonction de valence nulle, autrement dit les alcanes), aux fonctions les plus oxydées (fonctions tétravalentes). La chaîne est montrée sur la figure 5 dans le cas des molécules à un seul atome de carbone, du méthane au dioxyde de carbone ⁶.

6. Le dioxyde de carbone n'est pas une molécule organique à proprement parler.

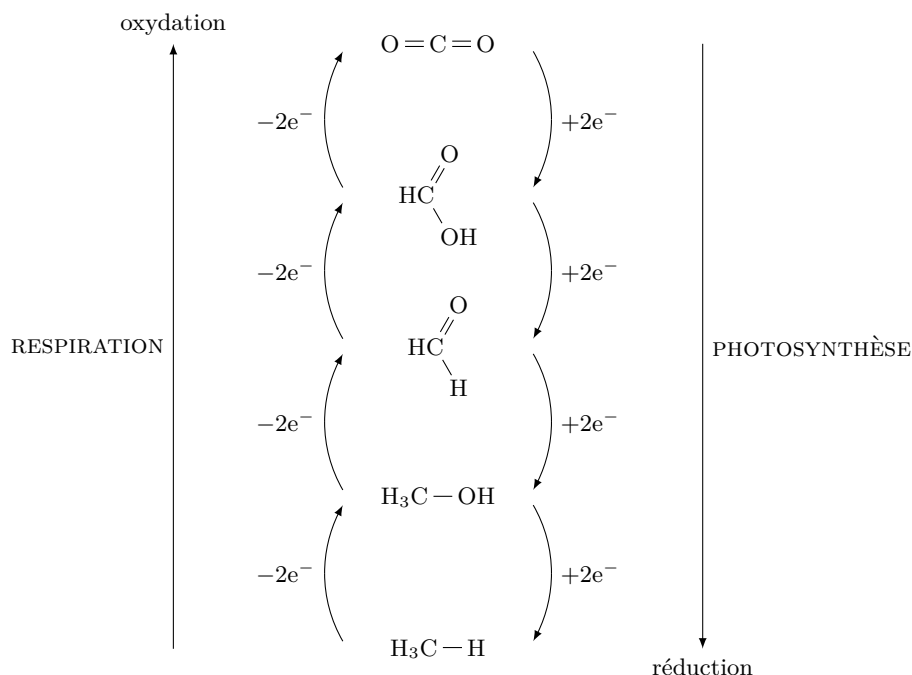


FIGURE 5 – Chaîne d'oxydoréduction des alcanes au dioxyde de carbone.

Dans le monde vivant, cette échelle est parcourue dans le sens de l'oxydation lors des processus respiratoires, allant généralement des alcools au dioxyde de carbone⁷. Elle est parcourue dans le sens de la réduction du dioxyde de carbone aux alcools lors de la photosynthèse⁸. Cette échelle reste schématique ; en effet, les molécules impliquées comptent davantage d'atomes de carbone. Dans le monde vivant, la molécule centrale du processus est le glucose, une molécule à 6 atomes de carbone, dont 5 portent un groupe fonctionnel alcool et le dernier un groupe fonctionnel aldéhyde⁹. Lors de la respiration, tous ces groupes sont finalement convertis en dioxyde de carbone.

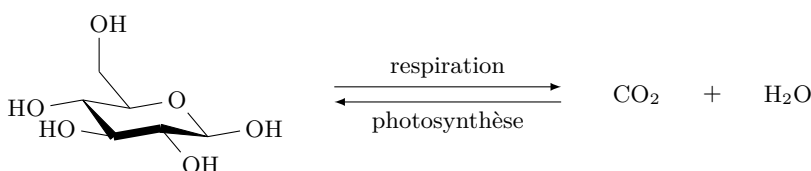


FIGURE 6 – Résumé de la vie.

1.4 Nombres d'oxydation

L'écriture de la demi-équation électronique permet de déterminer le réducteur et l'oxydant du couple : l'oxydant étant susceptible de capter des électrons, il se trouve du côté des e^- dans la demi-équation. On peut également distinguer entre l'oxydant et le réducteur d'un couple en définissant le **degré d'oxydation** ou **nombre d'oxydation** d'un atome. Au cours de la conversion entre l'oxydant et le réducteur d'un couple, il y a en fait modification de la « richesse en e^- » d'un atome particulier de la molécule, par exemple l'atome de chrome dans le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

7. Il existe des bactéries qui sont capables d'oxyder des alcanes, et en particulier le méthane.

8. Le passage aux alcanes, lors de la formation de pétrole par exemple, existe mais n'est pas un processus photosynthétique.

9. Ce groupe fonctionnel est masqué sous forme de groupe hémiacétal dans la forme cyclique du glucose. On reviendra sur cette transformation dans le cours de chimie organique.

1.4.1 Cas des corps simples

Le cas le plus simple est celui des entités monoatomiques : le nombre d'oxydation¹⁰ est alors égal à la charge de cette entité. Par exemple, pour un atome de fer métallique Fe, le nombre d'oxydation est 0, alors qu'il est +II pour l'ion Fe^{2+} et +III pour l'ion Fe^{3+} . Ainsi, lors du processus de transport de l'oxygène dans le sang, l'atome de fer de l'hémoglobine, passe d'un degré d'oxydation +II lorsque l'hémoglobine est libre à un degré d'oxydation +III lorsqu'elle transporte une molécule de O_2 .

Pour les espèces polyatomiques mais constituées d'un seul type d'atomes, le nombre d'oxydation de chaque atome est égal à la charge divisée par le nombre d'atomes. Ainsi dans le dihydrogène H_2 , le nombre d'oxydation de chaque atome d'hydrogène est $0/2 = 0$. De même, le nombre d'oxydation de chaque atome d'oxygène est 0 dans O_2 , et celui de chaque atome d'azote dans N_2 est 0.

Le nombre d'oxydation de l'iode dans l'ion iodure I^- est -I, et dans le diiode I_2 , il vaut 0. Le calcul pour l'ion triiodure I_3^- donne un nombre fractionnaire : $-1/3$, ce qui est curieux pour une quantité qui décrit une richesse en électron. En réalité, on obtient dans ce cas le nombre d'oxydation moyen des atomes d'iode dans la molécule¹¹.

1.4.2 Cas des corps composés

Pour les édifices plus compliqués, le calcul du nombre d'oxydation est plus complexe, mais suit la règle décrite ci-dessous dans la majorité des édifices courants¹².

- Le degré d'oxydation est -II pour chaque atome d'oxygène.
- Le degré d'oxydation est +I pour chaque atome d'hydrogène.
- La somme des nombres d'oxydation de tous les atomes de la molécule est égale à sa charge.

Ainsi, dans l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, si x est le degré d'oxydation d'un atome de chrome, on a : $2 \times x + 7 \times (-2) = -2$, soit $x = 6$; chaque atome de chrome est au degré d'oxydation +VI. Si tous les atomes d'un même élément n'ont pas le même degré d'oxydation dans un édifice donné, ce calcul donne le nombre d'oxydation moyen de cet élément¹³.

Considérons le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Dans l'ion Mn^{2+} , le nombre d'oxydation du manganèse est +II, et dans MnO_4^- , il vérifie : $\text{no}_{\text{Mn}} + 4 \times \text{no}_{\text{O}} = -1$ soit $\text{no}_{\text{Mn}} + 4 \times (-2) = -1$ et donc $\text{no}_{\text{Mn}} = +\text{VII}$.

Dans le couple ClO^-/Cl^- , le chlore est au degré d'oxydation -I dans l'ion chlorure, et dans l'ion hypochlorite, son nombre d'oxydation est tel que : $\text{no}_{\text{Cl}} + \text{no}_{\text{O}} = -1$ soit $\text{no}_{\text{Cl}} = +\text{I}$.

Pour finir, calculons le nombre d'oxydation du soufre dans le couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Pour l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, on a : $2\text{no}_{\text{S}} + 3\text{no}_{\text{O}} = -2$, soit $\text{no}_{\text{S}} = +\text{II}$. Dans l'ion tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$: $4\text{no}_{\text{S}} + 6\text{no}_{\text{O}} = -2$, soit $\text{no}_{\text{S}} = +2,5$.

10. Le nombre d'oxydation est usuellement écrit en chiffres romains, sauf lorsqu'il est nul ou fractionnaire.

11. Comme on le verra plus tard, le nombre d'oxydation peut se déduire de la représentation de Lewis d'une molécule; dans le cas de I_3^- , on met en évidence que l'iode central est au degré d'oxydation -I, alors que les deux atomes d'iode terminaux sont au degré d'oxydation 0.

12. Les exceptions concernent les édifices comportant des liaisons simple O - O (peroxydes) où le nombre d'oxydation de O est -I, et des liaisons O - F (oxydes de fluor). Pour ce qui est de l'hydrogène, les exceptions concernent les édifices comportant des liaisons entre l'hydrogène et un métal (hydrures métalliques), où le nombre d'oxydation de H est -I.

13. Dans l'oxyde de fer Fe_3O_4 , on trouve que le fer est au degré d'oxydation $8/3$; en fait $2/3$ des atomes de fer sont au degré d'oxydation +III et $1/3$ sont au degré d'oxydation +II.

1.4.3 Variation du nombre d'oxydation au cours d'une réaction

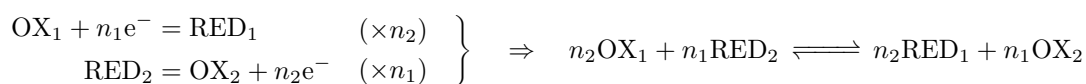
Au cours d'une réduction, une molécule capte des électrons ; pour un des éléments de l'édifice, il y a alors diminution du nombre d'oxydation. Inversement, lors d'une oxydation, il y a augmentation du nombre d'oxydation d'un des éléments de l'édifice. En outre **la variation du nombre d'oxydation est égale au nombre d'électrons échangés par atome**. Dans un couple rédox, l'oxydant est alors l'espèce au plus haut degré d'oxydation, alors que le réducteur est l'espèce au plus bas degré d'oxydation.

