

4 – RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

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 Prévision 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	21
3 Titrages d'oxydoréduction	22
3.1 Manganimétrie	22
3.2 Titrage indirect	22
Exercices	23
Travaux dirigés	28

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.

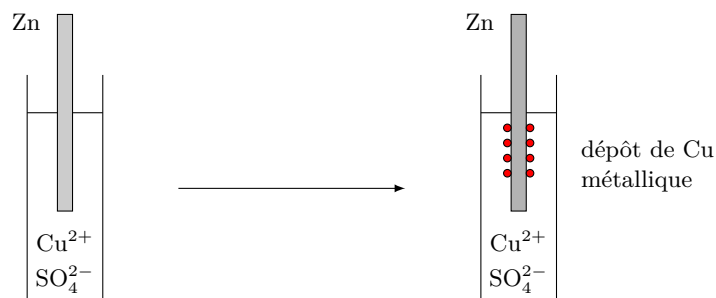
Protégé par la licence Creative Commons

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

1 Échange d'électrons entre espèces chimiques

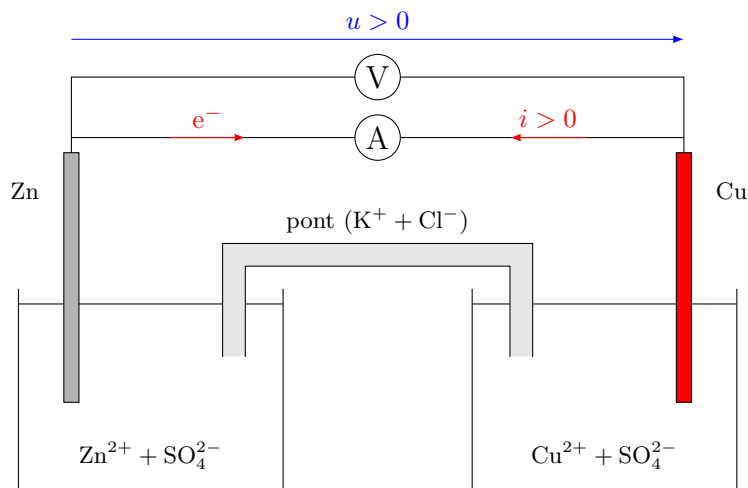
1.1 Mise en évidence

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



La même réaction est observable dans la pile Daniell, constituée :

- d'un compartiment rempli d'une solution aqueuse de sulfate de zinc ($\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) dans lequel plonge une électrode de zinc métallique,
- d'un compartiment rempli d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) dans lequel plonge une électrode de cuivre métallique
- d'un pont salin entre les deux solutions (gel imbibé d'une solution de chlorure de potassium ($\text{K}^+ + \text{Cl}^-$)),
- d'un circuit électrique extérieur entre les deux électrodes.



On observe :

- une circulation spontanée d'un courant électrique $i > 0$ de l'électrode de cuivre vers l'électrode de zinc, soit une circulation d'électrons du zinc vers le cuivre ;
- une tension électrique entre les deux électrodes, avec $V_{\text{Cu}} > V_{\text{Zn}}$;
- une disparition progressive de l'électrode de zinc ;
- un dépôt de cuivre sur l'électrode de cuivre.

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.

Oxydant et réducteur

Un **oxydant** est un accepteur d'électrons : il peut capter des électrons.

Un **réducteur** est un donneur d'électrons : il peut céder des électrons.

Oxydation et réduction

Une **oxydation** est une perte d'électrons.

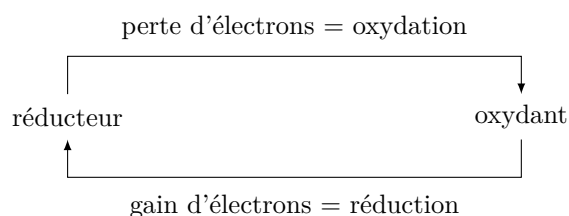
Une **réduction** est un gain d'électrons.

Être oxydé et être réduit

Une espèce est oxydée lorsqu'elle subit une oxydation : elle perd des électrons.

Une espèce est réduite lorsqu'elle subit une réduction : elle gagne des électrons.

Résumé des échanges d'électrons



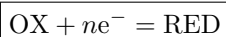
Couple rédox

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

Un oxydant OX et son réducteur conjugué RED constituent un **couple oxydant-réducteur** (couple rédox).

Demi-équation électronique

Lors de la conversion entre un oxydant et son réducteur conjugué, un nombre n d'électrons sont échangés.



Oxydants courants (à connaître)

Le dioxygène O_2 , le dichlore Cl_2 , l'ion hypochlorite ClO^- (principe actif de l'eau de Javel), l'ion permanganate MnO_4^- , le diiode I_2 .

Réducteurs courants (à connaître)

Le dihydrogène H_2 , l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, la plupart des métaux (lithium Li, sodium Na, fer Fe, zinc Zn).

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 nobles.

1.2.2 Ajustement des demi-équations électroniques

Les réactions rédox s'accompagnent souvent d'une profonde réorganisation des structures moléculaires, qui nécessite la mise en jeu d'autres molécules : l'eau et ses ions lorsqu'on est en solution aqueuse.

Ajustement d'une demi-équation électronique en solution aqueuse

- 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^+ ($\text{H}_{(\text{aq})}^+$ en réalité, autrement dit H_3O^+).
- Ajuster les charges en ajoutant des électrons e^- .

Exemple 1 : couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Exemple 2 : couple I_2/I^-

Exemple 3 : couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

Application 1 : ajuster les demi-équations électroniques relatives aux couples

- $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{(\ell)}$ (Hg est le mercure)
- $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$

Convention implicite sur le pH

L'ajustement se fait en ajoutant des ions H^+ . Implicitement, on se place donc en milieu acide. On doit toujours commencer par ajuster une demi-équation en utilisant les ions H^+ .

Couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ en milieu acide

Couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ en milieu basique

1.2.3 Propriétés oxydoréductrices de l'eau et conséquence

L'eau intervient dans plusieurs couples rédox, dont les plus importants sont : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (en fait H^+/H_2 en milieu acide et HO^-/H_2 en milieu basique).

Rôle de l'eau en oxydoréduction

L'eau intervient *a priori* dans les processus rédox en solution aqueuse, mais les transferts électroniques au sein des couples de l'eau sont lents. En pratique, on peut supposer que l'eau n'intervient pas dans les processus rédox, sauf indication contraire.

