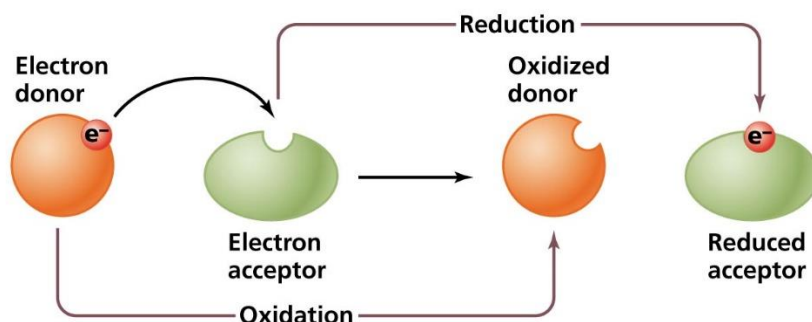


Couples oxydant-réducteur

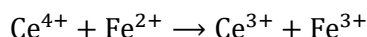


Un très grand nombre de méthodes d'analyse sont basées sur des réactions d'oxydoréduction. Nous verrons dans ce chapitre les réactions de titration par réaction redox. Mais les applications de l'oxydoréduction à l'analyse ouvrent un domaine bien plus vaste : l'électrochimie, qui traite des interactions entre phénomènes électriques et chimiques (potentiométrie, coulométrie, électrogravimétrie, voltamétrie). L'électrochimie fera l'objet du prochain chapitre.

1. Qu'est-ce qu'un couple oxydant-réducteur ?

1.1. Réactions directes d'oxydo-réduction

Dans une réaction d'oxydoréduction (ou réaction redox) il se produit un **transfert d'électrons** d'un réactif à un autre. Voici par exemple la réaction d'oxydation du fer (II) par le cérium (IV) :



Dans cette réaction un électron est transféré de Fe^{2+} à Ce^{4+} pour former Ce^{3+} et Fe^{3+} .

DEFINITIONS

Une substance qui possède une forte affinité pour les électrons est un **oxydant**. Au moment où l'oxydant capte un ou plusieurs électrons, on dit qu'il est réduit. Dans notre exemple, Ce^{4+} est un oxydant ; en présence de Fe^{2+} , il est réduit pour donner Ce^{3+} .

Une substance capable de donner un ou plusieurs électrons est un **réducteur**. Au moment où le réducteur perd un ou plusieurs électrons, on dit qu'il est oxydé. Dans notre exemple, Fe^{2+} est un réducteur ; en présence de Ce^{4+} , il est oxydé pour donner Fe^{3+} .

Pour visualiser les échanges d'électrons, on décompose les réactions redox en **demi-équations électroniques** :



Il est important de comprendre qu'une demi-réaction électronique ne peut pas exister isolément de la seconde : **lorsqu'un électron est émis par un réducteur il doit être capté par un oxydant.**

La méthode d'équilibrage des demi-équations électroniques est la suivante :

- 1) Equilibrer les éléments autres que H et O
- 2) Equilibrer l'élément O avec H_2O
- 3) Equilibrer l'élément H avec H^+
- 4) Equilibrer la charge électrique avec e^-

La demi-équation obtenue est alors équilibrée en **milieu acide** (si des ions H^+ sont présents). Si l'on travaille en **milieu basique**, il est alors nécessaire d'ajouter des HO^- dans chaque membre et de faire apparaître des molécules d'eau ($\text{H}^+ + \text{HO}^- = \text{H}_2\text{O}$).

La méthode d'équilibrage des réactions redox est alors la suivante :

- 1) Equilibrer les 2 demi-équations redox des couples en présence
- 2) Multiplier les équations par des nombres entiers de manière à ce que le nombre d'électrons cédés soit égal au nombre d'électrons captés
- 3) Ajouter les 2 équations obtenues

A VOUS DE JOUER

Ecrire les équations bilan modélisant les réactions redox suivantes (écrire derrière la feuille) :

1. Réduction de Ag^+ par H_2 (g) pour donner Ag (s) et H^+ en milieu acide.
2. Oxydation de Fe^{2+} par le permanganate (MnO_4^-) pour donner Fe^{3+} et Mn^{2+} (ion manganèse) en milieu acide.
3. Oxydation de Fe (s) par O_2 (g) pour donner Fe^{2+} et H_2O en milieu basique.
4. Oxydation de Fe^{2+} par le dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) pour donner Fe^{3+} et l'ion chromique Cr^{3+} en milieu acide.
5. Oxydation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 par le permanganate pour donner O_2 (g) et l'ion manganèse en milieu acide.

1.2. Nombre d'oxydation

Le **nombre d'oxydation** (noté n.o.) ou degré d'oxydation permet de déterminer l'état d'oxydation d'un élément, que cet élément soit seul ou engagé dans un édifice moléculaire ou ionique. Le nombre d'oxydation est un nombre entier algébrique, noté en chiffres romains.

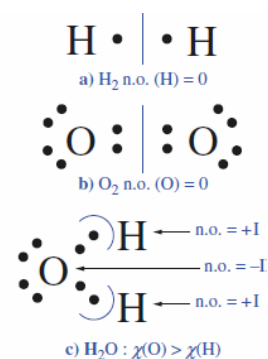
Les règles permettant de déterminer le nombre d'oxydation sont les suivantes :

1. Le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce monoatomique est égal à la charge algébrique de cette espèce.
Exemples : Pour le métal Na, n.o.(Na) = 0 ; pour l'ion Fe^{3+} , n.o.(Fe) = + III pour l'ion Cl^- , n.o.(Cl) = - I ; pour l'ion O^{2-} , n.o.(O) = - II .
2. Quand deux éléments sont unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif. Le nombre d'oxydation de chaque élément est alors égal au nombre de charge fictif qui lui est ainsi attribué.

L'utilisation de cette règle nécessite d'établir la représentation de Lewis de l'édifice étudié, d'attribuer le (ou les) doublet(s) de liaison à l'atome le plus électronégatif puis de faire le bilan des charges

Ainsi :

- Le nombre d'oxydation des éléments d'un corps simple est nul (fig a et b)
- Dans la molécule d'eau, le nombre d'oxydation de l'hydrogène est + I, celui de l'oxygène est de - II (fig c).



3. Dans un édifice polyatomique, la conservation de la charge impose que la somme algébrique des nombres d'oxydation multipliés par le nombre des atomes de l'élément présent dans la formule de l'édifice soit égale à la charge globale de l'édifice.