Par exemple, dans l'ion permanganate MnO_4^- le manganèse est au degré d'oxydation +VII et il est +II dans l'ion Mn^{2+} . Le nombre d'électrons échangés entre MnO_4^- et Mn^{2+} est donc 5 par atome de manganèse, ce qui est cohérent avec les 5 électrons apparaissant dans la demi-équation électronique : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.

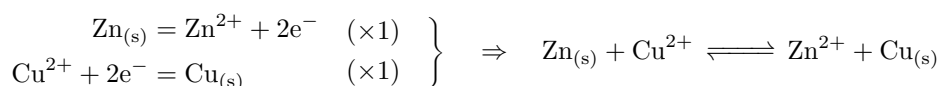
Le passage de I_2 à I^- , correspond à une variation du degré d'oxydation de l'iode de -1 (puisque'il vaut 0 dans I_2 et -1 dans I^-). C'est une réduction avec un nombre d'électron échangé de 1 pour chaque iode. Ceci est bien en accord avec la demi-équation électronique : $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$, qui met en jeu 2 électrons et 2 atomes d'iode.

1.5 Réactions d'oxydoréduction entre espèces en solution aqueuse

Les électrons ne peuvent pas exister à l'état libre en solution dans l'eau¹⁴. Ceci signifie qu'une libération d'électrons par un réducteur ne peut se faire que conjointement à la capture d'électrons par un oxydant. Une réaction d'oxydoréduction met donc nécessairement en jeu deux couples rédox ; la réaction globale étant obtenue par une combinaison linéaire des deux demi-équations électroniques telle qu'aucun électron n'apparaisse dans l'équation-bilan. Schématiquement, on obtient donc :

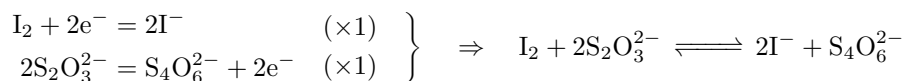


La réaction d'oxydation du zinc (couples $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$) par les ions Cu^{2+} (couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$) est ainsi :

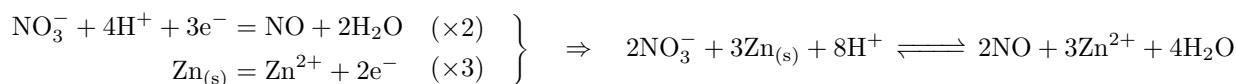


La réaction réelle est la combinaison de deux demi-équations électroniques (utilisant le signe =), dont aucune ne se produit réellement, puisqu'il n'existe pas d'électrons libres dans l'eau. Seule la réaction globale entre Cu^{2+} et $\text{Zn}_{(\text{s})}$ a lieu.

La réduction du diiode (couple I_2/I^-) par l'ion thiosulfate (couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) est très utilisée pour des titrages indirects :



La réduction des ions nitrate (couple NO_3^-/NO) par le zinc (couple $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$) a pour équation :



À l'échelle moléculaire, les échanges électroniques en solution peuvent avoir lieu par contact direct entre espèces dissoutes, selon des mécanismes complexes¹⁵. Dans le cas d'une réaction entre une espèce en solution et

14. On a pu observer des électrons dans l'eau mais sur des durées très courtes avant qu'ils ne réagissent avec une molécule. Dans certains solvants comme l'ammoniac liquide, il peut exister des électrons pendant des durées importantes ; on a alors une solution d'électrons.

15. L'élucidation de ces mécanismes a donné lieu à deux prix Nobel : Henry TAUBE en 1983 et Rudolf MARKUS en 1992.

un solide, le transfert a lieu par contact au niveau de la surface du solide. Enfin, il peut arriver que le transfert entre deux espèces dissoutes se fasse au niveau de la surface d'un solide conducteur. Si on reprend l'exemple de la réaction d'oxydation du zinc par les ions Cu^{2+} en solution, l'échange a lieu lors d'un contact entre un cation Cu^{2+} , qui est mobile dans la solution, et un atome de zinc à la surface de la lame de zinc¹⁶, comme représenté de façon très schématisée sur la figure 7.

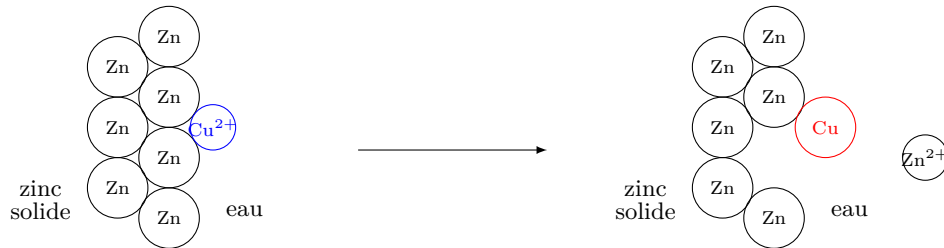


FIGURE 7 – Échanges d'électrons entre espèces en solution.

1.6 Fonctionnement d'une pile

1.6.1 Échanges électroniques dans une pile

Les échanges électroniques dans une pile se font à travers un conducteur extérieur, entre un oxydant et un réducteur qui ne sont pas physiquement en contact. Comme il n'y a pas d'accumulation d'électrons dans le circuit extérieur, la transformation a lieu de sorte qu'il y ait autant d'électrons captés par l'oxydant que d'électrons libérés par le réducteur. Le processus est donc globalement le même qu'entre deux espèces directement en contact, mais l'échange est indirect.

Dans la pile Daniell, il y a libération d'électrons par le zinc métallique : ceux-ci partent dans le circuit, et il y a dégagement d'ions Zn^{2+} dans la solution. Ces électrons migrent à travers le conducteur extérieur jusqu'au cuivre métallique et sont captés par des ions Cu^{2+} à l'interface entre le métal et la solution.

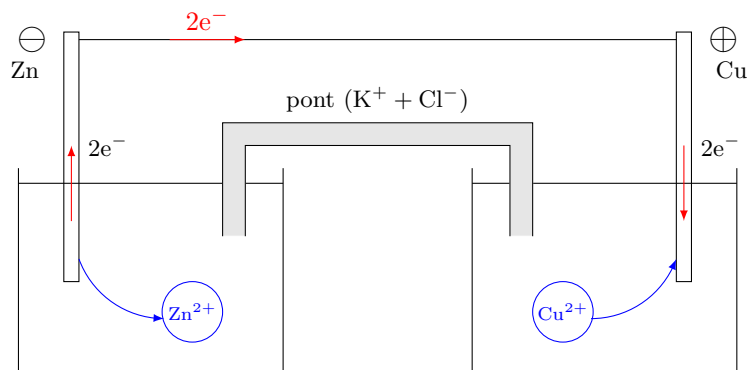
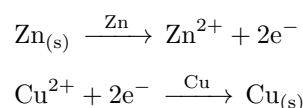


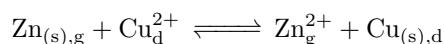
FIGURE 8 – Échanges électroniques dans une pile.

Contrairement à ce qui se passe en solution, dans une pile, il existe des réellement des électrons libres, mais ils sont dans le conducteur extérieur, et non dans la solution ; il se produit donc réellement les transformations suivantes :



16. Il est vraisemblable qu'il n'y ait pas échange de deux électrons d'un seul coup. Il se forme intermédiairement des ions de charges intermédiaires, mais leur durée de vie est courte.

dans lesquelles l'existence des électrons dissociés des atomes est bien réelle. La réaction globale est obtenue en combinant ces deux équations de sorte à éliminer les électrons. On retrouve alors la même équation-bilan qu'en solution, mais avec des composés qui sont dans deux compartiments différents (notés d pour droite et g pour gauche).



1.6.2 Électrodes, anode et cathode, polarité

Les lames de cuivre et de zinc de la pile Daniell permettent le transfert des électrons entre la solution électrolytique et un circuit extérieur. On appelle **électrode** un tel dispositif¹⁷.

Dans la pile Daniell, il se produit une oxydation à l'électrode de zinc : c'est l'anode¹⁸, et une réduction à l'électrode de cuivre : c'est la cathode.

L'électrode où se déroule l'oxydation est l'anode.
L'électrode où se déroule la réduction est la cathode.

Les compartiments dans lesquels plongent l'anode et la cathode sont appelés respectivement compartiment anodique et compartiment cathodique.

Lors du fonctionnement spontané de la pile, les électrons circulent de l'électrode de zinc à l'électrode de cuivre. Comme ils sont chargés négativement, il est logique de considérer que l'électrode de cuivre est l'électrode positive (les charges négatives étant attirées par les charges positives), ou **pôle** $\oplus$. Par voie de conséquence, l'électrode de zinc est l'électrode négative ou **pôle** $\ominus$.

Lors du fonctionnement spontané d'une pile, les électrons circulent dans le circuit extérieur du pôle $\ominus$ au pôle $\oplus$.

La pile fer - cerium met en jeu les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. À l'aide de son schéma de fonctionnement ci-dessous, on peut retrouver la nature de chaque électrode et la polarité de la pile.

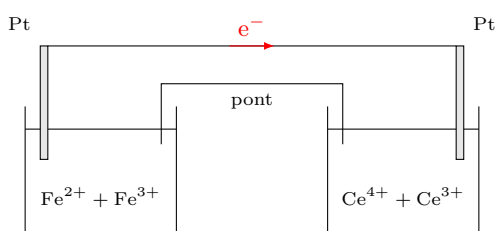


FIGURE 9 – Schématisation de la pile fer - cerium.

Remarquons pour commencer que électrodes sont en platine, un métal noble ; il est inoxydable et ne participe donc pas aux réactions. La circulation des électrons se faisant de l'électrode de gauche vers l'électrode de droite, le pôle positif est à droite (du côté du couple du cerium) et le pôle négatif est à gauche. À l'électrode de gauche, il y a libération d'électrons, autrement dit une oxydation selon la réaction : $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$; l'électrode de gauche est l'anode. Les électrons permettent une réduction à l'électrode de droite, qui est la cathode, selon la réaction : $\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$. L'équation globale de fonctionnement de la pile est : $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$.