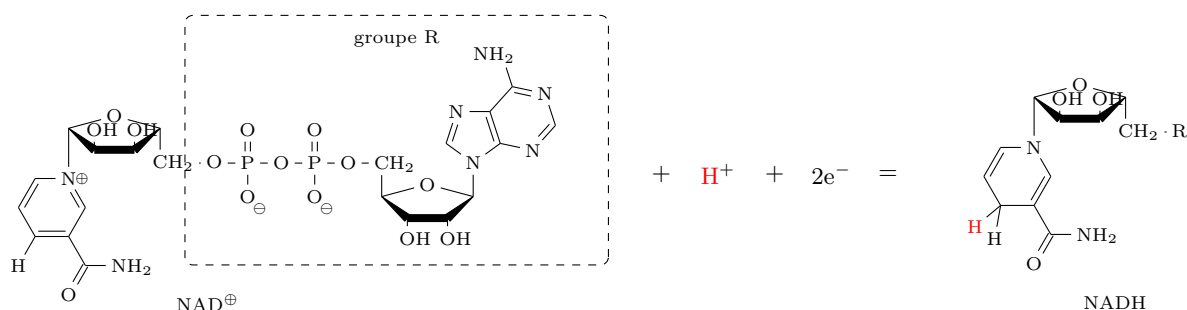
Application 2 : ajuster les demi-équations des couples de l'eau

O_2/H_2O et H^+/H_2 en milieu acide

O_2/H_2O et HO^-/H_2 en milieu basique.

1.2.4 Couples rédox en biochimie

Beaucoup de processus biologiques sont basés sur des échanges électroniques. L'oxydation des alcools en carbonyle est réalisée par le couple $NAD^+/NADH$ (NAD : nicotinamide adénine dinucléotide).

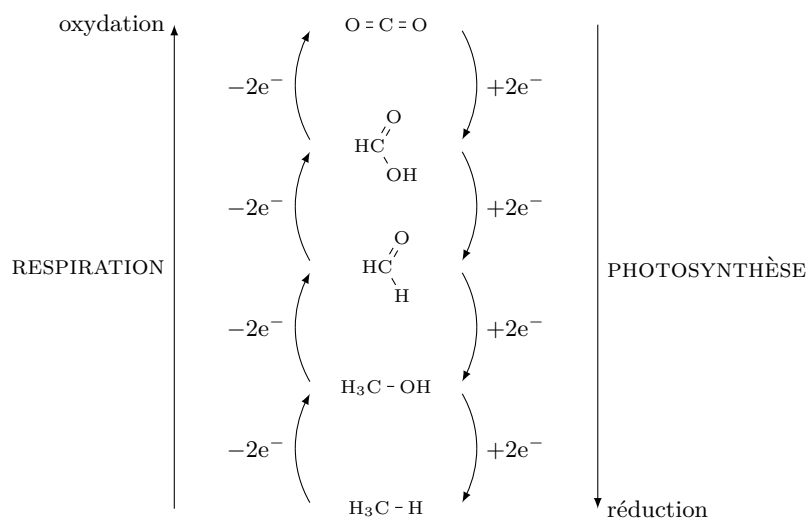


1.3 Lien avec la valence des fonctions chimiques

Passage d'une fonction à une fonction d'une autre valence

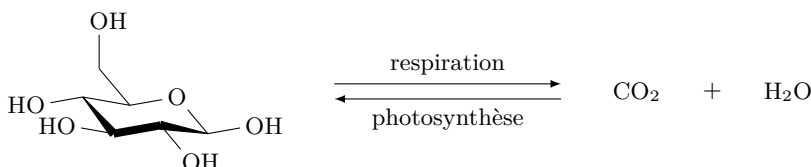
Le passage d'une fonction à une fonction de valence supérieure correspond à une oxydation. Inversement, le passage à une fonction de valence inférieure correspond à une réduction.

Chaîne d'oxydation des alcanes



Application 3 : oxydation des alcools

Écrire la demi-équation électronique relative au couple $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (éthanal /éthanol).
Écrire la demi-équation électronique relative au couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CHO}$ (acide éthanoïque/éthanal).
En déduire la demi-équation électronique qui lie l'acide éthanoïque à l'éthanol.



1.4 Nombres d'oxydation

Définition du nombre d'oxydation d'un atome

Le nombre d'oxydation (ou degré d'oxydation) d'un atome dans une molécule quantifie sa « richesse » en électron.

Évolution du nombre d'oxydation

Lors d'une oxydation d'une molécule, le nombre d'oxydation d'un atome de cette molécule augmente. Inversement, lors de la réduction d'une molécule le nombre d'oxydation d'un atome de cette molécule diminue.

Calcul d'un nombre d'oxydation dans un corps simple

Dans un corps simple (constitué d'un seul type d'atome), le nombre d'oxydation d'un atome est la charge de l'entité divisée par le nombre d'atomes de l'entité.

Exemple 1 : gaz usuels

Exemple 2 : le fer et ses ions

Exemple 3 : l'iode et ses ions

Application 4 : nombre d'oxydation dans les espèces du cuivre

Calculer le nombre d'oxydation du cuivre dans les entités : $\text{Cu}_{(s)}$, Cu^+ et Cu^{2+} .

Nombre d'oxydation dans les espèces du mercure

Calculer le nombre d'oxydation du mercure dans les entités : $\text{Hg}_{(l)}$, Hg_2^{2+} et Hg^{2+} .

Calcul d'un nombre d'oxydation dans un corps composé

Pour les corps composés de plusieurs types d'atomes.

- 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 totale.

Exemple 1 : couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

Exemple 2 : couple ClO^-/Cl^-

Exemple 3 : couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Application 5 : nombre d'oxydation dans le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

Calculer le nombre d'oxydation du chrome.

Nombre d'oxydation dans le fer et ses oxydes

Calculer le nombre d'oxydation du fer dans $\text{Fe}_{(s)}$, FeO , Fe_2O_3 et Fe_3O_4 .

Il existe des exceptions concernant les nombres d'oxydation de H et O.

- Lorsqu'il est associé à un métal, le nombre d'oxydation de H est $-I$ (hydrures métalliques).
- Dans les peroxydes (composés ayant une liaisons simple $\text{O}-\text{O}$, le nombre d'oxydation de O est $-I$.
- Associé au fluor (liaison $\text{O}-\text{F}$), le nombre d'oxydation de O peut être $+I$ (structure $\text{R}-\text{O}-\text{F}$) ou $+II$ dans OF_2 .

Nombre d'oxydation et nombre d'électrons échangés

La variation du nombre d'oxydation d'un atome correspond au nombre d'électrons échangés par atome. Si le nombre d'oxydation augmente, l'espèce est oxydée ; s'il diminue, l'espèce est réduite.

Exemple 1 : oxydation de l'iode

Exemple 2 : oxydation du manganèse

Application 6 : nombre d'électrons échangés

Calculer le nombre d'électrons échangés lors du passage de HClO_4 à HClO . Est-ce une oxydation ou une réduction ?

Calculer le nombre d'électrons échangés lors du passage de Cr^{3+} à $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Est-ce une oxydation ou une réduction ?

1.5 Réactions d'oxydoréduction entre espèces en solution aqueuse

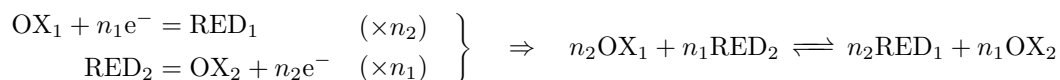
Échange d'électrons en solution aqueuse

Les électrons ne peuvent pas exister à l'état libre en solution dans l'eau.

Une libération d'électrons par un réducteur ne peut se faire que conjointement à la capture des électrons par un oxydant : une réaction d'oxydoréduction met en jeu le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple.

Équation-bilan d'une réaction rédox

Il faut combiner les deux demi-équations électroniques de sorte à éliminer les électrons.