A RETENIR

Dans la plupart des composés oxygénés, l'oxygène, élément divalent, est lié à des atomes moins électronégatifs que lui ; **son nombre d'oxydation vaut alors n.o.(O) = - II.**

Dans la plupart des composés hydrogénés, l'hydrogène, élément monovalent, est lié à des atomes plus électronégatifs que lui (doc. 5 a) ; **son nombre d'oxydation vaut alors n.o.(H) = + I.**

Attention, il existe certaines exceptions à cette règle :

- Dans le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ou eau oxygénée, comme dans tous les peroxydes, $n.o.(O) = -I$.
- Dans les hydrures métalliques (LiH , NaH), l'hydrogène est lié à des éléments moins électronégatifs que lui, alors $n.o.(H) = -I$.

Exemples :

Dans CO : $n.o.(C) + n.o.(O) = 0$ avec $n.o.(O) = -II$, $n.o.(C) = II$.

Dans CO_2 : $n.o.(C) + 2 n.o.(O) = 0$ avec $n.o.(O) = -II$, $n.o.(C) = IV$.

Dans $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: $2 n.o.(C) + 4 n.o.(O) = -II$ avec $n.o.(O) = -II$, $n.o.(C) = III$.

Suivant le composé considéré, un élément peut prendre de très nombreuses valeurs de nombre d'oxydation.

A RETENIR

Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation croît. Lorsqu'il est réduit, son nombre d'oxydation diminue. La variation (en valeur absolue) du nombre d'oxydation est égale au nombre d'électrons dans l'équation d'oxydo-réduction (attention : il faut tenir compte des coefficients stoechiométriques !)

A VOUS DE JOUER

Reprendre les couples impliqués dans les réactions redox du « à vous de jouer » précédent (paragraphe 1.1.). Déterminer les nombres d'oxydations des éléments concernés et vérifier la cohérence du nombre d'électrons échangés dans chaque réaction.

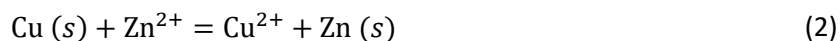
1.3. Force d'un oxydant (ou d'un réducteur), réactions spontanées

Lorsqu'on met en présence un oxydant et un réducteur, il ne se produit pas forcément une réaction redox. Il faut pour cela que l'oxydant soit suffisamment fort pour arracher les électrons du réducteur. Prenons un exemple :

- Lorsqu'on introduit une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre (de couleur bleue), on observe après plusieurs minutes que la solution se décolore, et qu'un dépôt métallique rougeâtre de cuivre métal apparaît sur le zinc. Cela signifie que la transformation suivante s'est produite **spontanément** :



- Lorsqu'on introduit une lame de cuivre dans une solution de sulfate de zinc, aucune transformation n'est observée, même au bout d'un temps long. Cela signifie que la transformation suivante est **thermodynamiquement non favorable** (ou plus simplement **non spontanée**) :

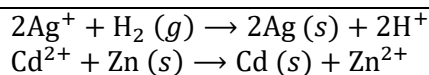


DEFINITIONS

La transformation (1) est **spontanée** et la transformation (2) est **non spontanée**. Le pouvoir oxydant de Cu^{2+} est supérieur au pouvoir oxydant de Zn^{2+} .

A VOUS DE JOUER

Les transformations chimiques suivantes sont spontanées :



En déduire un classement des oxydants par force (pouvoir oxydant) croissante :

1.4. Cellules électrochimiques

Les réactions redox ont la particularité de pouvoir être réalisées de 2 manières différentes. La première a été vue précédemment, il s'agit du transfert direct d'électrons par contact entre un oxydant et un réducteur. Mais il est possible de procéder autrement en **séparant le lieu de l'oxydation et le lieu de la réduction**, les électrons circulant du premier vers le second.

DEFINITIONS

Une **cellule électrochimique** est constituée de deux conducteurs appelés **électrodes**, immergés dans une solution électrolytique. Les solutions sont habituellement compartimentées pour éviter qu'elles ne réagissent entre elles. La jonction électrique se fait grâce à un pont salin qui assure la conductivité ionique.

La **cathode** est l'électrode sur laquelle se produit la **réduction** (demi-réaction de réduction).

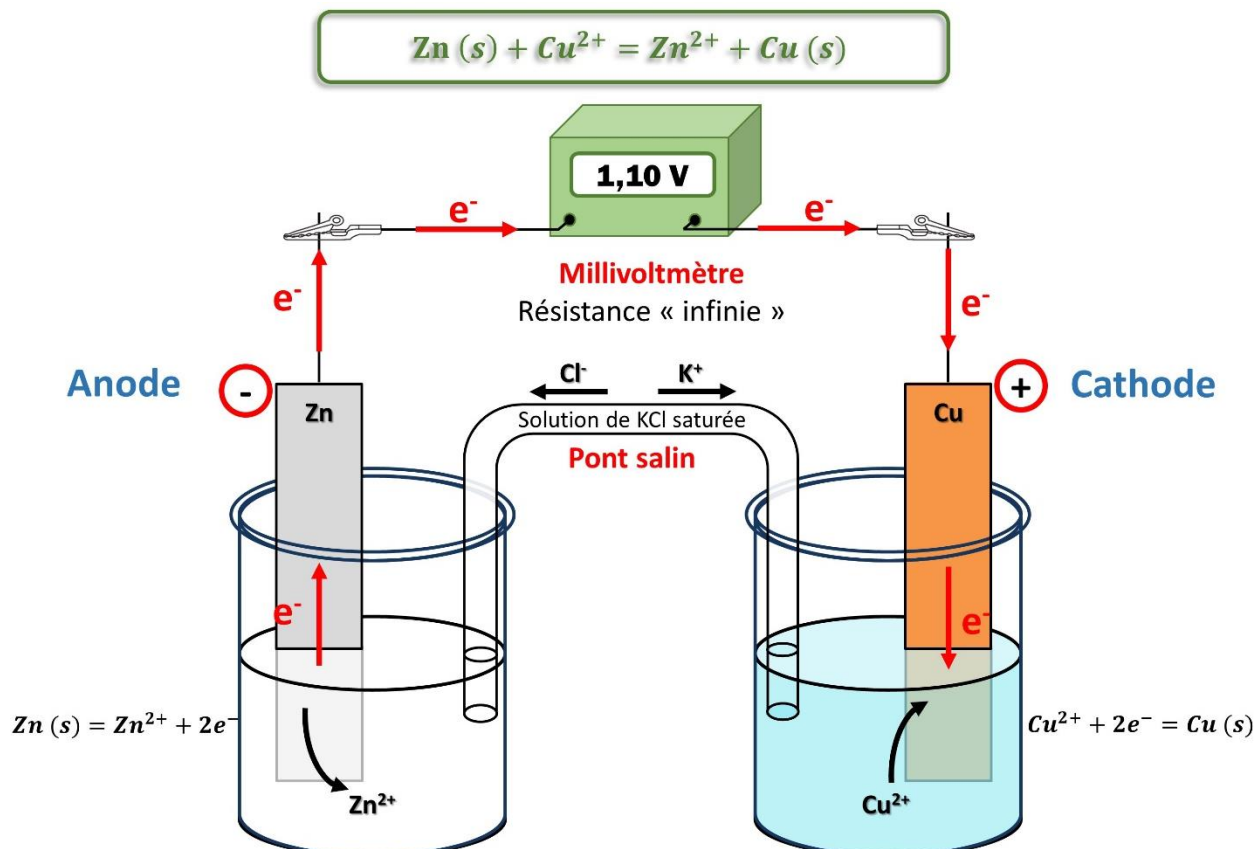
L'**anode** est l'électrode sur laquelle se produit l'**oxydation** (demi-réaction d'oxydation).