17. Une électrode est nécessairement un conducteur électrique : métal, oxyde métallique conducteur, graphite...

18. Dans ce cas particulier, le métal de l'électrode subit la réaction de réduction ; on dit qu'il s'agit d'une anode « soluble ». Des électrodes peuvent être constituée de matériaux inoxydables (or, platine, palladium en particulier) et sont dites inattaquables.

Dans un second exemple, on considère la pile argent - chrome, qui met en jeu les couples Ag^+/Ag et Cr^{3+}/Cr . Elle est représentée ci-dessous, et on constate expérimentalement que l'électrode de chrome est consommée au cours du processus. On peut en déduire l'anode et la cathode, la polarité et la réaction globale de fonctionnement.

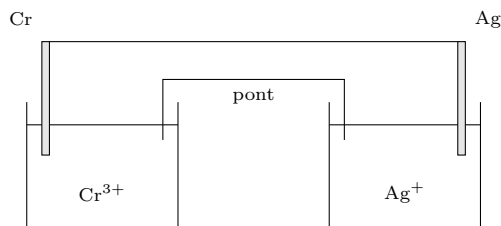


FIGURE 10 – Schématisation de la pile argent - chrome.

Puisque l'électrode de chrome est consommée, c'est que le chrome réagit ; or c'est un réducteur donc il subit nécessairement une oxydation : $\text{Cr}_{(s)} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3e^-$. L'électrode de chrome est l'anode. Les électrons circulent vers l'électrode d'argent, qui est donc le pôle positif. À cette électrode, ils effectuent la réduction des ions Ag^+ selon la réaction : $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$ et l'électrode d'argent est la cathode. L'équation globale de fonctionnement est : $\text{Cr}_{(s)} + 3\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{Ag}_{(s)}$.

1.6.3 Électrolyse

Il est possible d'imposer aux électrons de circuler dans le circuit extérieur dans le sens opposé à leur sens spontané de circulation. Pour cela, il suffit de brancher entre les deux électrodes un générateur dont le pôle $\oplus$ est du côté du cuivre et le pôle $\ominus$ du côté du zinc, comme sur la figure 11. Les réactions aux électrodes sont alors inversées : il y a oxydation du cuivre à droite et réduction des ions Zn^{2+} à gauche. Imposer les échanges d'électrons dans le sens non spontané consiste à faire une **électrolyse**.

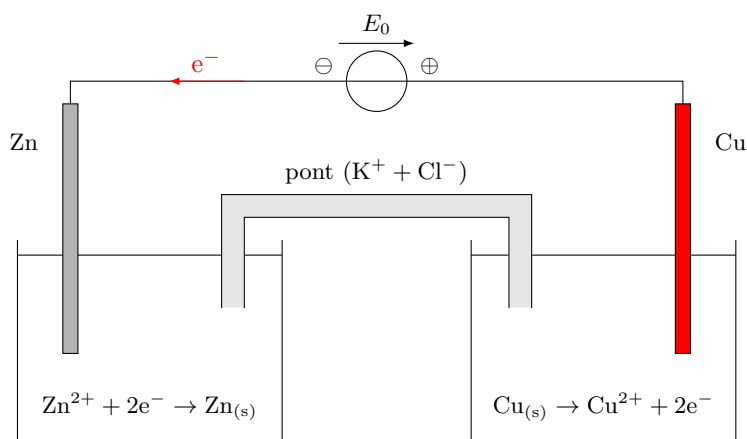


FIGURE 11 – Principe d'un électrolyseur.

1.6.4 Rôle du pont

Au cours du fonctionnement de la pile, des électrons quittent l'électrode de zinc, et des ions Zn^{2+} sont libérés dans le compartiment anodique. Or, une solution aqueuse est électriquement neutre, ce qui signifie que cette libération de cations Zn^{2+} doit s'accompagner d'un départ de charges positives et/ou d'une arrivée de charges négatives : il y a transfert de cations (ici Zn^{2+}) du compartiment anodique au pont et/ou transfert d'anions (dont la nature dépend du sel présent dans le pont, par exemple Cl^-) du pont au compartiment anodique.

Au niveau du compartiment cathodique, c'est l'inverse. Il y a disparition de cations Cu^{2+} , qui s'accompagne soit d'un transfert d'anions (ici SO_4^{2-}) du compartiment cathodique vers le pont soit d'un transfert de cations (par exemple K^+) du pont vers le compartiment cathodique.

Au final, le transfert d'électrons, donc de charges négatives, de l'anode à la cathode *via* le circuit extérieur s'accompagne d'un transfert d'une quantité égale de charges positives du compartiment anodique au compartiment cathodique *via* le pont électrolytique. Le transfert net de charges est nul. On notera cependant que les deux transferts de charges sont de natures différentes : c'est un transfert électronique dans le circuit extérieur et un transfert ionique à travers le pont. La conduction ionique est un processus nettement moins facile que la conduction électronique dans un fil conducteur ; cela explique que le pont soit la source d'une importante résistance interne de la pile.

La présence du pont est indispensable pour assurer le contact électrique entre les deux compartiments. Cependant, on peut aussi parfois plonger les deux électrodes dans le même compartiment ¹⁹ ; le transfert ionique consistera alors simplement en une migration d'ions d'une électrode à l'autre.

1.6.5 Description conventionnelle d'une pile

On représente conventionnellement une pile en écrivant tous les éléments présents d'une électrode à l'autre *via* la solution (à l'extérieur, les deux électrodes sont toujours mises en contact par un circuit conducteur des électrons). Les interfaces ²⁰ sont symbolisées par une barre verticale |, et le pont est symbolisé par une double barre verticale ||. On peut préciser les polarités des deux électrodes, et il est fréquent de positionner le pôle négatif à gauche. La pile Daniell est ainsi représentée :



2 Prédiction des réactions d'oxydoréduction

2.1 Potentiel électrochimique, formule de Nernst

Considérons une pile, comme la pile Daniell de la figure 8. La mise en contact des deux électrodes par l'intermédiaire d'un voltmètre met en évidence une tension électrique entre elles. Il existe donc entre les deux électrodes une différence de potentiel ; lorsque le courant qui circule d'une électrode à l'autre est nul (en pratique : très faible), ce qui est le cas à travers un voltmètre, cette différence de potentiel s'appelle la **tension à vide** ou **tension à courant nul**, et correspond à la **force électromotrice** de la pile, notée e ou *fem*. On a donc :

$$e = E_{\oplus} - E_{\ominus} \quad (1)$$

où $E_{\oplus}$ et $E_{\ominus}$ sont les potentiels ²¹ des électrodes positive et négative, exprimés **en volts**.

À courant nul, le potentiel électrochimique pris par une électrode dépend :

- de la nature du couple rédox qui échange des électrons au niveau de l'électrode,
- des activités chimiques des espèces mises en jeu,
- de la température.

Cette vision est idéale : des problèmes de vitesse d'échange électronique interviennent très souvent (mais cela est hors programme).

Considérons le cas d'un couple OX/RED qui échange n électrons à une électrode selon la demi-équation électronique : $\nu_{\text{ox}}\text{OX} + n\text{e}^- = \nu_{\text{red}}\text{RED}$. On admet que l'expression du potentiel pris par l'électrode obéit à la formule de Nernst ²² :

19. Cela dépend de la nature des espèces. Il peut arriver qu'il soit impératif de séparer physiquement les compartiments dans lesquels les deux électrodes plongent si ces compartiments contiennent des espèces susceptibles de réagir selon une réaction qui perturberait le fonctionnement normal des échanges électroniques.

20. Une interface est une frontière entre deux phases physiques différentes, par exemple un solide et un liquide, ou deux liquides non miscibles.

21. La notation E signifie potentiel électrochimique.

22. Walther NERNST (1864 - 1941) est un physicien et chimiste allemand, prix Nobel de chimie en 1920. Il s'est illustré dans plusieurs domaines différents tournant autour de la thermodynamique : électrochimie avec la formulation de l'équation qui porte son nom, entropie avec la formulation du troisième principe de la thermodynamique. Il a aussi contribué à la mise au point de lampes à incandescence à filament métallique.

$$E = E_{\text{OX/RED}}^{\circ} + \frac{2,3RT}{n\mathcal{F}} \times \log \frac{a_{\text{OX}}^{\nu_{\text{ox}}}}{a_{\text{RED}}^{\nu_{\text{red}}}} \quad (2)$$

avec

- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ la constante des gaz parfaits,
- $\mathcal{F} = e \times \mathcal{N}_A = 96\,350 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ le faraday (charge d'une mole de charges élémentaires),
- T la température en kelvin,
- E° le potentiel standard du couple rédox.

Pour une température de 25°C , le terme prélogarithmique vaut $2,3RT/\mathcal{F} = 0,059 \text{ V}$. On retiendra donc l'écriture pratique de la formule de Nernst :



Walther NERNST
(1864 - 1941)
chimiste allemand

$$E = E_{\text{OX/RED}}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \times \log \frac{a_{\text{OX}}^{\nu_{\text{ox}}}}{a_{\text{RED}}^{\nu_{\text{red}}}} \quad (3)$$

Pour le cas du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$, pour lequel la demi-équation électronique est $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cu}_{(\text{s})}$, la formule de Nernst s'écrit (à 25°C) :

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

Pour le couple I_2/I^{-} de demi-équation électronique $\text{I}_2 + 2\text{e}^{-} = 2\text{I}^{-}$ et toujours à 25°C , la formule de Nernst s'écrit :

$$E = E_{\text{I}_2/\text{I}^{-}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^{-}]^2}$$

Lorsque la demi-équation électronique fait intervenir d'autres espèces que l'oxydant et le réducteur du couple, généralement de l'eau et des ions H^{+} , ceux-ci doivent être pris en compte au numérateur pour les espèces qui apparaissent du côté de l'oxydant et au dénominateur pour celles qui apparaissent du côté du réducteur. Ainsi, pour le couple $\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}$ de demi-équation électronique $\text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 5\text{e}^{-} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, la formule de Nernst s'écrit :

$$E = E_{\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,06}{5} \times \log \frac{[\text{MnO}_4^{-}] \times [\text{H}^{+}]^8}{[\text{Mn}^{2+}] \times 1^4}$$

2.2 Potentiel standard d'un couple rédox

La relation de Nernst peut être mise en parallèle avec la formule de Henderson, qui relie le pH d'une solution au $\text{p}K_a$ du couple acido-basique qui s'y trouve et aux concentrations de l'acide et de la base.