Exemple 1 : oxydation du zinc par les ions cuivriques

Couples $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$

Exemple 2 : réduction du diiode par le thiosulfate

Couples I_2/I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Exemple 3 : réduction des ions nitrate par le zinc

Couples $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$ et $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$

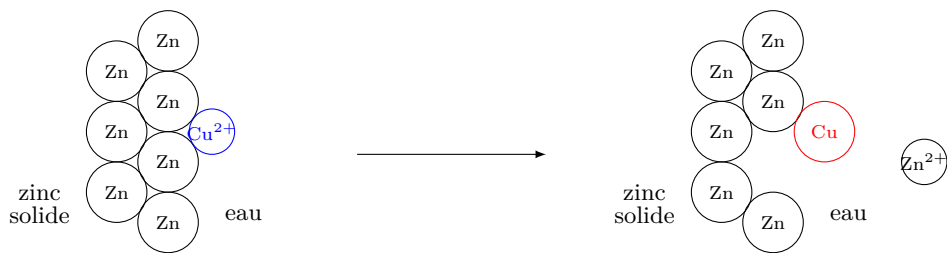
Application 7 : écrire la réaction d'oxydation des ions ferreux par le permanganate

Couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

Application 8 : l'alcootest

Pendant longtemps les alcootests utilisaient la réaction d'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque par les ions dichromate. Écrire les réactions mises en jeu. Les couples sont $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CHO}$, $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

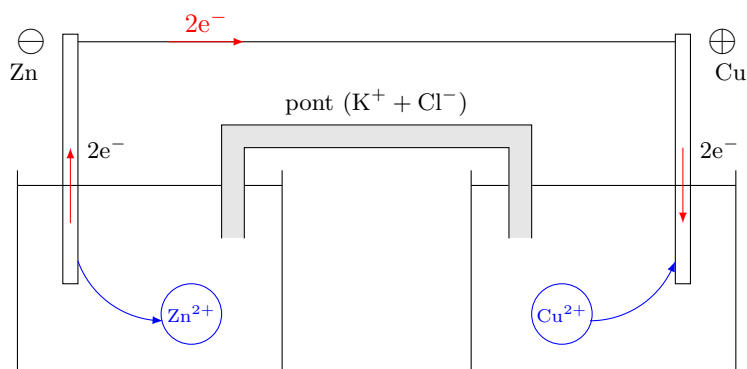
À l'échelle moléculaire, les échanges électroniques en solution ont lieu par contact direct entre espèces dissoutes, ou par contact au niveau de la surface d'un solide.



1.6 Fonctionnement d'une pile

1.6.1 Échanges électroniques dans une pile

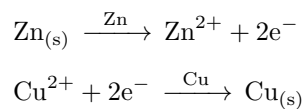
- Les échanges électroniques dans une pile se font à travers un conducteur extérieur, entre un oxydant et un réducteur qui ne sont pas physiquement en contact.
- Il n'y a pas d'accumulation d'électrons dans le circuit extérieur donc il y a autant d'électrons captés par l'oxydant que d'électrons libérés par le réducteur.
- Le processus est donc globalement le même qu'entre deux espèces en solution.



Échanges d'électrons dans une pile

Dans une pile, il existe des électrons libres, mais ils sont dans le conducteur extérieur.

Processus aux électrodes de la pile Daniell



Équation globale de fonctionnement

1.6.2 Électrodes, anode et cathode

Électrode

Une **électrode** est un conducteur qui assure le transfert des électrons entre un circuit extérieur et une solution électrolytique.
L'électrode elle-même participe parfois aux processus rédox.

Anode et cathode

L'**anode** est l'électrode à laquelle se déroule une oxydation.
La **cathode** est l'électrode à laquelle se déroule une réduction.

Exemple de la pile Daniell

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

1.6.3 Polarité dans une pile ; électrolyse

Polarité d'une pile

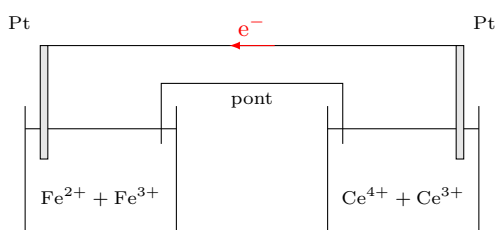
Lors du fonctionnement spontané de la pile, les électrons circulent de l'électrode de plus petit potentiel électrique (**pôle $\ominus$**) vers l'électrode de plus grand potentiel électrique (**pôle $\oplus$**).

Lien entre polarité et nature des électrodes

Dans une pile, le pôle $\ominus$ est l'anode et le pôle $\oplus$ est la cathode.

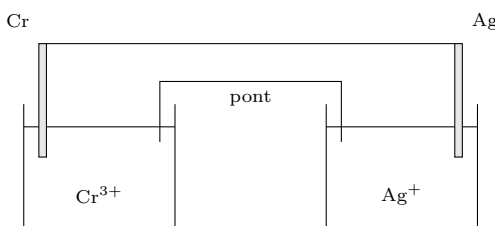
Exemple d'une pile fer - cerium

Elle met en jeu les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. À l'aide du sens de circulation des électrons, déterminer l'anode et la cathode, la polarité et la réaction globale de fonctionnement.

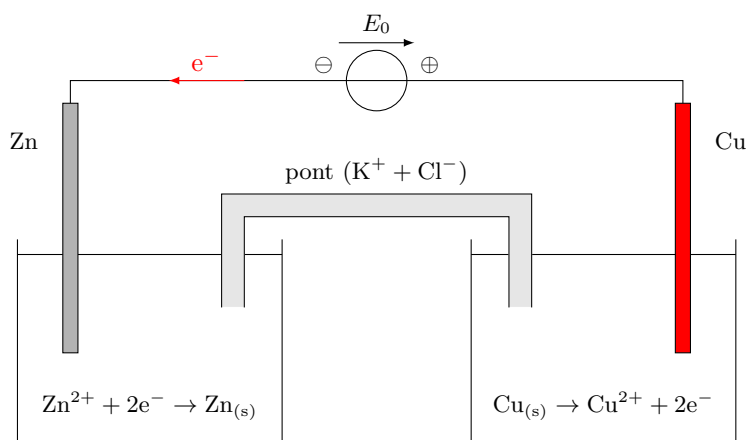


Exemple d'une pile argent - chrome

Elle met en jeu les couples Ag^+/Ag et Cr^{3+}/Cr . Sachant que l'électrode de chrome est consommée, déterminer l'anode et la cathode, la polarité et la réaction globale de fonctionnement.



Il est possible d'imposer aux électrons de circuler dans le circuit extérieur dans le sens opposé à leur sens spontané de circulation grâce à un générateur. On fait alors une **électrolyse**. Attention ! le lien entre polarité et nature des électrode (anode et cathode) est inversé.



1.6.4 Rôle du pont

Pont salin

Le pont salin est un gel imbibé d'une solution électrolytique (typiquement du nitrate de potassium ou du chlorure de potassium).

Rôle du pont

Au cours du fonctionnement de la pile, des ions sont consommés ou formés dans les compartiments. Le rôle du pont est d'assurer l'électroneutralité en permettant la circulation des ions entre les deux compartiments.