Il existe plusieurs types de cellules électrochimiques selon la configuration du circuit extérieur :

▪ Cas d'une pile

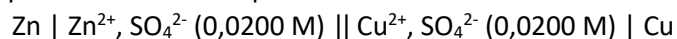
Dans ce cas, la cellule électrochimique produit une **force électromotrice** : elle est capable de générer un courant électrique dans le circuit extérieur. On place généralement un millivoltmètre entre les bornes de la pile car la résistance de cet appareil est très grande : on évite ainsi la décharge de la pile.

Exemple de la pile Daniell :



Dans une pile, l'énergie d'une transformation spontanée est donc utilisée pour produire un courant électrique. Autrement dit, il y a conversion d'**énergie chimique en énergie électrique**.

La pile Daniell peut être représentée schématiquement comme suit :



Où | représente une interface et || la séparation de deux compartiments par un pont salin.



Alessandro Volta (1745-1827)

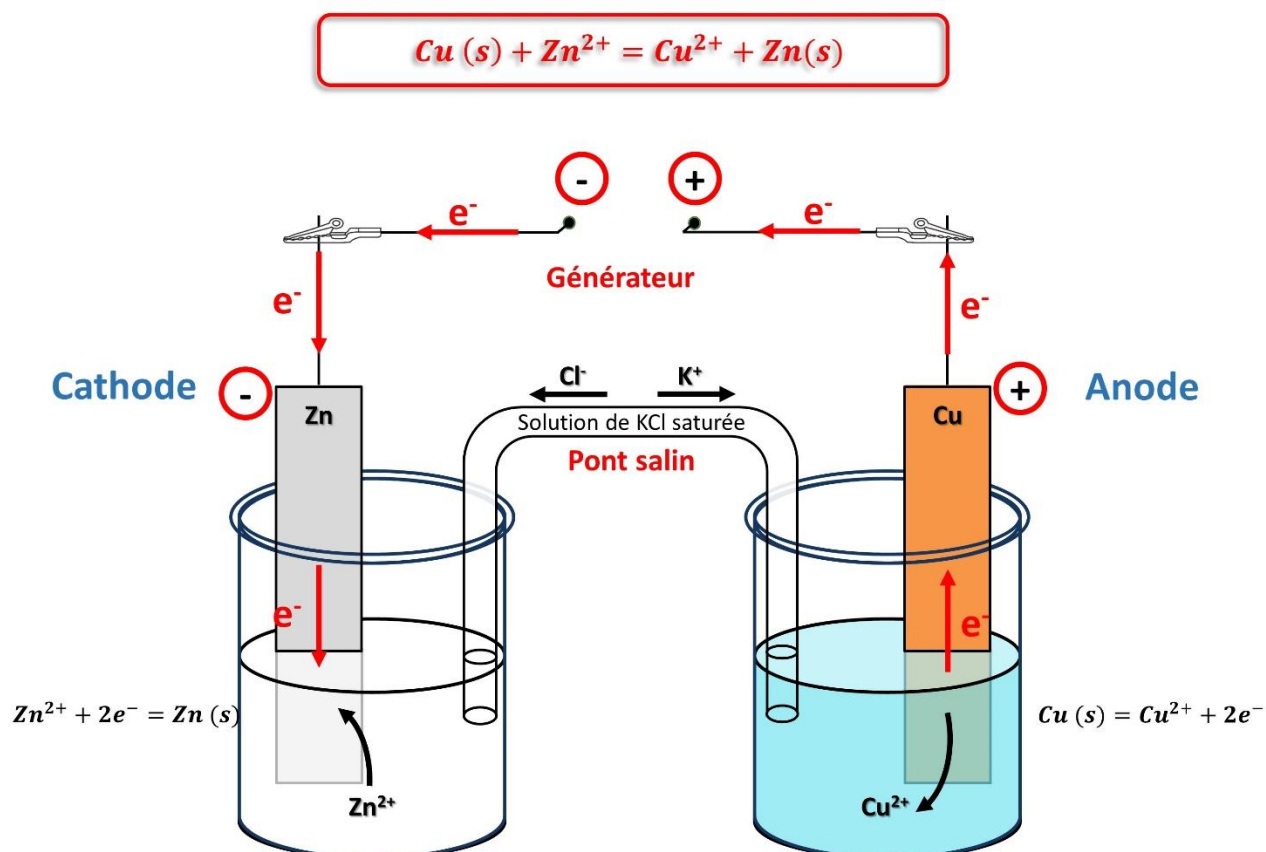
Physicien italien, inventeur de la première pile. Celle-ci consiste en un empilement (d'où le nom de *pile*) de disques de cuivre et de zinc séparés par du carton imbibé d'eau salée.

En 1801, Volta fait une démonstration de sa pile à Napoléon Bonaparte (image ci-contre).

L'unité de tension, le Volt, a été nommée en hommage à Volta.

▪ Cas d'un électrolyseur

L'objectif est cette fois de « forcer » une réaction non spontanée en utilisant l'énergie électrique d'un générateur placé dans le circuit extérieur. Pour cela, la tension doit être suffisante pour apporter l'énergie nécessaire à l'obtention de la transformation chimique.



A RETENIR

Dans une pile il y a conversion d'énergie chimique en énergie électrique. On utilise pour cela la force électromotrice due à une réaction redox spontanée.

Dans un électrolyseur il y a conversion d'énergie électrique en énergie chimique. On « force » une réaction redox non spontanée au moyen d'un générateur.