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \times \log \frac{a_{\text{OX}}^{\nu_{\text{ox}}}}{a_{\text{RED}}^{\nu_{\text{red}}}} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^{-}]}{[\text{HA}]}$$

Par analogie, on voit que le terme E° joue pour le couple OX/RED le même rôle que le terme $\text{p}K_a$ pour le couple HA/A^{-} . Il est appelé le **potentiel standard** du couple OX/RED ; il est caractéristique de ce couple, ne dépend que de la température, et quantifie les propriétés oxydoréductrices de l'oxydant et du réducteur du couple.

On sait que plus pK_a est grand, plus l'acide d'un couple est faible et sa base conjuguée élevée. Or, dans la formule de Henderson, l'activité de la base est au numérateur et celle de l'acide au dénominateur dans le terme logarithmique. Si on poursuit l'analogie, dans le terme logarithmique de la formule de Nernst, l'activité de l'oxydant est au numérateur et celle du réducteur est au dénominateur, en conséquence :

- plus E° est grand, plus l'oxydant du couple est fort et plus son réducteur conjugué est faible,
- plus E° est petit, plus le réducteur du couple est fort et plus son oxydant conjugué est faible.

Les valeurs des potentiels standard s'échelonnent entre environ -3 V et 3 V . Par exemple $E^\circ_{\text{Li}^+/\text{Li(s)}} = -3,03\text{ V}$, ce qui fait du lithium solide un des réducteurs les plus puissants connu, et $E^\circ_{\text{F}_2(\text{s})/\text{F}^-} = 2,87\text{ V}$, le difluor étant un des plus puissants oxydants connus²³. Notons pour finir que les valeurs des potentiels standard sont toutes mesurées par rapport à une convention arbitraire²⁴ le potentiel standard du couple H^+/H_2 est fixé à exactement 0 V à toute température.

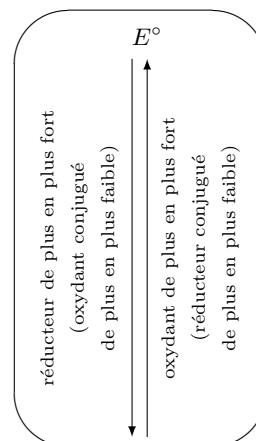


FIGURE 12 – Force des oxydants et des réducteurs.

2.3 Domaines de prédominance et d'existence

On a vu en acido-basicité qu'on pouvait tracer des diagrammes mettant en évidence les domaines de prédominance de l'acide et de la base du couple en fonction du pH. On peut tracer des diagrammes analogues pour les couples oxydoréducteur ; le paramètre pertinent est le potentiel électrochimique du milieu, dont l'expression est donné par la formule de Nernst.

2.3.1 Cas d'espèces toutes dissoutes

Considérons pour commencer le cas d'un couple tel que l'oxydant OX et son réducteur conjugué RED sont tous les deux des solutés, par exemple le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de demi-équation électronique : $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$. Le potentiel de ce couple s'écrit :

$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,06}{1} \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

L'oxydant Fe^{3+} prédomine sur son réducteur conjugué Fe^{2+} si :

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} > 1 \Rightarrow \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} > 0 \Rightarrow E > E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

Ce cas n'est pas aisément généralisable. En effet, considérons maintenant le couple Br_2/Br^- , qui met en jeu deux espèces dissoutes mais pour lesquelles les nombres stœchiométriques ne sont pas les mêmes dans la demi-équation électronique : $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$. Le potentiel s'écrit :

$$E = E^\circ_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2}$$

23. Il est très difficile de conserver le difluor, car il oxyde la quasi-totalité des matériaux ; trouver un récipient de stockage est alors une gageure.

24. Ceci est une conséquence directe du fait qu'on ne puisse pas mesurer un potentiel, mais seulement une différence de potentiel ; on ne connaît donc expérimentalement que les écarts entre les E° des différents couples.

Il est évident que la condition de prédominance de Br_2 sur Br^- , soit $[\text{Br}_2] > [\text{Br}^-]$, ne permet pas d'obtenir une inégalité sur le terme dans le logarithme $[\text{Br}_2]/[\text{Br}^-]^2$ du fait du carré au dénominateur. Le calcul d'une frontière entre le domaine de prédominance de l'oxydant et du réducteur nécessite une convention sur les concentrations des espèces dissoutes²⁵.

En pratique, la frontière reste proche du potentiel standard du couple, et on considérera cette année que, pour un couple mettant en jeu des espèces dissoutes :

- l'oxydant prédomine sur son réducteur conjugué si $E > E_{\text{OX/RED}}^\circ$;
- le réducteur prédomine sur son oxydant conjugué si $E < E_{\text{OX/RED}}^\circ$.

Notons qu'une fois de plus, ces domaines de prédominance sont strictement valables à $\text{pH} = 0$, puisque E° informe sur les propriétés oxydoréductrices du couple à $\text{pH} = 0$. La généralisation à pH quelconque sera faite en seconde année.

2.3.2 Cas où une des espèces est solide

Considérons maintenant le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$, dont l'une des espèces est un solide. On rappelle que l'activité d'un solide vaut 1 si le solide est présent, et 0 s'il est absent. Le potentiel associé au couple de demi-équation : $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}_{(\text{s})}$ s'écrit :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{a_{\text{Fe}}}$$

Imaginons qu'on plonge une électrode de platine dans une solution contenant uniquement des ions Fe^{2+} , sans aucune trace de fer métallique. Dans ce cas $a_{\text{Fe}} = 0$, et le potentiel associé au couple Fe^{2+}/Fe n'est pas défini²⁶. L'électrode étant insérée dans un circuit comportant un générateur, on diminue le potentiel de l'électrode de platine. Au début, il ne se passe rien au départ ; en-dessous d'une certaine valeur du potentiel, on observe l'apparition d'un premier cristal de fer métallique. Ceci met en évidence que, pour une phase solide, on ne peut pas parler de prédominance ; il y a deux situations :

- soit le solide n'est pas présent et son activité est nulle,
- soit le solide est présent et son activité est celle d'un solide pur $a = 1$.

Le domaine de potentiel où le solide est présent constitue le **domaine d'existence** du solide.

On cherche maintenant à déterminer la valeur du potentiel à la frontière du domaine d'existence du solide. Reprenons le cas du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$; supposons qu'on parte d'une solution qui contient initialement des ions Fe^{2+} à la concentration C_0 . Lorsqu'on diminue le potentiel, tant que le fer solide n'apparaît pas, on a toujours : $[\text{Fe}^{2+}] = C_0$, $a_{\text{Fe}} = 0$ et $E > E_f$. Lorsqu'on parvient à la frontière, on a d'une part $E = E_f$ et $a_{\text{Fe}} = 1$ et d'autre part la concentration en Fe^{2+} est encore $[\text{Fe}^{2+}] = C_0$ car seul un premier cristal de fer s'est formé. Le potentiel est défini et est tel que :

$$E_f = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{a_{\text{Fe}}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ + 0,03 \log C_0$$

La frontière du domaine d'existence du fer dépend donc du potentiel standard du couple, mais aussi de la concentration totale en espèce dissoute du fer. Dans le cas où $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on calcule que $0,03 \log C_0 = -0,06 \text{ V}$. Cette valeur est petite ; en conséquence, on peut considérer avec une bonne approximation que la frontière du domaine d'existence d'un solide est quasiment le/ potentiel standard E° .

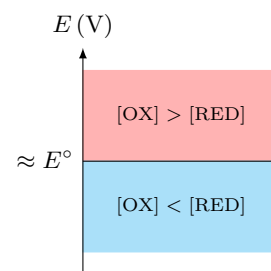


FIGURE 13 – Domaines de prédominance.

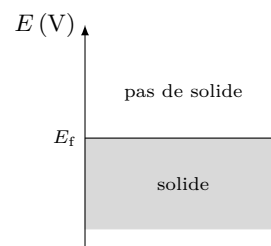


FIGURE 14 – Domaine d'existence du solide.

25. Ce point sera développé en seconde année à l'occasion des diagrammes potentiels-pH.

26. Le potentiel de l'électrode de platine est imposé par des couples rédox présents dans le milieu, qui sont éventuellement des impuretés ou le solvant. Ce point sort complètement du cadre du programme de BCPST.

2.3.3 Exemple du diagramme des espèces du fer

Le fer en solution aqueuse existe sous les deux ions Fe^{3+} , Fe^{2+} , ainsi que sous forme de fer métallique. Les potentiels standard des deux couples sont : $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$ et $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,44 \text{ V}$. On choisit une concentration $C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $E_f = -0,50 \text{ V}$ pour la frontière du domaine d'existence du solide.

En regroupant les informations précédente, on peut construire le diagramme complet des espèces du fer, en distinguant les espèces en solution d'une part, et le solide d'autre part (figure 15a). Ce diagramme a l'avantage de bien distinguer entre domaines d'existence et de prédominance.

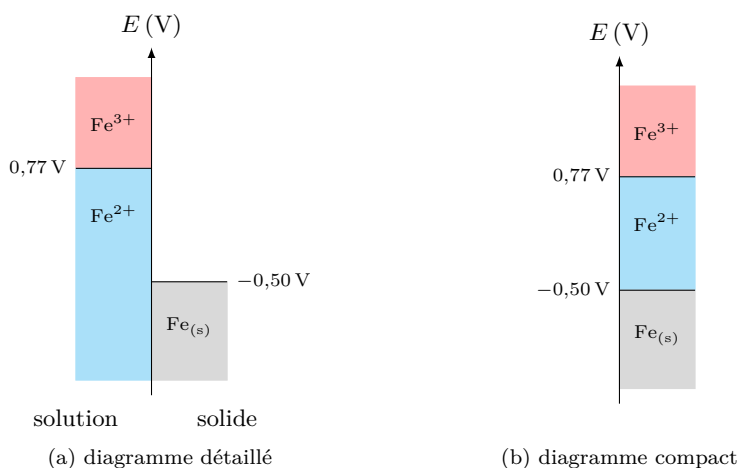


FIGURE 15 – Diagramme de prédominance et d'existence des espèces du fer.