Le pont est-il nécessaire ?

Le pont est nécessaire si les électrodes doivent se trouver dans deux compartiments différents. Il faut alors les relier électriquement.
On peut aussi plonger les deux électrodes dans la même solution, si cela ne perturbe pas le fonctionnement de la pile.

Le pont est la source d'une importante résistance interne de la pile.

Conduction électrique dans une pile

Dans le circuit extérieur, il y a conduction électronique.
Dans le pont, il y a conduction ionique.

1.6.5 Description conventionnelle d'une pile

On décrit 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).

Schématisation d'une pile

- Une interface entre deux phases physiques est symbolisée par une barre verticale |
- Le pont est symbolisé par une double barre verticale ||



Application 9 : écrire la description conventionnelle d'une pile

Décrire les deux piles fer - cérium et argent - chrome étudiées précédemment.

2 Prédiction des réactions d'oxydoréduction

2.1 Potentiel électrochimique, formule de Nernst

- On réalise une pile et on met en contact les deux électrodes par l'intermédiaire d'un voltmètre, appareil de résistance interne très grande.
- On mesure alors la tension entre les électrode à courant quasiment nul.
- La tension est une différence de potentiel électrique.

Tension à vide

La tension à vide d'une pile est la tension entre les électrodes lorsqu'il circule entre elles un courant quasiment nul, par exemple lorsqu'on relie les électrodes par un voltmètre. Cette **tension à vide** ou **tension à courant nul** est la **force électromotrice de la pile**.

Potentiel d'électrode

Par définition, la force électromotrice e est :

$$e = E_{\oplus} - E_{\ominus}$$

où $E_{\oplus}$ et $E_{\ominus}$ sont les potentiels électrochimique 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).

Formule de Nernst

Soit un couple OX/RED qui échange n électrons à une électrode selon la demi-équation électronique : $\nu_{\text{ox}}\text{OX} + n\text{e}^- = \nu_{\text{red}}\text{RED}$. Le potentiel pris par l'électrode obéit à la formule de Nernst :

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

avec

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

Expression pratique de la formule de Nernst

Si $T = 25^\circ\text{C}$, le terme prélogarithmique vaut $2,3RT/F = 0,059\text{ V}$. L'écriture pratique de la formule de Nernst est :

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

Exemple 1 : couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$

Exemple 2 : couple I_2/I^-

Exemple 3 : couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

On doit faire figurer au numérateur toutes les espèces intervenant du côté de l'oxydant dans la demi-équation électronique, et au dénominateur toutes les espèces intervenant du côté du réducteur.

Application 10 : écrire la formule de Nernst associée aux couples suivants

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$; $\text{ClO}^-/\text{Cl}_{2(\text{g})}$; $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$; $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{(\ell)}$ (liquide non miscible avec l'eau)

2.2 Potentiel standard d'un couple rédox

- La relation de Nernst peut être mise en parallèle avec la formule de Henderson.
- E° joue pour le couple OX/RED le même rôle que le terme $\text{p}K_a$ pour le couple HA/A^- .

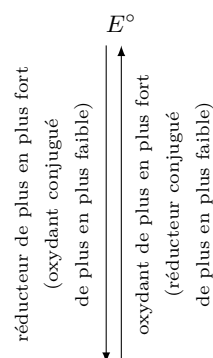
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \times \log \left(\frac{(a_{\text{OX}})^{\nu_{\text{ox}}}}{(a_{\text{RED}})^{\nu_{\text{red}}}} \right) \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Potentiel standard d'un couple

E° est le **potentiel standard** du couple OX/RED, caractéristique de ce couple ; il ne dépend que de la température.

E° quantifie les propriétés oxydoréductrices de l'oxydant et du réducteur du couple :

- 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.



Valeurs des potentiels standard

Les potentiels standard sont entre environ -3 V et 3 V .

Le lithium métallique est un des plus forts réducteurs : $E_{\text{Li}^+/\text{Li(s)}}^\circ = -3,03\text{ V}$.

Le difluor est un des meilleurs oxydants : $E_{\text{F}_{2(\text{s})}/\text{F}^-}^\circ = 2,87\text{ V}$.

Référence des potentiels standard

On ne mesure pas des potentiel mais des différences de potentiel. Les potentiels sont mesurés par rapport à une référence arbitraire.

On a choisi comme référence le potentiel standard du couple H^+/H_2 , qui est fixé à exactement 0 V à toute température.

2.3 Domaines de prédominance et d'existence

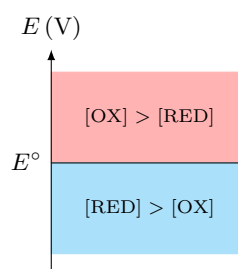
2.3.1 Cas d'espèces toutes dissoutes

Le paramètre pertinent pour déterminer qui prédomine de l'oxydant ou du réducteur est le potentiel électrochimique du milieu.

Domaine de prédominance d'espèces dissoutes

On considère le cas où l'oxydant OX d'un couple et son réducteur conjugué RED sont tous les deux des solutés.

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



Démonstration (à connaître)

Application au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

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

Application 11 : Domaine de négligeabilité

Déterminer la zone de potentiel telle que $[\text{Fe}^{3+}] > 10 \times [\text{Fe}^{2+}]$, et la zone de potentiel telle que $[\text{Fe}^{3+}] < [\text{Fe}^{2+}]/10$. En déduire sans calcul la zone telle que $[\text{Fe}^{3+}] > 100 \times [\text{Fe}^{2+}]$.

Dans le cas du couple où l'oxydant et le réducteur n'ont pas les mêmes coefficients stœchiométriques dans la demi-équation, on doit fixer une concentration totale pour pouvoir raisonner. On admet que E° reste une bonne approximation de la frontière entre les deux domaines de prédominance.

2.3.2 Cas où une des espèces est solide

On prend le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$: $E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{a_{\text{Fe}}}$.

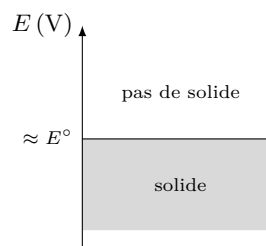
- Si on met du Fe^{2+} en solution mais pas son réducteur conjugué $\text{Fe}_{(s)}$; celui-ci n'est pas présent : $a_{\text{Fe}} = 0$. Le potentiel n'est pas défini.
- On diminue le potentiel. Au-dessous d'une certaine valeur, il apparaît un premier cristal de fer ; alors $a_{\text{Fe}} = 1$.

Domaine d'existence d'un solide

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.



Détermination de la frontière du domaine d'existence d'un solide

On considère un couple rédox dont l'une des espèces est un solide, et l'autre une espèce dissoute. On se fixe une concentration C_0 d'espèce dissoutes.

La frontière du domaine d'existence du solide s'obtient en calculant le potentiel du couple lorsqu'on a simultanément :

- l'activité du solide vaut 1,
- la concentration de l'espèce dissoute vaut C_0 .

Démonstration (à connaître)

En pratique

En pratique, on peut considérer avec une bonne approximation que la frontière du domaine d'existence d'un solide est quasiment le/ potentiel standard E° .