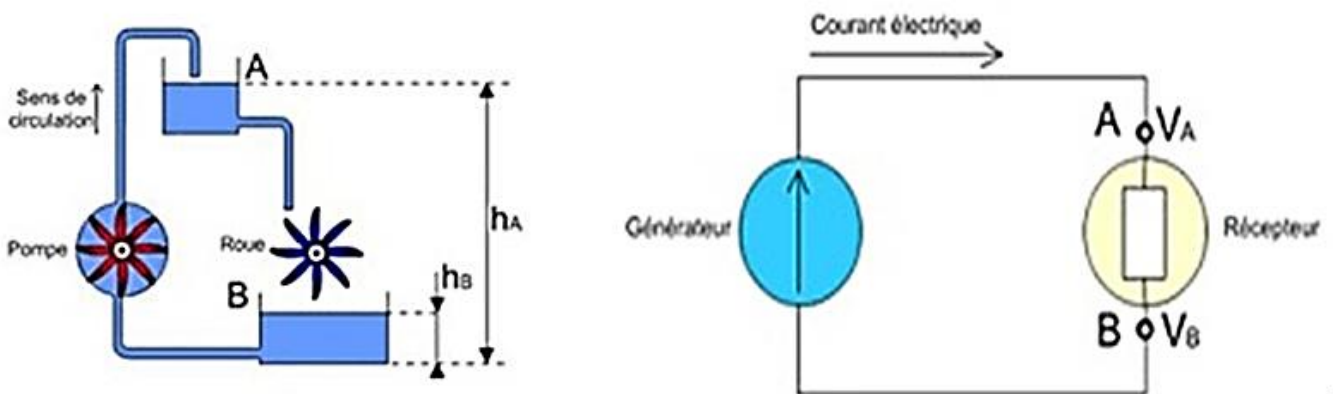
2. Comment prévoir les réactions redox ?

2.1. Potentiel d'électrode et potentiel standard d'un couple redox

Un voltmètre mesure une tension électrique, c'est-à-dire une différence de potentiels électriques la circulation d'un courant et son intensité résultent de cette différence de potentiel.

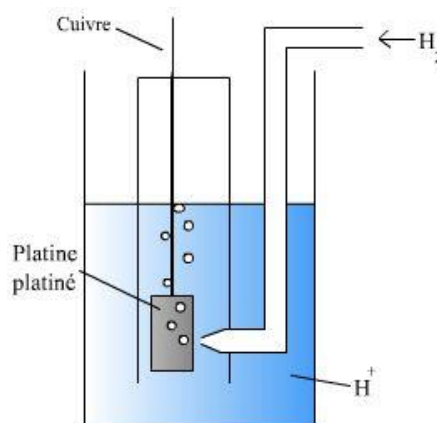
POUR MIEUX COMPRENDRE

Par analogie, le débit d'un cours d'eau résulte d'une différence d'altitude entre deux points. Cette différence d'altitude est facilement mesurable, mais si l'on veut connaître l'altitude seule, il faut se fixer une référence autrement dit un point qui correspond par convention à l'altitude zéro : par exemple le niveau du sol, ou encore le niveau de la mer, etc.



De même, il est possible de définir le potentiel d'une demi-cellule en prenant une référence : **par convention, on a décidé que cette référence serait le potentiel de l'électrode normale à hydrogène (ENH) : $E_{\text{ENH}} = 0,000 \text{ V}$.**

L'électrode normale à hydrogène est constituée d'une électrode de platine platiné immergée dans une solution acide dans laquelle on fait barboter un courant de dihydrogène. Le couple redox en présence, celui dont on mesure le potentiel est donc le couple H^+ / H_2 qui correspond en réalité au couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ en milieu acide. Tout ceci dans des conditions particulières : $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$; $[\text{H}^+(\text{aq})] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.



L'électrode normale à hydrogène peut être symbolisée ainsi : $\text{Pt} \mid \text{H}_2 (\text{g}), \text{H}^+(\text{aq})$

A RETENIR

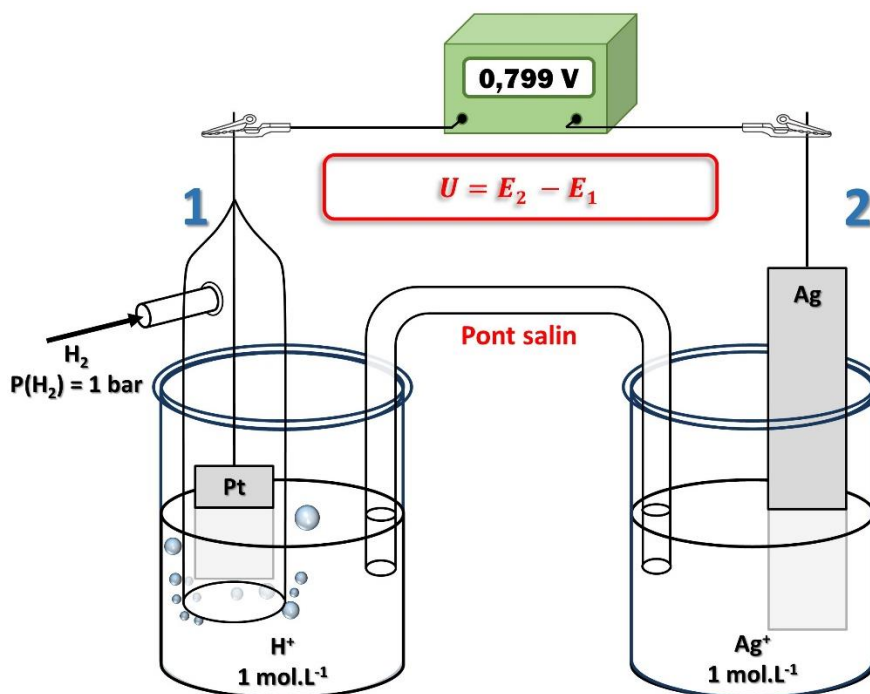
Le platine est un métal très inerte, inattaquable par les acides et bases fortes, ce qui en fait un métal de choix pour la fabrication d'électrodes (c'est un métal précieux, dont le prix au kilo est de l'ordre de 20 000 €).

Le platine platiné est du platine qui a été électrolysé de manière à le recouvrir d'un dépôt de platine poreux afin d'augmenter son activité catalytique (il joue le rôle d'accélérateur de transformations chimiques).