On préfère souvent le diagramme plus condensé de la figure 15b, qui a l'avantage de la simplicité. Il a cependant l'inconvénient de ne pas distinguer entre la solution et le solide ; on ne doit pas oublier qu'au-dessous de E_f , la solution n'a pas disparu et qu'elle contient majoritairement les ions Fe^{2+} .

2.4 Influence du pH, convention des biologistes

Les choses se compliquent lorsque la demi-équation électronique fait intervenir des ions H^+ . Considérons le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ de demi-équation électronique : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. Écrivons son potentiel à l'aide de la formule de Nernst et isolons le terme qui dépend de la concentration des ions H^+ :

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E^{\circ} + \frac{0,06}{5} \log [\text{H}^+]^8 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = E^{\circ} - 0,096\text{pH} + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

On constate que $[\text{MnO}_4^-] > [\text{Mn}^{2+}]$ si $E > E^{\circ} - 0,096\text{pH}$, et que la frontière entre les domaines de prédominance de MnO_4^- et Mn^{2+} dépend de la valeur du pH : en l'occurrence. En d'autres termes, le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce dépend du pH si les ions H^+ interviennent dans la demi-équation électronique²⁷ ; dans le cas considéré, plus le pH augmente, moins MnO_4^- est un bon oxydant. Il peut arriver qu'un oxydant OX_1 soit plus fort qu'un oxydant OX_2 à pH = 0, mais que ce soit l'inverse à pH = 7.

Cet exemple se généralise sans difficulté. Pour un couple oxydoréducteur quelconque, le potentiel peut s'exprimer sous la forme :

$$E = \underbrace{E^{\circ}}_{=\bar{E}^{\circ}} + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{OX}}^{\nu_{\text{ox}}}}{a_{\text{RED}}^{\nu_{\text{red}}}}$$

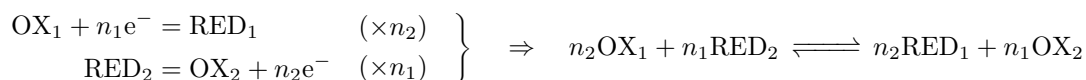
27. Ce phénomène sera étudié en seconde année lors de l'étude des diagrammes potentiel-pH.

La grandeur $\overline{E}^\circ$ est le potentiel apparent du couple, et dépend du pH. À pH = 0, on retrouve $\overline{E}^\circ = E^\circ$, ce qui montre que le potentiel standard compare les forces des oxydants et des réducteurs à pH = 0. Ceci n'est évidemment pas pertinent si on fait de la biologie, où les oxydants et les réducteurs fonctionnent plutôt à pH = 7. Les biochimistes utilisent donc la grandeur E'° telle que $E'^\circ = \overline{E}_{\text{pH}=7}^\circ$, qui permet de comparer les pouvoirs oxydants et réducteurs des espèces à pH = 7.

2.5 Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

2.5.1 Expression de la constante d'équilibre

Considérons une réaction entre l'oxydant du couple OX_1/RED_1 de potentiel standard E_1° et le réducteur du couple OX_2/RED_2 de potentiel standard E_2° . On peut formellement l'écrire à partir des deux demi-équations électroniques :



Soit n nombre d'électrons échangés au cours du processus décrit par cette équation-bilan. On admet²⁸ que la constante d'équilibre K° de la réaction ayant lieu à la température T vérifie la relation :

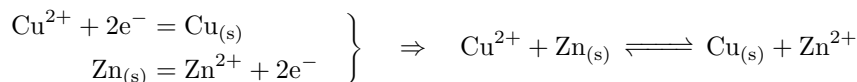
$$\log K^\circ = \frac{n \times (E_1^\circ - E_2^\circ)}{2,3RT/\mathcal{F}}$$

où $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits, $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A \times e = 96\,350 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ est le faraday, c'est-à-dire la charge d'une mole de charges élémentaires, et T est la température en kelvin. Attention à ne pas confondre les deux potentiels standard : $\log K^\circ$ est proportionnel à la différence entre le potentiel standard E_1° du couple de l'oxydant qui réagit et le potentiel standard E_2° du couple du réducteur qui réagit. Pour une température de $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$, on peut appliquer directement la relation :

$$\boxed{\log K^\circ = \frac{n \times (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}} \quad (4)$$

2.5.2 Exemples

Calculons la constante d'équilibre de la réaction entre les ions Cu^{2+} et le zinc métallique $\text{Zn}_{(\text{s})}$, sachant que $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0,34 \text{ V}$ et $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0,76 \text{ V}$. Il faut commencer par écrire l'équation de la réaction à partir des demi-équations électroniques :



Le nombre d'électrons échangés est $n = 2$ (les 2 électrons libérés par Zn sont captés par Cu^{2+})²⁹ ; l'oxydant est Cu^{2+} et le réducteur est Zn. La constante d'équilibre de la réaction à 25°C vérifie : $\log K^\circ = 2 \times (0,34 - (-0,76))/0,06 = 37$ soit $K^\circ = 10^{37}$. La réaction est quantitative.

Calculons la constante d'équilibre de la réaction entre le platine solide $\text{Pt}_{(\text{s})}$ (potentiel standard $E_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}}^\circ = 1,2 \text{ V}$) et les ions H^+ (potentiel standard $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0 \text{ V}$). Écrivons d'abord l'équation-bilan :

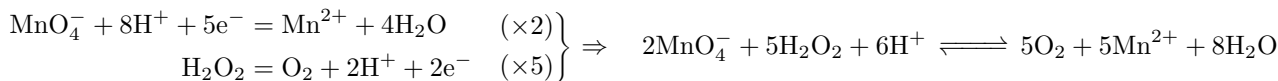


28. Cette relation sera démontrée en seconde année.

29. L'application de la formule magique $n = n_1 \times n_2$ donnerait 4 électrons échangés, mais on remarquera que pour trouver l'équation-bilan de la réaction, on n'a pas eu besoin de multiplier la première par le nombre d'électrons échangés dans la seconde et réciproquement. Lorsque le nombre d'électrons échangés est le même dans les deux demi-équations électroniques, c'est également le nombre d'électrons échangés dans le processus global.

Le nombre d'électrons échangés est $n = 2$, l'oxydant est H^+ et le réducteur est Pt. On a : $\log K^\circ = 2 \times (0 - 1,2)/0,06 = -40$ donc $K^\circ = 10^{-40}$. La réaction est extrêmement limitée, on peut même considérer qu'elle ne se produit pas.

Calculons la constante d'équilibre de la réaction entre les ions permanganate MnO_4^- ($E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V}$) et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = 0,69 \text{ V}$). L'équation de la réaction s'écrit :



Il y a $n = 10$ électrons échangés dans le processus, l'oxydant est l'ion MnO_4^- et le réducteur est le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Alors : $\log K^\circ = 10 \times (1,51 - 0,69)/0,06 = 137$ donc $K^\circ = 10^{137}$. La réaction est absolument quantitative.

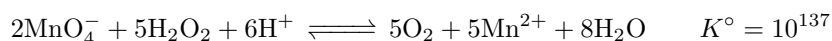
2.5.3 Constante d'équilibre en milieu basique

On rappelle que les E° donne une information à $\text{pH} = 0$, et qu'on a mis en évidence que la force des oxydants et des réducteurs dépend du pH dès lors que H^+ intervient dans la demi-équation électronique du couple. L'expression de la constante K° faisant intervenir les potentiels standard E° donne donc une information sur le caractère favorable de la réaction en milieu acide. Si le milieu est basique, cette valeur est donc peu informative, et il est pertinent de calculer une valeur de K° associée à une équation-bilan mettant en jeu des ions HO^- plutôt que des ions H^+ . L'ajustement des demi-équations électroniques se faisant en milieu acide, il faut procéder selon la méthode suivante.

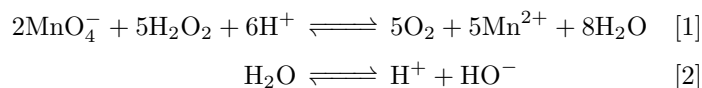
Pour calculer la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction en milieu basique :

- on écrit l'équation de la réaction et on calcule la constante d'équilibre en milieu acide ;
- en combinant avec l'autoprotolyse de l'eau, on écrit une équation-bilan faisant intervenir HO^- et non H^+ ;
- on calcule la constante d'équilibre de la réaction obtenue.

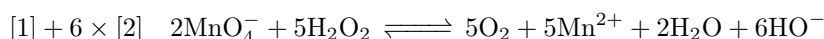
On a établi au paragraphe précédent l'équation-bilan de la réaction d'oxydation du peroxyde d'hydrogène par le permanganate, et on a calculé sa constante d'équilibre :



Combinons cette réaction avec l'autoprotolyse de l'eau pour éliminer les ions H^+ . L'autoprotolyse de l'eau doit ici être écrite avec la convention des électrochimistes, c'est-à-dire en écrivant H^+ pour désigner H_3O^+ .



soit une équation-bilan :



Par la formule donnant la constante d'équilibre d'une réaction combinaison linéaire d'autres réactions, on calcule :

$$K'^\circ = K^\circ \times (K_e)^6 = 10^{137} \times (10^{-14})^6 = 10^{53}$$

2.5.4 Hypothèse d'une réaction totale

On rappelle qu'on peut faire l'hypothèse raisonnable qu'une réaction est totale dès lors que sa constante d'équilibre est « assez grande » devant 1, par exemple $K^\circ > 10^4$. Cette condition implique $\log K^\circ > 4$. À 25 °C, une réaction peut être supposée totale si :

$$\frac{n \times (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06} > 4 \Leftrightarrow E_1^\circ - E_2^\circ > \frac{0,24}{n}$$

Pour un nombre d'électrons échangé $n = 1$, une réaction d'oxydoréduction a une constante d'équilibre supérieure à 10^4 si la différence entre le potentiel standard du couple de l'oxydant et le potentiel standard du couple du réducteur est supérieure à environ 0,25 V, ce qui est modeste. Pour un nombre d'électrons échangés plus grand que 1, il suffit d'une différence entre ces potentiel standard encore plus petite³⁰.