Application au couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$

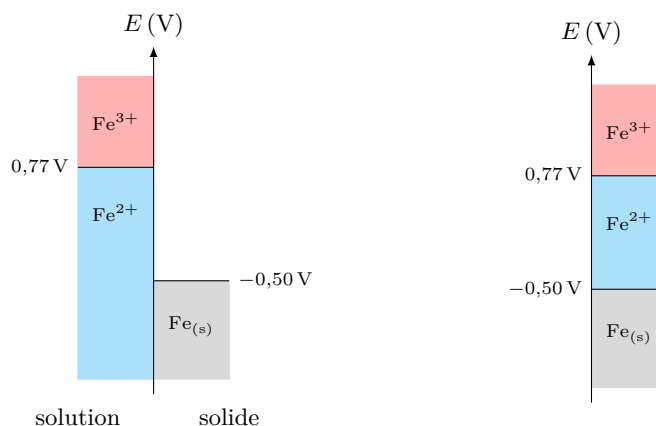
$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ = -0,44 \text{ V et } C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Application 12 : déterminer le domaine d'un solide

Déterminer le domaine d'existence de l'argent métallique pour une concentration en espèces dissoutes $C_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour le couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$, $E^\circ = 0,80 \text{ V}$.

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 ; on choisit une concentration $C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Application 13 : diagramme des espèces du mercure

Construire le diagramme approximatif des espèces du mercure.

Construire le diagramme des espèces du mercure en prenant une concentration égale à $C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour chaque espèce dissoute.

couple	$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{+}$	$\text{Hg}_2^{+}/\text{Hg}_{(\ell)}$
E°	0,92 V	0,79 V

2.4 Influence du pH, convention des biologistes

On considère le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. Le potentiel du couple est :

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

À quelle condition MnO_4^- prédomine-t-il sur Mn^{2+} ? Le permanganate est-il un meilleur oxydant en milieu acide ou basique ?

Influence du pH sur le potentiel d'un couple

Il est toujours possible d'écrire le potentiel d'un couple sous la forme :

$$E = \underbrace{E^\circ + A\text{pH}}_{=\bar{E}^\circ} + \frac{0,06}{n} \times \log \left(\frac{(a_{\text{OX}})^{\nu_{\text{ox}}}}{(a_{\text{RED}})^{\nu_{\text{red}}}} \right)$$

avec $\bar{E}^\circ$ le potentiel apparent du couple, qui dépend du pH et A une constante (éventuellement nulle).

Signification de E°

Le potentiel standard E° est le potentiel standard apparent à $\text{pH} = 0$. Les domaines de prédominance et d'existence basés sur E° sont valables à $\text{pH} = 0$.

Convention des biologistes

En biochimie, on compare les propriétés rédox des espèces conventionnellement à $\text{pH} = 7$. Pour cela, on utilise $E'^\circ = \bar{E}_{\text{pH}=7}^\circ$.

Application 14 : E'° du couple NADH/NAD^+

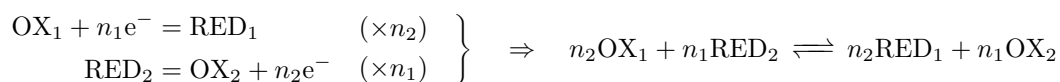
Écrire la demi-équation électronique associée au couple NADH/NAD^+ . Exprimer le potentiel standard apparent. Calculer E'° sachant que $E^\circ = -0,32 \text{ V}$.

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

2.5.1 Expression de la constante d'équilibre

Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

Pour 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° :



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

$$\log K^\circ = \frac{n \times (E_1^\circ - E_2^\circ)}{2,3RT/\mathcal{F}} \quad \text{soit à } 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K} : \quad \boxed{\log K^\circ = \frac{n \times (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}}$$

Exemple 1 : réaction entre Cu^{2+} et $\text{Zn}_{(\text{s})}$

On donne : $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0,34 \text{ V}$ et $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0,76 \text{ V}$.

Exemple 2 : réaction entre $\text{Pt}_{(\text{s})}$ et H^+

On donne : $E_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}}^\circ = 1,2 \text{ V}$ et $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0 \text{ V}$.

Exemple 3 : réaction entre MnO_4^- et H_2O_2

On donne : $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = 0,69 \text{ V}$.

Application 15 : calculer la constante d'équilibre

- réaction entre le permanganate MnO_4^- et l'eau
- réaction entre les ions Fe^{2+} et le diiode I_2
- réaction entre le fer métallique et le dichlore

couple	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	Cl_2/Cl^-	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	I_2/I^-	H^+/H_2	Fe^{2+}/Fe
E°	1,51 V	1,36 V	1,23 V	0,77 V	0,53 V	0 V	-0,44 V

2.5.2 Hypothèse d'une réaction totale

On rappelle qu'on peut faire l'hypothèse qu'une réaction est totale si $K^\circ \gg 1$.

Condition pour faire l'hypothèse d'une réaction totale

On peut faire l'hypothèse qu'une réaction est totale si :

$$E_1^\circ - E_2^\circ > 0,25 \text{ V}$$

avec E_1° le potentiel standard de l'oxydant qui réagit et E_2° le potentiel standard du réducteur qui réagit.

Démonstration (à connaître)

On rappelle que les E° donne une information à $\text{pH} = 0$. À $\text{pH} = 7$, un critère analogue peut être écrit en utilisant E'° à la place de E° .

Calcul d'une constante d'équilibre en milieu basique

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 à $\text{pH} = 0$.
- 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.

Exemple de la réaction entre MnO_4^- et H_2O_2

2.6 Détermination de l'état d'équilibre en solution

La méthode est la même que pour les réactions acido-basiques.

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 $K^\circ > 1$.

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 $K^\circ < 1$.

Détermination de l'état d'équilibre

Dans les cas simples, on peut déterminer l'état final avec une bonne approximation par la méthode suivante :

- 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 la réaction entre eux (selon les méthodes vues dans le chapitre sur les équilibres) ;
- le potentiel de la solution est obtenu par application de la formule de Nernst à l'un des couples présent.

Exemple 1 : oxydation des ions chlorure par les ions triiodure

On mélange initialement $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions chlorure (couple Cl_2/Cl^- , $E_1^\circ = 1,36 \text{ V}$) et $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions triiodure (couple $\text{I}_3^-/\text{iodure}$, $E_2^\circ = 0,53 \text{ V}$). Déterminer l'état d'équilibre du système et le potentiel de la solution.

Médiamutation

On appelle **médiamutation** 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.

Exemple 2 : médiamutation du fer

On introduit $n_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ de poudre de fer dans $V = 1,0 \text{ L}$ 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 $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}}^\circ = E_2^\circ = -0,44 \text{ V}$.

Dismutation

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.

Exemple 3 ; dismutation du cuivre

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.

Montrer que la solution de chlorure de cuivre préparée n'est pas stable, et écrire l'équation-bilan de la réaction qui se déroule spontanément. Calculer la composition du système à l'équilibre.

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, sauf le fait que l'oxydant et le réducteur échangent des électrons par l'intermédiaire du circuit extérieur.