DEFINITION

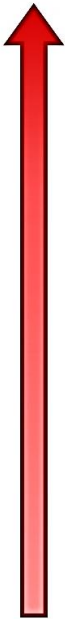
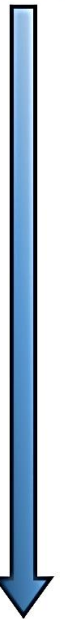
Le **potentiel d'électrode E** correspond au potentiel d'une cellule électrochimique dans laquelle le compartiment de droite est l'électrode considérée et l'électrode de gauche est l'électrode normale à hydrogène.

Le **potentiel standard E°** d'un couple redox correspond à un potentiel d'électrode pour lequel **les activités des réactifs en présence sont toutes égales à 1 (concentrations à 1 mol.L⁻¹, pressions partielles à 1 bar)**.

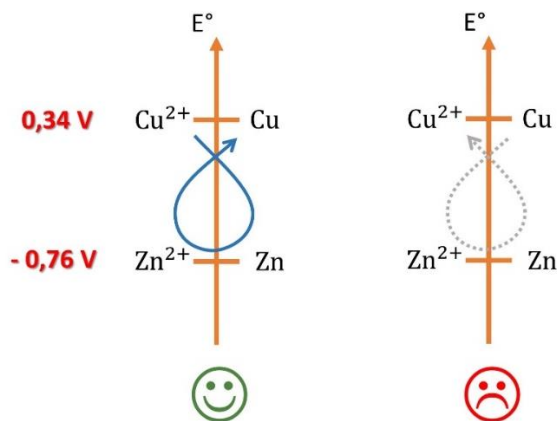


La comparaison des potentiels standards permet de réaliser une classification des couples redox : **les couples ayant un E° élevé impliquent un oxydant fort. Les couples ayant un E° bas impliquent un réducteur fort.**

Voici les valeurs de E° à 25 °C de quelques couples :

	Demi-équation électronique	E° à 25°C		
Pouvoir oxydant plus fort  Pouvoir oxydant moins fort	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	2.87	Pouvoir réducteur moins fort  Pouvoir réducteur plus fort	
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78		
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51		
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36		
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33		
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23		
	$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09		
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80		
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77		
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70		
	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54		
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40		
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34		
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15		
	<hr/>			
	$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0		
	<hr/>			
	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13		
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.26		
	$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40		
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.45			
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76			
$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83			
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66			
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37			
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71			
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.04			

Cette classification permet donc de prévoir a priori quelles réactions redox sont spontanées : il faut que le potentiel de l'oxydant soit supérieur à celui du réducteur. C'est ce qu'on appelle la **règle du gamma**. Par exemple, nous pouvons maintenant justifier d'un point de vue théorique les observations du paragraphe 1.2. (réactions entre le cuivre et le zinc). Les deux couples en présence étaient alors Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu dont voici les potentiels standards :



Il était donc possible de prévoir que Cu^{2+} réagit spontanément avec Zn, alors que la réaction entre Cu et Zn^{2+} est thermodynamiquement défavorable.

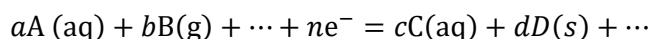
ATTENTION

Nous verrons par la suite que le seul potentiel standard E° ne suffit pas, en réalité, pour prévoir le pouvoir oxydant et donc les réactions redox. Les concentrations des réactifs en présence ainsi que le pH jouent un rôle important.

On utilise donc les E° en **première approche** pour comparer les couples mais pour une étude plus précise, il est nécessaire de calculer les potentiels d'électrode E (voir paragraphe 2.2. ci-après).

2.2. Loi de Nernst

La loi de Nernst permet de calculer le potentiel d'électrode à partir des concentrations ou des pressions partielles (selon que les espèces en présence sont solvatées ou gazeuses). Prenons pour l'instant un cas général, faisant intervenir des espèces gazeuses, solides et solvatées par l'eau. Soit par exemple la demi-équation suivante :



Le potentiel d'électrode du couple considéré est alors :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a \cdot P_B^b \dots}{[C]^c \dots}$$

Equation de Nernst

Où :

E° = potentiel standard du couple considéré

R = constante des gaz parfaits : $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

T = température en K

n = nombre d'électrons échangés dans la demi-équation

F = nombre de Faraday, charge d'une mole d'électrons : $96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$ (C=coulombs)

\ln = logarithme népérien = $2,303 \log$

Si on substitue aux constantes leurs valeurs numériques, que l'on se place à 25°C , et que l'on utilise le logarithme décimal, l'équation devient :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[A]^a \cdot P_B^b \dots}{[C]^c \dots}$$

Equation de Nernst à 25°C

Walther Nernst (1864-1941)

Physicien et chimiste allemand. Il débute sa carrière en 1887 à l'Université de Leipzig comme assistant de Wilhelm Ostwald, fondateur de l'école ioniste.

Nernst s'intéresse initialement à l'électrochimie, et en 1889 (à l'âge de 25 ans) il parvient à l'équation qui porte son nom.

Nernst devient rapidement l'un des précurseurs d'une science nouvelle la **chimie physique**. En 1894, il crée une école à Göttingen, sur le modèle de celle de Leipzig, et en est le directeur jusqu'à 1905, date à laquelle il crée un institut à Berlin.

En 1911, il est le principal organisateur avec Max Planck du congrès Solvay à Bruxelles.

En 1920, il obtient le Prix Nobel de Chimie pour ses travaux dans le domaine de la thermochimie (photo ci-contre, remise du prix).



A VOUS DE JOUER

La force électromotrice d'une pile (fem) correspond à la tension à ses bornes lorsque celle-ci ne débite pas de courant ($I=0$). Réaliser un schéma complet des piles suivantes (avec sens de circulation des électrons, anode, cathode, polarité des électrodes, réactions aux électrodes) puis calculer leur fem :

1. Pile Daniell : $\text{Zn (s)} \mid \text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-} (0,0200 \text{ M}) \parallel \text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-} (0,0200 \text{ M}) \mid \text{Cu (s)}$
2. $\text{Li (s)} \mid \text{Li}^+, \text{F}^- (0,1 \text{ M}), \text{F}_2 (1 \text{ bar}) \mid \text{Pt (s)}$
3. $\text{Ag (s)} \mid \text{AgCl (0,18 M)} \parallel \text{ZnCl}_2 (0,30 \text{ M}) \mid \text{Zn (s)}$

Données :

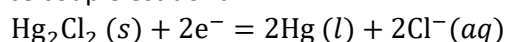
$E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$; $E^\circ (\text{F}_2 / \text{F}^-) = 2,87 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Li}^+ / \text{Li}) = - 3,05 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

2.3. Electrodes de référence

Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel reste constant quel que soit la solution dans laquelle elle est immergée. Dans la pratique, l'électrode normale est difficile à mettre en œuvre et personne ne s'encombre à l'utiliser. On lui préfère donc d'autres électrodes de référence, plus robustes et plus maniables.