Pour une réaction d'oxydoréduction entre un oxydant de potentiel standard E_1° et un réducteur de potentiel standard E_2° ,

$$K^\circ > 10^4 \Leftrightarrow E_1^\circ - E_2^\circ > 0,25 \text{ V} \quad (5)$$

Cette relation est particulièrement utile pour trouver rapidement un réactif titrant dans une liste de couples avec leurs potentiels standard. En effet, une réaction de titrage devant être totale, ce critère permet de repérer très vite quels sont les couples qui permettront de réaliser une réaction de constante d'équilibre suffisamment grande.

Si on se place à pH = 7, un critère analogue peut être écrit en utilisant E'° (soit $\overline{E}_{\text{pH}=7}^\circ$) à la place de E° .

2.6 Détermination de l'état d'équilibre en solution

2.6.1 Espèces compatibles et incompatibles

Un oxydant et un réducteur dont les domaines de prédominance ou d'existence sont disjoints (sans valeur commune du potentiel) sont dites **incompatibles**. La réaction entre eux a une constante d'équilibre $K^\circ > 1$. On a déjà identifié que la réaction peut être supposée totale ($K^\circ > 10^4$) dès que l'écart entre les domaines des deux réactifs est supérieur à 0,25 V.

Un oxydant et un réducteur dont les domaines de prédominance ou d'existence ont une zone de potentiel commune sont dites **compatibles**. La réaction entre eux a une constante d'équilibre $K^\circ < 1$. Symétriquement au cas précédent, si le chevauchement des domaines est supérieur à 0,25 V, alors la réaction peut être supposée très limitée ($K^\circ < 10^{-4}$).

2.6.2 Méthode générale

Dans les cas simples³¹, on peut déterminer l'état final avec une bonne approximation par la méthode de la réaction prépondérante :

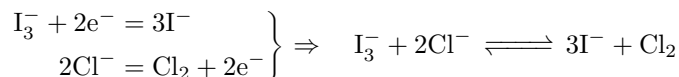
- on identifie l'oxydant le plus fort présent et le réducteur le plus fort présent ;
- l'état final correspond à l'état d'équilibre de cette réaction (selon les méthodes vues dans le chapitre sur les équilibres) ;
- les concentrations de toutes les espèces non impliquées dans équilibre étudié peuvent être calculées à l'aide de la constante d'équilibre.
- Le potentiel de la solution est calculable par la formule de Nernst appliquée à n'importe quel couple présent.

30. On rappelle qu'une constante d'équilibre grande permet de faire l'hypothèse raisonnable que la réaction est totale. Cela n'est cependant qu'une hypothèse, car l'avancement d'une réaction dépend non seulement de la constante d'équilibre, mais aussi de la composition initiale du milieu. Il peut arriver qu'une réaction avec une grande constante d'équilibre soit néanmoins limitée.

31. Le programme de BCPST impose que tous les calculs d'acidobasicité exigibles au concours entrent dans ce cadre.

On prépare une solution contenant initialement $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ions chlorure Cl^- et $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ions triiodure I_3^- . On cherche la composition de la solution à l'équilibre et son potentiel. On donne : $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = 1,36 \text{ V}$ et $E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^\circ = 0,53 \text{ V}$.

Comme les propriétés oxydoréductrices du solvant sont négligées, la solution ne contient qu'un seul oxydant (l'ion triiodure) et un seul réducteur (l'ion chlorure). L'équation-bilan de la réaction prépondérante est obtenue par combinaison des demi-équations électroniques :



L'oxydant est l'ion triiodure I_3^- et le réducteur est l'ion chlorure Cl^- ; la réaction échange 2 électrons. La constante d'équilibre est donc :

$$\log K^\circ = \frac{2}{0,06} \times (E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^\circ - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ) = -27,7 \Rightarrow K^\circ = 10^{-27,7}$$

Comme $K^\circ \ll 10^{-4}$, on peut supposer que la réaction est très peu avancée, et que les réactifs ne sont quasiment pas consommés. Écrivons alors un tableau d'avancement tenant compte de cette hypothèse.

	I_3^-	+	2Cl^-	$\rightleftharpoons$	3I^-	+	Cl_2
introduit	$1 \cdot 10^{-2}$		$1 \cdot 10^{-2}$				
à l'équilibre	$1 \cdot 10^{-2} - y_{\text{eq}} \approx 1 \cdot 10^{-2}$		$1 \cdot 10^{-2} - 2y_{\text{eq}} \approx 1 \cdot 10^{-2}$		$3y_{\text{eq}}$		y_{eq}

On a donc à l'équilibre : $[\text{I}_3^-]_{\text{eq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; l'avancement à l'équilibre s'obtient en utilisant le quotient réactionnel à l'équilibre :

$$Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{I}^-]_{\text{eq}}^3 [\text{Cl}_2]_{\text{eq}}}{[\text{I}_3^-]_{\text{eq}} [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}^2} = K^\circ \Rightarrow \frac{27 y_{\text{eq}}^4}{1 \cdot 10^{-2} (1 \cdot 10^{-2})^2} = K^\circ \Rightarrow y_{\text{eq}} = \left(\frac{10^{-27,7}}{27} \right)^{1/4}$$

L'application numérique donne $y_{\text{eq}} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui est compatible avec l'hypothèse d'une réaction très limitée. Le potentiel à l'équilibre de la solution peut être calculé en appliquant la formule de Nerst au couple I_3^-/I^- :

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{I}_3^-]_{\text{eq}}}{[\text{I}^-]_{\text{eq}}^3} = 1,26 \text{ V}$$

ou bien au couple Cl_2/Cl^- :

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]_{\text{eq}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}^2} = 1,22 \text{ V}$$

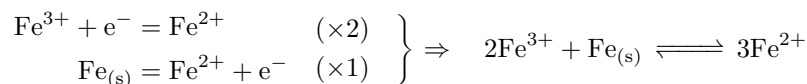
Ces deux valeurs sont égales aux approximations de calcul près.

2.6.3 Médiامتutation du fer

On appelle **médiامتutation** une transformation par laquelle deux espèces contenant un élément à deux degrés d'oxydation différents forment une troisième espèce dans laquelle cet élément est à un degré d'oxydation intermédiaire.

On introduit $n_1 = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol de poudre de fer dans $V = 1,0$ L d'eau contenant des ions Fe^{3+} à la concentration $C_2 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La température est de 25°C . On cherche l'état final, sachant que les potentiels standard des couples mis en jeu sont : $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = E_1^\circ = 0,77 \text{ V}$ et $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}}^\circ = E_2^\circ = -0,44 \text{ V}$.

L'ion Fe^{3+} étant le seul oxydant introduit et le fer métallique le seul réducteur introduit, la réaction prépondérante a lieu entre eux.



On constate que le fer, initialement aux degrés d'oxydation 0 et +III, est converti en fer au degré d'oxydation +II ; il s'agit bien d'une médiامتutation. La constante d'équilibre de la réaction, qui échange 2 électrons, est :

$$\log K^\circ = \frac{2}{0,06} \times (E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ) = 40,3 \Rightarrow K^\circ = 10^{40,3}$$

Une valeur aussi grande était prévisible, car les deux réactifs sont incompatibles (voir figure 15b) et que leur distance est nettement supérieure à 0,25 V. La réaction peut *a priori* être considérée comme totale. Écrivons un tableau d'avancement en quantité de matière du fait de la présence du solide. Sachant que l'ion Fe^{3+} est en défaut, il est quasiment complètement épuisé et sa concentration à l'équilibre est ε .

	2Fe^{3+}	+	Fe	$\rightleftharpoons$	3Fe^{2+}
introduit	$2 \cdot 10^{-2}$		$1 \cdot 10^{-1}$		
à l'équilibre	$2 \cdot 10^{-2} - 2\xi_{\text{eq}} = \varepsilon$		$1 \cdot 10^{-1} - \xi_{\text{eq}} = 9 \cdot 10^{-2}$		$\xi_{\text{eq}} = 3 \cdot 10^{-2}$

On en déduit qu'il reste $n_{\text{Fe}, \text{eq}} = 9 \cdot 10^{-2}$ mol de poudre de fer, et que $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Estimons la concentration des ions Fe^{3+} à l'aide du quotient réactionnel à l'équilibre :

$$Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}^3}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}^2 a_{\text{Fe}}} = K^\circ \Rightarrow \frac{(3 \cdot 10^{-2})^3}{\varepsilon^2} = 10^{40,3} \Rightarrow \varepsilon = \left(\frac{(3 \cdot 10^{-2})^3}{10^{40,3}} \right)^{1/2}$$

L'application numérique donne $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = y_{\text{eq}} = 4 \cdot 10^{-23} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Comme le volume est de 1 L, cela signifie qu'il reste $4 \cdot 10^{-23}$ mol d'ions Fe^{3+} , soit $4 \cdot 10^{-23} \times 6 \cdot 10^{23} \approx 24$ ions Fe^{3+} . En pratique, cela signifie qu'il ne reste plus du tout d'ions Fe^{3+} . Cette valeur est infime³²

Le potentiel à l'équilibre de la solution peut être calculé en appliquant la formule de Nerst au couple Fe^{2+}/Fe :

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}}{1} = -0,49 \text{ V}$$

Cette réaction a une application pratique. Les solutions d'ions Fe^{2+} préparées au laboratoire ne sont pas stables, car les ions Fe^{2+} sont oxydés en ions Fe^{3+} par le dioxygène dissous dans l'eau. Une façon de résoudre ce problème est de mettre de la poudre de fer au fond du flacon : les ions Fe^{3+} qui se forment sont réduits en ions Fe^{2+} , maintenant ainsi la totalité du fer dissous au degré d'oxydation +II. Il faut évidemment boucher soigneusement le flacon pour empêcher une arrivée continue de O_2 .