Évolution d'une pile

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

- à gauche, une électrode de zinc trempe 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 trempe 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.

On donne : $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}}^\circ = E_1^\circ = 0,34 \text{ V}$ et $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}}^\circ = E_2^\circ = -0,76 \text{ V}$.

2.7.2 Capacité d'une pile

Capacité d'une pile

La **capacité** d'une pile est la quantité d'électricité (la charge électrique totale) que la pile peut débiter lors de sa décharge complète.

Unité de la capacité

- Unité légale : le coulomb C
- Unité usuelle : l'ampère-heure A · h.

Exemple de la capacité d'une pile

Calculer la capacité de la pile Daniell étudiée au paragraphe précédent.

3 Titrages d'oxydoréduction

3.1 Manganimétrie

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.

Exemple du titrage des ions nitrite par le permanganate

Dans un bécher, on introduit 25 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 $V_E = 15,4 \text{ mL}$.

Écrire l'équation-bilan de la réaction et calculer sa constante d'équilibre.

Expliquer comment on repère l'équivalence.

Justifier l'ajout d'acide sulfurique.

Déterminer la concentration du nitrite de potassium.

couple	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$
E°	1,51 V	0,85 V

3.2 Titrage indirect

Titration 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.

Exemple de titrage indirect

- 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.

Exemple du titrage des ions chlorate par les ions iodure

On dispose d'une solution contenant des ions chlorate ClO_3^- à une concentration inconnue C . On en prélève 20,0 mL auquel on ajoute 5 mL d'acide sulfurique concentré puis exactement 25,0 mL d'une solution d'iodure de potassium à exactement $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On titre le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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 $V_E = 21,2 \text{ mL}$.

Écrire les équation-bilan des deux réactions mises en jeu.

Calculer la quantité d'ion iodure introduite.

Calculer la quantité de diiode formé.

En déduire la concentration de la solution d'ion chlorate.

couple	$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$	I_2/I^-	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
E°	1,45 V	0,54 V	0,08 V

Exercices

Application du cours

Exercice 1 : nombres d'oxydation

Calculer le nombre d'oxydation du chlore dans les molécules suivantes :

- ion chlorure Cl^- et chlorure d'hydrogène HCl ,
- dichlore Cl_2 ,
- acide hypochloreux HClO , acide chloreux HClO_2 , acide chlorique HClO_3 , acide perchlorique HClO_4 .

Sans faire de calcul mais en justifiant, donner les nombres d'oxydation du chlore dans les bases conjuguées des quatre acides ci-dessus.

Exercice 2 : demi-équations électroniques

1. Écrire les demi-équations électroniques associées aux couples suivants en solution aqueuse, et préciser l'oxydant et le réducteur¹ :

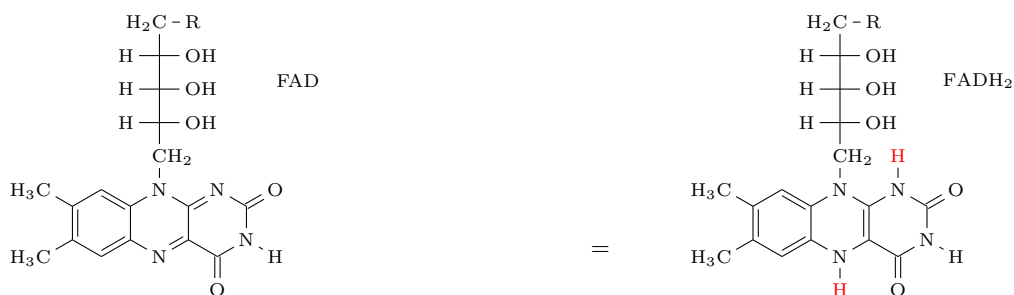
- $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_{(\ell)}$ (Hg est l'élément mercure et se présente sous forme d'un liquide non miscible à l'eau)
- $\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_2$ (peroxyde d'hydrogène)
- $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} / \text{Al}^{3+}$ (Al est l'élément aluminium)
- $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$ (nitrate) / (nitrite)

2. Écrire la formule de Nernst pour les couples rédox de la question précédente.

Exercice 3 : le couple de la flavine adénine dinucléotide

En biochimie, l'oxydation des liaisons simples $\text{C}-\text{C}$ en α d'un groupe carbonyle en liaison double $\text{C}=\text{C}$ est réalisée par le couple FAD/FADH_2 (FAD : flavine adénine dinucléotide, avec R identique à la NAD).

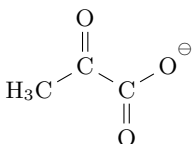
Compléter la demi-équation électronique.



Exercice 4 : Gluconéogénèse et oxydation en chimie organique

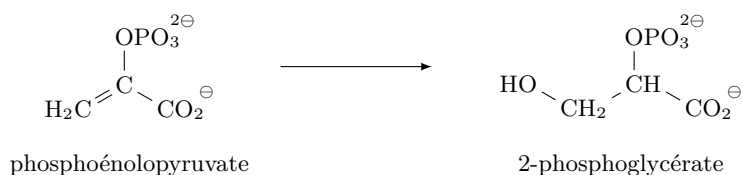
La gluconéogénèse est un ensemble de réactions ayant lieu dans les organismes vivants, au cours desquelles le glucose est synthétisé à partir du pyruvate.

1. Quelles sont les fonctions chimiques présentes dans le pyruvate, représenté ci-dessous, et quelles sont leurs valences ?

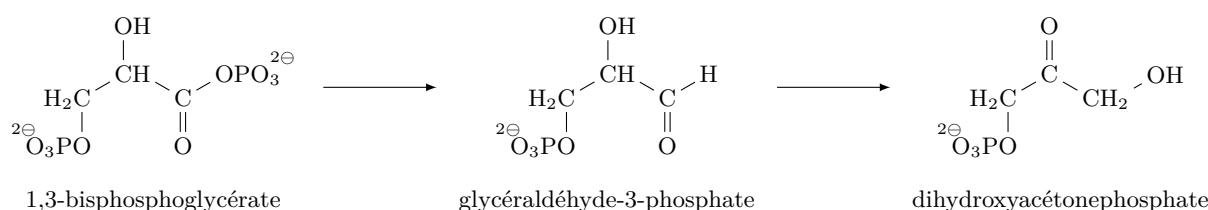


1. Attention ! c'est un piège pour l'un des couples !

2. Une des réactions consiste en la conversion du phosphoénolpyruvate en 2-phosphoglycérate. Ces deux composés comportant un groupe phosphate —OPO_3^{2-} , qui est analogue à un groupe —OH en terme de valence. Cette réaction est-elle une réaction d'oxydoréduction ? Justifier.



3. Même question pour la réaction de conversion du 1,3-bisphosphoglycérate en glycéraldéhyde-3-phosphate, et pour la conversion de ce dernier en dihydroxyacétone phosphate.