▪ Electrode au calomel saturée en KCl (ECS)

Le calomel est le chlorure mercureux Hg_2Cl_2 (l'ion mercureux n'existe que sous forme de dimère Hg_2^{2+}). C'est un solide blanc peu soluble dans l'eau qui intervient dans le couple redox $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) / \text{Hg (l)}$. La demi équation électronique associée à ce couple est donc :

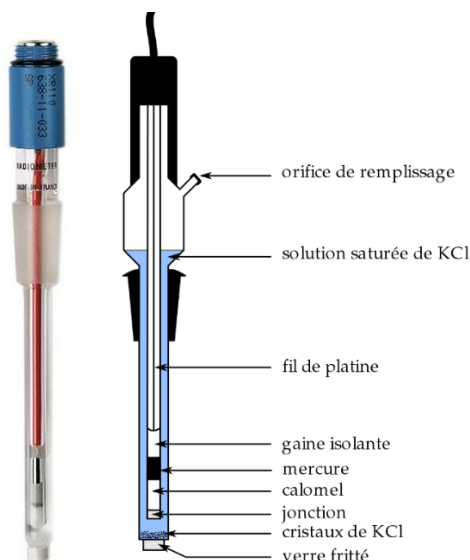


Et l'équation de Nernst donne le potentiel :

$$E = E^\circ (\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

Le potentiel d'électrode est donc constant si la concentration en ions chlorure est constante, condition vérifiée lorsque la solution est saturée en KCl.

Schéma :

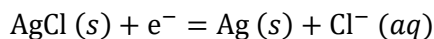


ATTENTION

1. Il peut se poser des problèmes pour des solutions contenant des ions Ag^+ : ceux-ci peuvent traverser le verre fritté pour venir précipiter les chlorure en AgCl (s) . On remplace alors le calomel par Hg_2SO_4 (sulfate mercureux) ou on protège l'électrode au calomel à l'aide d'une allonge ionique.
2. Les contraintes environnementales les électrodes au calomel, qui contiennent du mercure, sont désormais très souvent remplacées par des électrodes d'argent (système argent-chlorure d'argent).

- **Electrode d'argent-chlorure d'argent (ou électrode au chlorure d'argent)**

Cette électrode est constituée d'un fil d'argent, recouvert par du chlorure d'argent AgCl, plongeant dans une solution de chlorure, généralement avec du KCl saturé comme pour l'électrode au calomel. La demi-équation du couple redox est la suivante :



Le potentiel est donc :

$$E = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) + 0,059 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

La solution de KCl étant saturée, la concentration en Cl⁻ est bien fixée, et donc le potentiel également.

Schéma :



- **Electrode au sulfate mercurieux (ESM)**

Elle est utilisée en remplacement de l'ECS lorsque le milieu est susceptible d'interagir avec ses constituants.

C'est en particulier le cas en argentimétrie, car les ions argent peuvent réagir avec les ions chlorure.

Son principe est analogue à l'ECS mais en remplaçant les chlorure par des sulfates (on sature l'électrode avec du sulfate de potassium).

Valeurs des potentiels d'électrode des électrodes de référence à 25 °C :

Electrode	Composition	E _{Ref} (en V)
ECS (électrode au calomel)	Hg / Hg ₂ Cl ₂ (sat) / KCl (sat)	0,244
Electrode au chlorure d'argent	Ag / AgCl (sat) / KCl (sat)	0,197
ESM (électrode au sulfate mercurieux)	Hg / Hg ₂ SO ₄ (sat) / K ₂ SO ₄ (sat)	0,64

2.4. Electrodes de mesure

Il s'agit d'électrodes dont le potentiel varie selon la nature et la concentration de la solution dans laquelle elle est plongée. Pour déterminer ce potentiel, il est nécessaire de coupler l'électrode de mesure à une électrode de référence et de mesurer la différence de potentiel à l'aide d'un voltmètre :

$$\Delta E = E_{\text{mesure}} - E_{\text{référence}}$$

- **Electrode de platine : titrages redox**

L'avantage de cette électrode est d'être très inerte, c'est-à-dire inattaquable par les acides et les bases. On l'utilise généralement pour des titrages redox par potentiométrie (voir partie 3). Elle est utilisée avec une électrode de référence.

Attention : le potentiel affiché ne signifie quelque chose que si un couple redox est présent en solution (l'oxydant et le réducteur).

- **Electrode d'argent**

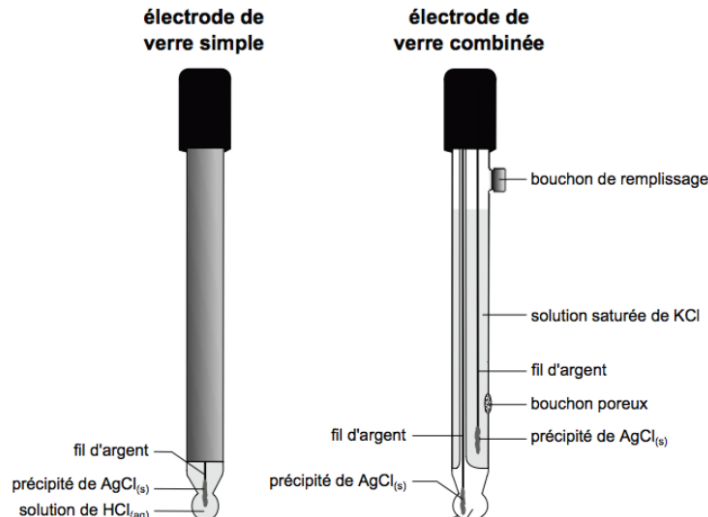
Si on ne veut doser que les ions Ag^+ , par précipitation avec Cl^- par exemple, l'électrode de platine indiquerait un potentiel inutilisable car parfaitement aléatoire.

Pour ce type de dosage, il faut utiliser une électrode du même type que l'ion que l'on veut doser : ici une électrode d'argent.

- **Electrodes spécifiques**

Ces électrodes sont dotées de membranes sélectives, perméables à un seul ion. Lorsqu'on les immerge dans une solution donnée, leur potentiel est lié à la concentration de cet ion par une relation affine.

La plus ancienne est l'**électrode de verre** qui permet de mesurer le pH des solutions.