32. Elle est indétectable, même par les techniques d'analyse les plus modernes ; il est plus facile de trouver une aiguille dans une botte de foin que 24 ions dans un litre d'eau. Du reste, il est impossible de préparer des solutions dans lesquelles les impuretés seraient en aussi faible quantité.

2.6.4 Dismutation du cuivre (I)

On appelle **dismutation** une transformation par laquelle une espèce contenant un élément à un certain degré d'oxydation est convertie en deux espèces dans lesquelles cet élément se trouve à deux degrés d'oxydation différents, l'un supérieur et l'autre inférieur au degré d'oxydation initial.

Le cuivre existe principalement sous trois degrés d'oxydation correspondant aux espèces $\text{Cu}_{(s)}$, Cu^+ et Cu^{2+} . Les potentiels standard des couples rédox mis en jeu sont : $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ = E_1^\circ = 0,52 \text{ V}$ et $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ = E_2^\circ = 0,16 \text{ V}$. On dissout $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de chlorure de cuivre I CuCl (un électrolyte fort) dans un litre d'eau ; on va montrer que cette solution n'est pas stable, autrement dit qu'elle évolue spontanément vers une nouvelle composition d'équilibre.

Le diagramme de prédominance et d'existence des espèces du cuivre montre que l'ion Cu^+ possède deux domaines de prédominance disjoints, autrement dit qu'il est incompatible avec lui-même. Il se produit donc spontanément dans la solution la réaction :

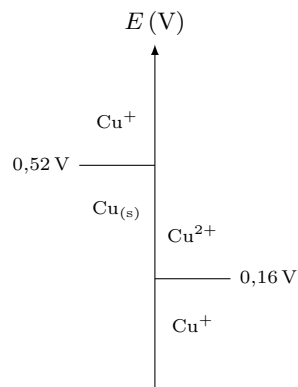
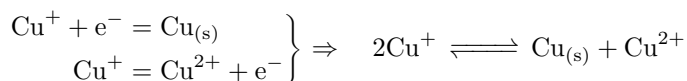


FIGURE 16 – Diagramme des espèces du cuivre

On constate que le cuivre, initialement au degré d'oxydation +I, est converti en cuivre aux degrés d'oxydation 0 et +II ; il s'agit bien d'une dismutation. La constante d'équilibre de la réaction, qui échange 1 électrons, est :

$$\log K^\circ = \frac{1}{0,06} \times (E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ) = 6 \Rightarrow K^\circ = 10^6$$

La réaction est très avancée, et on peut la supposer totale. Écrivons un tableau d'avancement en concentration pour déterminer la quantité finale d'ions Cu^+ . La quantité de cuivre métallique ne peut pas apparaître (il n'a pas de concentration) ; il suffit de savoir que le cuivre est présent pour utiliser le quotient réactionnel.

	2Cu^+	$\rightleftharpoons$	Cu^{2+}	+	Cu
introduit	$1 \cdot 10^{-2}$				
à l'équilibre	$1 \cdot 10^{-2} - y_{\text{eq}} = \epsilon$		$y_{\text{eq}} \approx 1 \cdot 10^{-2}$		présent

Estimons la concentration des ions Cu^+ à l'aide du quotient réactionnel à l'équilibre :

$$Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} a_{\text{Cu}}}{[\text{Cu}^+]_{\text{eq}}^2} = K^\circ \Rightarrow \frac{1 \cdot 10^{-2}}{\epsilon^2} = 10^6 \Rightarrow \epsilon = \left(\frac{1 \cdot 10^{-2}}{10^6} \right)^{1/2}$$

On obtient $[\text{Cu}^+]_{\text{eq}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; autrement dit, il ne reste qu'environ 1% du cuivre au degré d'oxydation +I. Il est impossible de préparer une solution contenant des ions Cu^+ à des concentrations importantes³³.

33. On peut cependant préparer des solutions contenant des concentrations importantes de cuivre au degré d'oxydation +I à condition que celui-ci soit sous forme d'un complexe métallique. Cela sera vu en seconde année dans le cours sur la complexation.

2.7 Fonctionnement d'une pile

2.7.1 Évolution vers l'état final d'une pile

Ce qui se passe dans une pile est identique à ce qui se passe en solution, excepté le fait que l'oxydant et le réducteur échangent des électrons non pas directement, mais par l'intermédiaire du circuit extérieur.

On considère la pile Daniell, constituée de deux compartiments contenant chacun $V = 1,0\text{ L}$ de solution :

- à gauche, une électrode de zinc trempée dans une solution de sulfate de zinc ($\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) à la concentration $1,0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- à droite, une électrode de cuivre trempée dans une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) à la concentration $1,0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les deux compartiments sont en contact électrique par l'intermédiaire d'un pont, et les deux électrodes sont reliées par un circuit électrique extérieur. On cherche à déterminer ce qui se passe à chaque électrode et l'état final du système. Les potentiels standard des couples mis en jeu sont : $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^\circ = 0,34\text{ V}$ et $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}}^\circ = -0,76\text{ V}$.

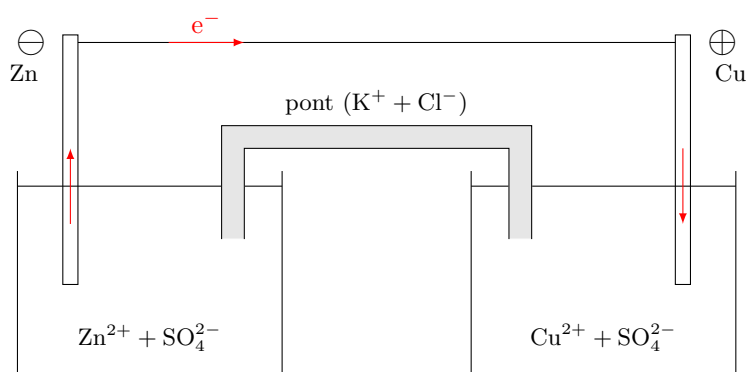


FIGURE 17 – Pile Daniell.

Il faut commencer par déterminer les réactions qui ont lieu aux électrodes. Pour cela, on peut utiliser deux méthodes : la première consiste à identifier la réaction prépondérante comme en solution ; la seconde utilise les potentiels des deux électrodes.

Méthode 1. En négligeant les propriétés oxydoréductrices de l'eau, les oxydants introduits sont : Cu^{2+} et Zn^{2+} ; le plus fort ayant le potentiel standard le plus élevé, il s'agit de Cu^{2+} . Les réducteurs introduits sont les métaux des deux électrodes Zn et Cu ; le plus fort ayant le potentiel standard le plus faible, c'est le zinc. La réaction prépondérante a donc lieu entre le Zn(s) et Cu^{2+} . Par conséquent :

- le zinc s'oxyde selon la réaction : $\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ à l'électrode de gauche, qui est l'anode ;
- les ions Cu^{2+} sont réduits selon la réaction : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu(s)}$ à l'électrode de droite, qui est la cathode ;
- les électrons circulent de l'électrode de zinc (pôle $\ominus$) vers l'électrode de cuivre (pôle $\oplus$) dans le circuit extérieur.

Méthode 2. À l'électrode de gauche, c'est le couple $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$ qui échange des électrons, selon la demi-équation électronique : $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn(s)}$. Le potentiel pris par l'électrode de zinc est donc :

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

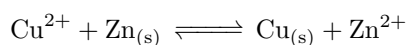
La valeur de ce potentiel à l'état initial est calculable, puisqu'on connaît $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{ini}} = 1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; il vaut $E_{\text{Zn ini}} = -0,76\text{ V}$. À l'électrode de droite, le potentiel de l'électrode de cuivre est imposé le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$ de demi-équation électronique : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu(s)}$. Le potentiel pris par l'électrode de zinc est donc :

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{a_{\text{Cu}}}$$

La valeur de ce potentiel à l'état initial est calculable, puisqu'on connaît $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ini}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; il vaut $E_{\text{Cu ini}} = 0,34 \text{ V}$. On constate que $E_{\text{Cu ini}} > E_{\text{Zn ini}}$; en conséquence, le pôle négatif est le zinc et le pôle positif est le cuivre ; les électrons circulent donc du zinc vers le cuivre dans le circuit extérieur. On en déduit que des électrons sont libérés au niveau du zinc où se déroule donc une oxydation du seul réducteur présent : $\text{Zn}_{(\text{s})} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$. À l'électrode de cuivre, il se produit une réduction du seul oxydant présent : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$.

On trouve naturellement les mêmes réactions aux électrodes par les deux méthodes. Le seconde donne cependant une information supplémentaire ; elle permet de calculer la force électromotrice initiale : $e_{\text{ini}} = E_{\oplus \text{ini}} - E_{\ominus \text{ini}} = E_{\text{Cu ini}} - E_{\text{Zn ini}} = 1,1 \text{ V}$. Au cours du fonctionnement de la pile, des ions Zn^{2+} sont formés et $[\text{Zn}^{2+}]$ augmente ; en conséquence, le potentiel de l'électrode de zinc augmente. *A contrario*, la consommation des ions Cu^{2+} entraîne la diminution de $[\text{Cu}^{2+}]$ et du potentiel de l'électrode de cuivre. Par conséquent, la force électromotrice $e = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$ diminue au cours du fonctionnement de la pile. Lorsqu'elle devient nulle, il n'y a plus de circulation d'électrons : les réactions s'arrêtent et on est à l'équilibre³⁴.