Exercice 5 : diagramme de prédominance du brome

On considère le couple Br_2/Br^- . On appelle $C_0 = [\text{Br}^-] + 2[\text{Br}_2]$ la concentration totale en élément brome ; les deux espèces sont solubles dans l'eau. On fixe $C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Écrire la formule de Nernst donnant le potentiel de ce couple.
2. Calculer le potentiel pour lequel $[\text{Br}^-] > [\text{Br}_2]$. On déduire le diagramme de prédominance du brome. Comparer cette valeur à E° et conclure.
3. Calculer dans quel domaine de potentiel on a : $[\text{Br}^-] > 10 \times [\text{Br}_2]$.

Exercice 6 : constante d'équilibre

Calculer la constante d'équilibre de la réaction entre les ions Fe^{2+} (couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) et les ions Sn^{4+} (couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, Sn est l'élément étain), à 25°C .

Exercice 7 : influence du pH sur la constante d'équilibre

1. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre les ions stanneux Sn^{2+} et les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, et calculer la constante d'équilibre à $\text{pH} = 0$ et à 25°C .
2. Écrire l'équation de la réaction entre les mêmes espèces en milieu basique. Calculer sa constante d'équilibre.

Exercice 8 : étude du couple tétrathionate/thiosulfate

L'ion tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ et l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ forment un couple rédox très utilisé pour réaliser des titrages d'oxydoréduction, et en particulier celui du diiode.

1. Déterminer le nombre d'oxydation moyen du soufre dans ces deux espèces. Préciser l'oxydant et le réducteur du couple, et prédire le nombre d'électrons apparaissant dans la demi-équation électronique.
2. Écrire la demi-équation électronique.
3. Le diiode I_2 appartient au couple I_2/I^- . Peut-on le doser avec le thiosulfate ou le tétrathionate ? Écrire l'équation de la réaction. Déterminer l'oxydant et le réducteur et préciser qui subit une oxydation et qui subit une réduction.

4. Calculer la constante d'équilibre de la réaction à 25 °C.

couple	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	Br_2/Br^-	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	I_2/I^-	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
E°	1,33 V	1,08 V	0,77 V	0,62 V	0,15 V	0,08 V

Entraînement

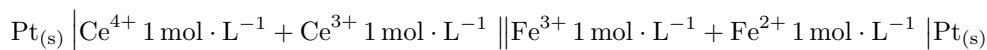
Exercice 9 : constante d'équilibre

On cherche à établir l'expression de la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction. Pour cela, on raisonne sur la réaction de l'exercice n°6 entre les ions Fe^{2+} (couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) et les ions Sn^{4+} (couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, Sn est l'élément étain). On se place à 25 °C.

1. Que dire des échanges d'électrons lorsque l'équilibre est atteint ?
2. Si la réaction était réalisée par un dispositif de type pile, que pourrait-on alors dire des potentiels des deux électrodes ? Décrire la pile correspondante, en précisant les électrodes utilisées.
3. En utilisant la formule de Nernst, écrire alors une relation entre les potentiels des deux couples, et en déduire l'expression de la constante d'équilibre².

Exercice 10 : fonctionnement d'une pile fer/cérium

On réalise la pile :



Les deux compartiments ont le même volume V . On précise que les électrodes en platine sont inattaquables.

1. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction globale et calculer sa constante d'équilibre. Déterminer le sens d'évolution du système à l'aide du quotient de réaction.
2. Déterminer le sens d'évolution du système et l'équation bilan de la réaction globale en utilisant les potentiels.
3. En déduire la polarité de la pile et la force électromotrice à l'instant initial, l'anode, la cathode et les réactions ayant réellement lieu aux électrodes.
4. Calculer la capacité de cette pile par unité de volume de solution.

couple	$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
E°	1,71 V	0,77 V

Exercice 11 : métaux natifs

1. Parmi les métaux suivants : aluminium (Al), argent (Ag), cuivre (Cu), fer (Fe), or (Au), sodium (Na) et platine (Pt), lesquels peuvent être trouvés à l'état natif, c'est-à-dire sous forme métallique ?
2. Sous quelle formes les autres métaux peuvent-ils être trouvés ? Que faut-il faire pour les obtenir à l'état métallique ? On ne demande évidemment pas la description du procédé !

couple	Au^{3+}/Au	Pt^{2+}/Pt	Ag^+/Ag	Cu^{2+}/Cu	Fe^{2+}/Fe	Al^{3+}/Al	Na^+/Na
E°	1,68 V	1,20 V	0,80 V	0,34 V	-0,44 V	-1,66 V	-1,87 V

2. Astuce : utiliser le fait que $a \log x = \log x^a$ pour rassembler les concentrations dans un même logarithme.

couple	O ₂ /H ₂ O	H ⁺ /H ₂
E°	1,23 V	0,00 V

Exploitation de titrages

Exercice 12 : titrage du diiode

Le diiode I₂ est l'oxydant du couple I₂/I⁻. Pour le titrage des solutions aqueuses de diiode, on utilise classiquement le thiosulfate S₂O₃²⁻ comme réactif titrant. Celui-ci est le réducteur du couple S₄O₆²⁻/S₂O₃²⁻. Quoique le diiode donne une couleur jaune à la solution, cette coloration est trop pâle pour pouvoir servir au repérage de l'équivalence. Aussi réalise-t-on le titrage en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon (suspension d'amidon dans l'eau). L'amidon et le diiode forment un complexe de coloration bleue à marron.

On souhaite titrer une solution de diiode de concentration inconnue C_I par une solution de thiosulfate de sodium de concentration C = 2,0 · 10⁻² mol · L⁻¹. Pour cela, on prélève V_I = 20 mL de la solution de diiode, on ajoute 2 gouttes d'empois d'amidon, puis on introduit lentement et sous agitation la solution de thiosulfate. L'équivalence est atteinte pour un volume V_E = 12,4 mL.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction et calculer sa constante d'équilibre. Conclure.
2. Comment repère-t-on l'équivalence ?
3. Déterminer la concentration de la solution de diiode.

couple	I ₂ /I ⁻	S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻
E°	0,62 V	0,08 V

Exercice 13 : titrage en retour du dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre SO₂ (couple SO₄²⁻/SO₂) est utilisé comme conservateur de certains vins blancs. Le titrage d'une solution de SO₂ se fait classiquement en dosant en retour un excès de diiode introduit dans la solution de dioxyde de soufre.

À V₀ = 10,0 mL d'une solution de dioxyde de soufre de concentration inconnue C₀, on ajoute un volume V_I = 5,0 mL d'une solution de diiode à la concentration C_I = 2,0 · 10⁻¹ mol · L⁻¹. On ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon ; la solution devient bleue. On titre alors l'excès de diiode par une solution de thiosulfate à la concentration C_T = 1,0 · 10⁻¹ mol · L⁻¹ ; la décoloration de la solution intervient pour un volume V_E = 8,2 mL de réactif titrant ajouté.

1. Écrire la réaction entre le diiode et le dioxyde de soufre. Comment sait-on que le diiode a été introduit en excès ? Exprimer la quantité de matière de diiode en excès en fonction des données.
2. Écrire la réaction de titrage du diiode par le thiosulfate. En déduire la quantité de matière de diiode en excès.
3. Calculer la concentration C₀ de la solution de dioxyde de soufre.