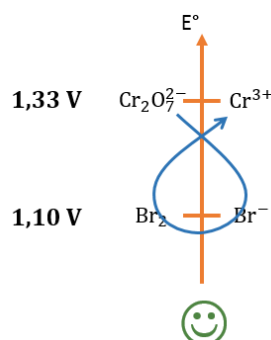
Des verres de compositions spéciales permettent de mesurer les concentrations des cations alcalins. Les autres électrodes spécifiques utilisent comme interface des membranes solides (exemple : monocristal de fluorure de lanthane dopé à l'euporium pour la mesure de la concentration des ions fluorure F^-), des échangeurs d'ions liquides (pour le calcium), des membranes à complexants moléculaires (valinomycine pour le potassium). Il existe aussi des électrodes à gaz (CO_2 , NH_3 , SO_2 , NO_x) et des électrodes à enzymes (glucose, aminoacides, etc.).

3. Influence du pH et de la précipitation sur les transformations redox

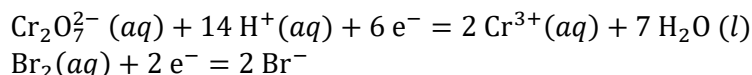
3.1. Influence du pH, diagrammes potentiel-pH

En pratique, on constate souvent que le pouvoir oxydant d'une espèce dépend du pH du milieu. Ainsi, la corrosion est un phénomène qui se produit plus facilement en milieu acide. Autre exemple : l'eau de Javel, dont la composition et le pouvoir blanchissant dépendent fortement du pH (voir TD).

Prenons un cas concret : soient les couples redox $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ ($E^\circ = 1,33 \text{ V}$) et $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$ ($E^\circ = 1,10 \text{ V}$). Quelles réactions sont possibles entre ces 4 espèces ? Par exemple, est-ce que l'oxydant $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (ion dichromate) est susceptible de réagir avec le réducteur Br^- (ion bromure) ? Si c'est le cas, cela signifie que le dichromate est *instable* dans un milieu contenant Br^- . Sinon, on dira que le dichromate est *stable*. La première approche que nous avons vue est d'utiliser la règle du gamma avec les potentiels standard :



On est donc tenté de dire que le dichromate n'est pas stable en présence de bromure puisque la réaction entre ces deux espèces est spontanée. Mais en réalité, **il faut prendre en compte le pH**. En effet, voici les deux demi-équations électroniques associées aux couples :



On remarque que dans la première demi-équation, des protons H^+ interviennent. Le potentiel de Nernst du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ vaut donc :

$$E = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,059}{6} \cdot \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

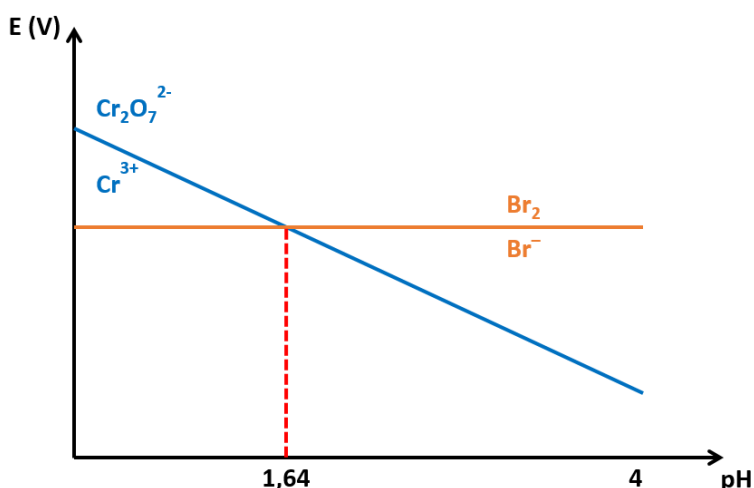
Que l'on peut réécrire :

$$E = E^\circ \left(\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}^{3+}} \right) - 0,14 \text{ pH} + 0,01 \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

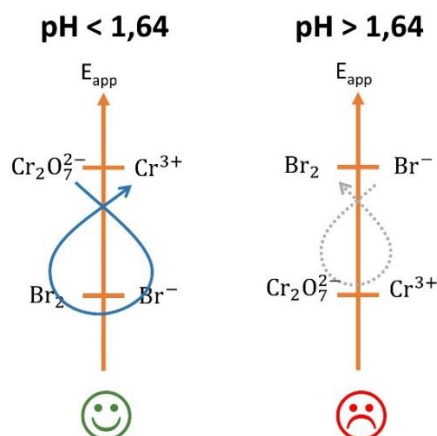
Le terme $E^\circ \left(\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}^{3+}} \right) - 0,14 \text{ pH}$ joue dans cette équation le rôle d'un nouveau « potentiel standard » dépendant du pH. On l'appelle traditionnellement *potentiel standard apparent* :

$$E_{app} = 1,33 - 0,14 \text{ pH}$$

On en déduit donc que le pouvoir oxydant du dichromate diminue lorsque le pH augmente. Pour le couple $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$ le pH n'intervient pas (en réalité ce n'est vrai que jusqu'à un certain pH à partir duquel d'autres espèces apparaissent). Le **diagramme E-pH** permet de visualiser l'évolution des potentiels apparents en fonction du pH (l'oxydant est placé au-dessus du segment de droite et le réducteur en-dessous) :

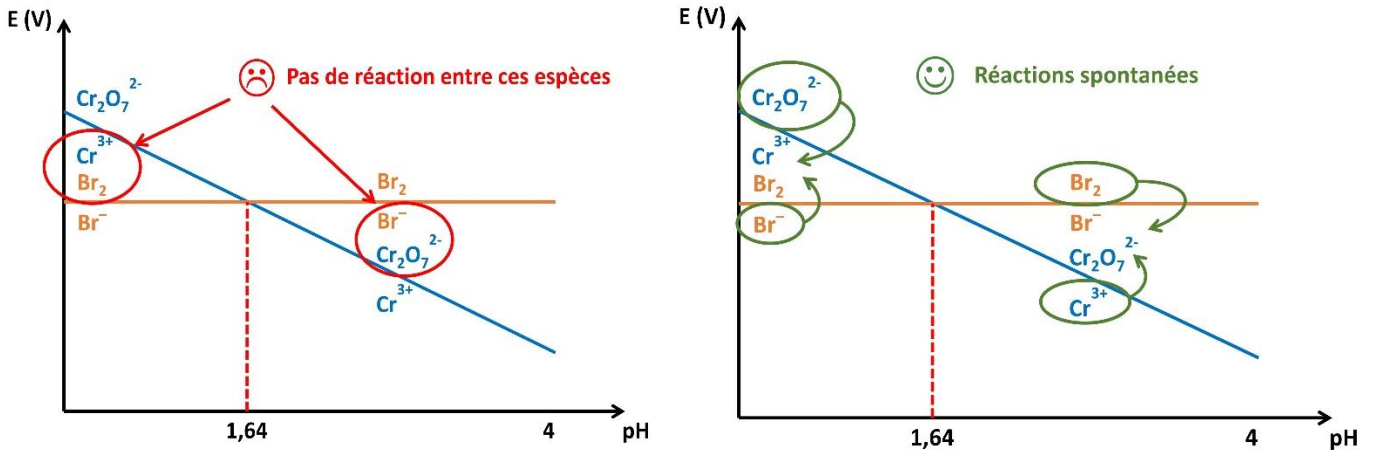


A partir de $\text{pH} = 1,64$ la réaction que nous avons supposé spontanée ne l'est donc plus car le potentiel apparent du couple du dichromate passe en dessous de celui du bromure.