La détermination de l'état final se fait en étudiant la réaction globale, qui est la combinaison des deux réactions se déroulant aux électrodes :



La réaction échange deux électrons et sa constante d'équilibre est telle que :

$$\log K^\circ = \frac{2}{0,06} \times (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ) = 36,7 \Rightarrow K^\circ = 10^{36,7}$$

Comme $K^\circ \gg 1$, on peut raisonnablement supposer que la réaction est totale. Dressons un tableau d'avancement, en raisonnant directement en moles, et en supposant que les quantités de matière des électrodes sont très grandes devant celles des ions dissous³⁵ :

	$\text{Cu}_{\text{d}}^{2+}$	+	$\text{Zn}_{(\text{s}), \text{g}}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}_{(\text{s}), \text{d}}$	+	$\text{Zn}_{\text{g}}^{2+}$
introduit	1,0		excès		excès		1,0
à l'équilibre	≈ 0		excès		excès		2,0

À l'équilibre, comme les volumes sont de 1 L on a donc : $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Grâce au quotient réactionnel, on calcule :

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}}{K^\circ} \approx 1 \cdot 10^{-37} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

c'est-à-dire qu'il ne reste plus du tout d'ions Cu^{2+} .

2.7.2 Capacité d'une pile

On cherche maintenant à déterminer combien d'électrons circulent en tout entre le début du fonctionnement de la pile et l'état d'équilibre. On appelle **capacité** d'une pile la quantité d'électricité totale (autrement dit la charge électrique totale) que la pile peut débiter lors de sa décharge complète. La capacité de la pile est une caractéristique très importante pour une pile commerciale, puisque c'est elle qui détermine sa durée de fonctionnement³⁶.

34. Le fait que la force électromotrice ne soit pas constante rend cette impropre à un usage commercial. En effet, une pile est vendue pour délivrer une tension constante pendant la totalité de sa durée de vie.

35. Cette approximation est quasiment toujours valable, sauf évidemment si on réalise un dispositif permettant de renouveler les ions consommés, comme cela arrive dans certaines électrolyses industrielles.

36. Les piles les moins chères ne sont pas nécessairement les plus économiques ! Elles sont généralement moins chères car elles contiennent moins de matière (oxydant et/ou réducteur), et elles ont en conséquence souvent une capacité moindre.

La capacité étant une charge, son unité est le coulomb C. Cependant, l'unité usuelle est l'ampère-heure $A \cdot h$, avec la conversion : $1 A \cdot h = 3600 A \cdot s = 3600 C$. Cette unité revêt un aspect pratique, car elle exprime le nombre d'heures durant lesquelles la pile peut débiter une intensité de $1 A$; c'est donc une indication directe de sa durée de vie.

Dans le cas de la pile Daniell étudiée au paragraphe précédent, il y a eu réduction de $1,0 \text{ mol}$ d'ions Cu^{2+} en tout, ce qui a nécessité l'arrivée de $n = 2,0 \text{ mol}$ d'électrons (puisque la demi-équation électronique est $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_{(s)}$), soit $n\mathcal{N}_A$ électrons. Chaque électron portant une charge égale à la charge élémentaire, la charge totale qui a circulé jusqu'à l'équilibre est donc :

$$q = n \times \mathcal{N}_A \times e = n \times \mathcal{F}$$

avec $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A \times e$ le faraday, soit la charge de 1 mol de charges élémentaires. L'application numérique donne $192\,700 C$, soit environ $192\,700/3600 = 53 A \cdot h$.

3 Titrages d'oxydoréduction

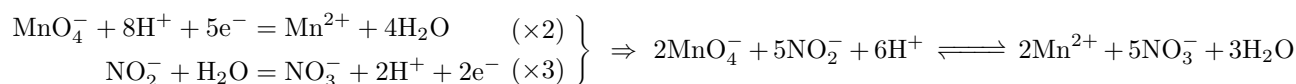
3.1 Titration direct par manganométrie

Le permanganate MnO_4^- est un oxydant fort en milieu acide, et d'utilisation très courante car il est peu toxique et fortement coloré en violet, alors que son réducteur conjugué Mn^{2+} est incolore. Les titrages rédox utilisant le permanganate comme réactif titrant sont connus sous le nom générique de titrages manganométriques³⁷.

Le titrage des ions nitrite³⁸ NO_2^- est possible par les ions permanganate. Les couples en présence sont $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ($E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ = 1,51 \text{ V}$) et $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ ($E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-}^\circ = 0,85 \text{ V}$)

Dans un bécher, on introduit $V_0 = 25 \text{ mL}$ d'une solution de permanganate de potassium de concentration $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 20 mL d'acide sulfurique à $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On verse à l'aide d'une burette graduée une solution de nitrite de potassium KNO_2 de concentration inconnue C . L'équivalence est observée pour un volume ajouté $V_E = 15,4 \text{ mL}$. On cherche la concentration de la solution d'ions nitrite.

L'équation-bilan de la réaction s'obtient par la méthode habituelle :



La réaction échange 10 électrons ; la constante d'équilibre est donc :

$$\log K^\circ = \frac{10}{0,06} \times (E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-}^\circ) = 110 \Rightarrow K^\circ = 10^{110}$$

La réaction est totale, et c'est donc une bonne réaction de titrage. Notons qu'elle nécessite des ions H^+ , puisque ceux-ci constituent un des réactifs ; cela justifie l'ajout d'acide sulfurique en excès³⁹. Le permanganate se trouvant dans le bécher, celui-ci a une couleur violette intense. À l'approche de l'équivalence, les ions permanganate sont en quantité de moins en moins grande, et la couleur s'éclaircit pour devenir rose. À l'équivalence, les ions permanganate sont entièrement consommés, et la solution passe de rose à incolore.

37. On parle aussi des titrages cérimétriques (le réactif titrant est l'ion Ce^{4+}), de titrages iodométriques (le réactif titrant est le diiode), de titrages argentimétriques (le réactif titrant est l'ion Ag^+), pour ne citer que les plus utilisés.

38. L'ion nitrite est un additif très utilisé dans l'industrie agroalimentaire. Il permet de conserver aux charcuteries une couleur rose appétissantes, plutôt que la couleur grisâtre qu'elle prennent naturellement au contact de l'air. L'ion nitrite a aussi des propriétés bactéricides qui augmentent la durée pendant laquelle les charcuteries peuvent être consommées.

39. D'un point de vue plus rigoureux, l'ajout d'un excès d'acide sulfurique permet de maintenir le milieu à un pH suffisamment bas durant tout le titrage. Ceci est nécessaire pour deux raisons : d'une part l'ion permanganate est un meilleur oxydant en milieu acide, comme on l'a vu lorsqu'on a introduit le potentiel standard apparent. D'autre part, si le milieu n'est pas assez acide, l'ion Mn^{2+} formé précipite sous forme d'un oxyde de manganèse de couleur marron qui perturbe le repérage de l'équivalence.

À l'équivalence du titrage, on peut écrire :

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^- \text{ introduit}}}{2} = \frac{n_{\text{NO}_2^- \text{ versé } 0 \rightarrow V_E}}{5} \Rightarrow \frac{C_0 V_0}{2} = \frac{C V_E}{5} \Rightarrow C = \frac{5 C_0 V_0}{2 V_E}$$

La concentration de la solution d'ions nitrite est donc : $C = 8,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.2 Titrage indirect

On réalise un titrage indirect lorsqu'on détermine la quantité de matière du réactif R à titrer grâce à une réaction de titrage ne faisant pas intervenir ce réactif, mais un autre réactif Q dont la quantité de matière est directement liée à celle de R. Il existe deux grands types de titrages indirects.

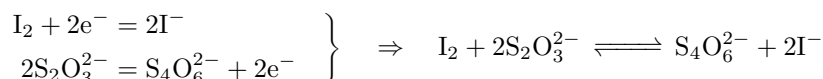
- On peut faire réagir entièrement R avec un excès connu d'une espèce Q. On titre ensuite l'excès de Q restant. C'est un titrage par différence.
- On peut faire réagir entièrement R et titrer une espèce Q formée par la réaction de titrage de R. C'est un titrage en retour.

On peut réaliser le titrage des ions chlorate par les ions iodure selon un titrage en retour. On dispose d'une solution contenant des ions chlorate ClO_3^- (couple $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$, $E^\circ = 1,45 \text{ V}$) à une concentration inconnue C . On en prélève $V = 20,0 \text{ mL}$ auquel on ajoute 5 mL d'acide sulfurique concentré puis exactement $V_1 = 25,0 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium (couple I_2/I^- , $E^\circ = 0,53 \text{ V}$) à exactement $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On titre le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $E^\circ = 0,08 \text{ V}$) à la concentration $C_S = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en présence d'un peu d'empois d'amidon. La décoloration de la solution a lieu pour un volume $V_E = 21,2 \text{ mL}$.

Dans ce titrage, on réalise une première réaction entre les ions chlorate et les ions iodure :



Cette réaction est totale, comme l'écart entre les deux potentiels standard le montre. Elle forme du diiode, qui est titré par les ions thiosulfate selon la réaction également totale :



Soit $n = CV$ la quantité de matière d'ions chlorate introduits. D'après les nombres stœchiométriques de la première réaction, il se forme une quantité de diiode $n_{\text{I}_2} = 3n$. La seconde réaction permet de déterminer la quantité de I_2 formé :

$$\frac{n_{\text{I}_2}}{1} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ versé } 0 \rightarrow V_E}}{2} \Rightarrow n_{\text{I}_2} = \frac{C_S V_E}{2} = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

On en déduit :

$$3CV = \frac{C_S V_E}{2} \Rightarrow C = \frac{C_S V_E}{6V} = 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le raisonnement suppose que la quantité de diiode formé soit proportionnel à la quantité d'ions chlorate initial. Ceci n'est vrai que si on est certain que la totalité des ions chlorate a réagi. Il faut donc s'assurer qu'on a mis assez d'ions iodure. La quantité d'iodure introduite est $n_{\text{I}} = C_1 V_1 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Par oxydation, ceux-ci peuvent former en tout $n_{\text{I}_2 \text{ max}} = n_{\text{I}}/2 = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Or, la quantité de matière de diiode effectivement formée est inférieure à cette valeur puisqu'elle vaut $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. Cela montre que les ions iodure n'ont pas été intégralement converti en diiode, autrement dit qu'ils étaient bien en excès.