Exercice 14 : titrage de l'éthanol dans une boisson

L'éthanol contenu dans une boisson alcoolisée peut être titré en retour selon le protocole suivant. Un volume V₀ = 10,0 mL de la boisson est introduit dans une fiole jaugée de 100 mL, qu'on complète avec de l'eau distillée (solution S). On prélève un volume V₁ = 10,0 mL de la solution S, on ajoute V₂ = 20,0 mL d'une solution de dichromate de potassium (2K⁺ + Cr₂O₇²⁻) à la concentration C₂ = 1,00 · 10⁻¹ mol · L⁻¹ et 20 mL d'une solution d'acide sulfurique concentré. Après avoir laissé réagir pendant environ une demi-heure, on effectue le titrage du dichromate en excès par une solution d'ions Fe²⁺ à la concentration C = 5,00 · 10⁻² mol · L⁻¹. L'équivalence a lieu pour un volume de 9,4 mL de réactif titrant ajouté.

1. Écrire les équations-bilan des réactions mises en jeu. Justifier l'ajout d'acide sulfurique.

2. Déterminer la concentration de l'éthanol dans la solution S, puis dans la boisson alcoolisée.
3. Calculer le degré de cette boisson alcoolisée, défini comme le volume d'éthanol pur (en mL) dissous dans 100 mL de boisson.

couple	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
E°	1,33 V	0,77 V	0,03 V

TABLE 1 – Potentiels standard.

masse molaire	masse volumique
$M = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\rho_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,79 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

TABLE 2 – Caractéristiques de l'éthanol.

Travaux dirigés

Exercice 1 : réaction entre espèces en solution

Le mercure existe sous les formes suivantes : $\text{Hg}_{(\ell)}$, Hg_2^{2+} et Hg^{2+} . Le mercure métallique $\text{Hg}_{(\ell)}$ est un liquide non miscible à l'eau ; les espèces ioniques du mercure sont en revanche totalement solubles dans l'eau.

1. Déterminer les nombres d'oxydation du mercure dans chacune de ces trois formes.
2. Calculer la composition finale de 10 mL d'une solution aqueuse contenant initialement du chlorure de mercure (II) à la concentration $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et mise en contact avec un excès de mercure métallique liquide.

couple	$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{(\ell)}$
E°	0,91 V	0,79 V

Exercice 2 : pile à combustible

Une pile à combustible est une pile dans laquelle les compartiments sont alimentés en permanence en espèces qui réagissent (les « combustibles »). Dans le cas étudié, les combustibles sont le méthanol CH_3OH et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Les électrodes sont en platine, un métal inoxydable.



1. Faire un schéma de la pile.
2. Préciser l'oxydant et le réducteur, écrire l'équation-bilan de la réaction globale et calculer sa constante d'équilibre.
3. En déduire l'anode, la cathode, le sens de circulation des électrons et la polarité de la pile.
4. En réalité, les solutions de méthanol et de peroxyde d'hydrogène sont très basiques. Récrire l'équation-bilan de la réaction en prenant en compte les espèces réellement en solution, et calculer sa constante d'équilibre. La réaction est-elle plus favorable en milieu acide ou basique ?
5. Calculer la masse de méthanol oxydée par heure pour un courant débité par la pile de 1 A.

couple	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}_{(\text{s})}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{CO}_3^{2-}/\text{CH}_3\text{OH}$
E°	1,78 V	1,20 V	0,68 V	0,18 V

TABLE 1 – Potentiels standard.

élément	H	C	O	Pt
masse molaire $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1,0	12,0	16,0	195,1

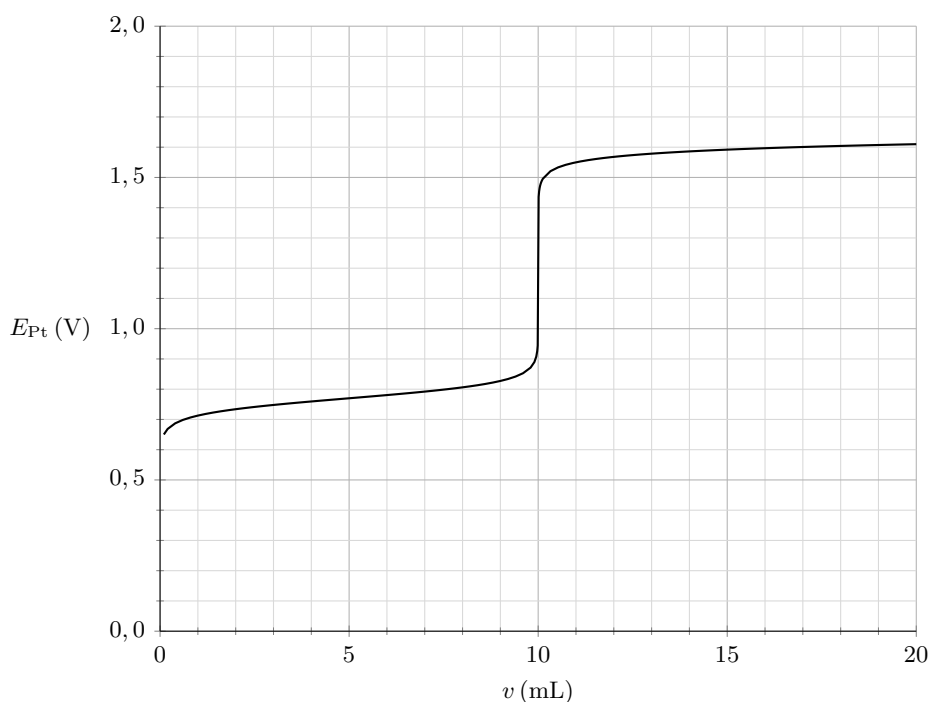
TABLE 2 – Masses molaires.

Exercice 3 : titrage potentiométrique des ions ferreux par les ions cérique

On appelle titrage potentiométrique un titrage au cours duquel on suit l'évolution du potentiel de la solution (en volt) en fonction du volume de réactif titrant ajouté. Pour cela, on mesure la tension entre une électrode de mesure (ici de platine) et une électrode de référence dont le potentiel est constant : $e = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ref}}$.

On réalise le titrage d'un volume $V_0 = 25 \text{ mL}$ de chlorure de fer II ($\text{Fe}^{2+} + 2\text{Cl}^-$) de concentration C_0 par une solution de chlorure de cérium IV ($\text{Ce}^{4+} + 4\text{Cl}^-$) de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La courbe

ci-dessous donne l'évolution du potentiel E de la solution (en volt) en fonction du volume v de réactif titrant ajouté.



1. Faire un schéma du montage.
2. Expliquer comment on obtient le potentiel de la solution à partir de ce qui est mesuré.

On admet que le potentiel de l'électrode de platine est imposé par le couple dont l'oxydant et le réducteur sont simultanément présents en quantité notable dans le milieu réactionnel.

3. Quel est le couple qui impose le potentiel avant l'équivalence? Quel est le couple qui impose le potentiel après l'équivalence? En déduire ce qui se passe entre le début du titrage et l'équivalence.
4. Calculer la concentration C_0 de la solution d'ions Fe^{2+} .

couple	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$
E°	0,77 V	1,61 V

TABLE 3 – Potentiels standard.