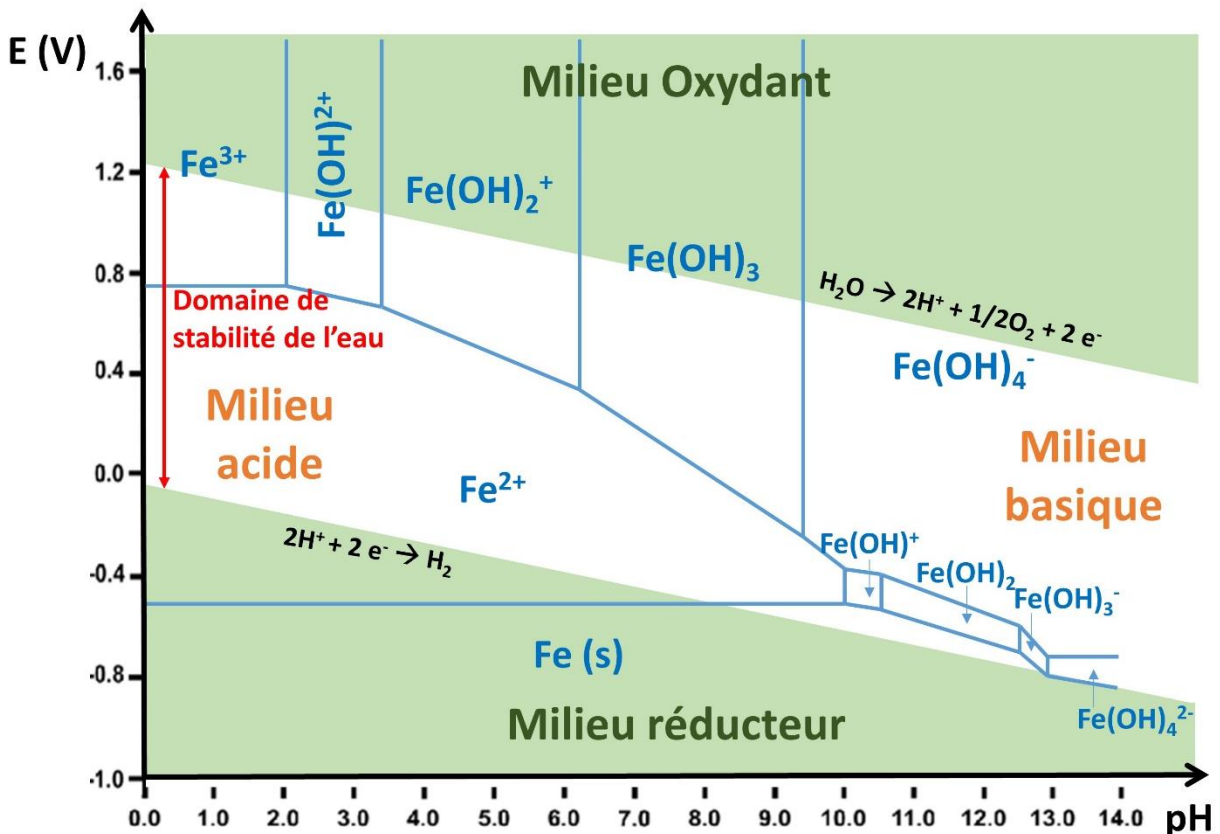


3.2. Diagrammes potentiel-pH

Dans un diagramme potentiel-pH la règle du gamma trouve donc un équivalent graphique : les espèces situées entre les deux segments de droite ne réagissent pas ensemble spontanément ; les espèces situées de part et d'autre des deux droites réagissent ensemble spontanément.



Le diagramme potentiel-pH est un outil pratique, conçu par l'ingénieur belge Marcel Pourbaix en 1938. Un plan à deux dimensions permet de visualiser les différents types de milieux : acide/basique en abscisse, réducteur/oxydant en ordonnée. Pour un élément donné, on peut voir les différentes formes qu'il prendra (oxydes, ions, métal, etc.) selon le milieu, c'est-à-dire leur **zone de stabilité**. Voici par exemple le diagramme E-pH de l'élément fer :



Une espèce stable est une espèce qui dans des conditions données ne se transforme pas : elle reste comme elle est ! Une espèce instable est une espèce qui dans des conditions données donne lieu à une réaction chimique, dans notre cas une réaction redox. En première approche, nous pouvons comparer les potentiels standard E° des couples en présence et appliquer la règle du gamma. Seulement nous savons que cette règle ne suffit pas dans beaucoup de cas : il faut en réalité comparer les potentiels réels E , c'est-à-dire les potentiels donnés par la loi de Nernst.

3.3. Influence de la précipitation

La possibilité de former un précipité peut aussi modifier le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce chimique. En effet, prenons l'exemple du couple Ag^+/Ag . Le potentiel standard de ce couple est $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$.

Mais si nous introduisons dans le milieu des ions chlorure, susceptibles de précipiter avec les ions argent Ag^+ , comment va évoluer le pouvoir oxydant de ces derniers ? Va-t-il augmenter ou diminuer ? C'est ce que nous allons voir ... (même si une réponse de bon sens peut être apportée dès maintenant)

A VOUS DE JOUER

1. Supposons que les ions Cl^- sont en excès par rapport à Ag^+ . Ecrire la réaction se produisant entre ces deux espèces :
2. Le nouveau couple à considérer est donc le couple AgCl/Ag car l'argent au degré d'oxydation +I est très majoritairement sous forme de AgCl . Ecrire la demi-équation électronique correspondant à ce couple.
3. Le $\text{p}K_s$ de AgCl vaut 9,75. En déduire le potentiel standard du couple AgCl/Ag . Conclusion ?