

# CHIM.3 : REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

## Plan du cours

I) Présentation des réactions d'oxydoréduction.....	2
A) Définitions.....	2
B) Les nombres d'oxydation.....	4
C) Ecriture des réactions redox.....	5
II) Pile électrochimique, Potentiel d'électrode et formule de Nernst.....	6
A) Principe d'une pile électrochimique.....	6
B) Potentiel d'électrode ou potentiel redox.....	9
III) Etude quantitative des réactions redox.....	11
A) Constante d'équilibre et potentiel redox standard.....	11
B) Application à la stabilité des solutions.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
C) Etude d'une pile en fonctionnement.....	13
IV) Titrage redox (avec réaction d'oxydo-réduction).....	14
A) Suivi potentiométrique.....	14
B) Suivi colorimétrique.....	16

## Au programme

### *Extrait du programme officiel : partie 7 : Transformations de la matière, bloc 3 : Oxydants et réducteurs, réactions d'oxydo-réduction*

Les réactions ... d'oxydoréduction ...interviennent dans de nombreux développements technologiques et lors d'analyses de qualité et de conformité : générateurs électrochimiques, ..., analyses environnementales, lutte contre la corrosion... Les choix pédagogiques relatifs au contenu des séances de travail expérimental contribuent à contextualiser ces enseignements et constituent une nouvelle occasion d'aborder la thématique « Mesure et incertitudes ». Les titrages sont étudiés exclusivement en travaux pratiques dans le cadre de situations authentiques présentant un intérêt en termes d'analyses.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Transformation modélisée par une réaction d'oxydo-réduction. Couple oxydant-réducteur. Nombre d'oxydation.	Identifier un transfert d'électrons et écrire une réaction d'oxydo-réduction à partir de données expérimentales ou des couples oxydant-réducteurs mis en jeu. Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
Pile, demi-piles, pont salin, tension à vide, réactions électrochimiques aux électrodes. Potentiel d'électrode, potentiel standard, relation de Nernst, électrode standard à hydrogène.	Justifier la séparation des réactifs dans deux demi-piles et l'utilisation d'un pont salin. Exploiter la relation de Nernst. Modéliser et schématiser le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode, ou à partir d'une mesure d'intensité de courant. <b>Réaliser une pile et étudier son fonctionnement.</b>
Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction. Domaine de prédominance. Force comparée des oxydants et des réducteurs.	Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.

### *Formation expérimentale - partie 2 : Mesures et capacités expérimentales, bloc 5 : Transformation de la matière*

Notions et contenus	Capacités exigibles
Réalisation et étude de piles.	Mettre en œuvre des piles et déterminer leurs caractéristiques à vide ou en fonctionnement.

Les réactions d'oxydoréduction jouent un rôle très important en biochimie, notamment dans la photosynthèse et la respiration cellulaire, mais aussi dans des applications agroalimentaires telles que la fabrication du vinaigre ou du vin. Elles sont également au cœur de différents domaines de la chimie : traitement de l'eau, méthodes d'analyse chimique (dont la manganométrie et l'iodométrie). On peut également citer de très nombreuses applications : industrie métallurgique (l'oxydoréduction étant la base de l'extraction de la quasi-totalité des métaux, mais aussi des processus de dépôt de couche fine de métaux tels que le chromage), générateurs électrochimiques (batteries, piles), lutte contre la corrosion, etc..

## I) PRESENTATION DES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

### A) Définitions

#### 1) Exemple introductif

Tout comme une réaction acido-basique est une réaction d'échange de protons entre deux couples acido-basiques, une réaction d'oxydoréduction peut être vue comme une réaction d'échange d'électrons entre deux couples rédox.

✦ **Exemple** : ajout de limaille de fer dans une solution aqueuse de  $\text{Cu}^{2+}$  : il y a disparition de la couleur bleue des ions  $\text{Cu}^{2+}$  tandis que le fer se recouvre d'un dépôt rouge de cuivre ; le bilan de la réaction s'écrit :  $\text{Fe}_{(s)} + \text{Cu}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}_{(s)}$ .

#### 2) Couple rédox (oxydant / réducteur)

#### ■ Définitions

- **Oxydant** : espèce susceptible de **fixer un ou plusieurs électrons**.
- **Réducteur** : espèce susceptible de **libérer un ou plusieurs électrons**.
- **Couple rédox** (donneur/accepteur) : à chaque oxydant (accepteur d'e-) est associé un réducteur (donneur d'e-), l'électron constituant la particule échangée. On définit le couple rédox (oxydant / réducteur) associé, l'oxydant et le réducteur étant dits conjugués.
- **Demi-équation électronique (ou demi équation redox)** : 0

#### ■ Retour sur l'exemple introductif

• Dans l'exemple introductif : **Oxydant** :

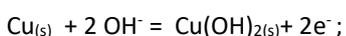
**Réducteur** :

**Couples rédox** intervenant :

#### ■ Couples de l'eau

Dans le cadre des réactions en solution aqueuse, l'eau joue un rôle primordial. Tout comme pour les réactions acido-basiques, l'eau est également un ampholyte rédox appartenant à 2 couples différents : l'eau est un réducteur avec l'élément O et un oxydant avec l'élément H : **couples ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ) et ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )**.

#### ■ Autres exemples



Couples oxydant / réducteur :

couple  $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} / \text{Cu}_{(s)}$

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

✦ **Remarque** : On peut penser au fer Fe qui rouille lorsqu'il s'oxyde en hydroxyde de fer III  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}^{3+} + 3\text{HO}^-$ )<sup>1</sup> : l'oxydation correspond donc à une perte d'électrons.

<sup>1</sup> En réalité, l'hydroxyde de fer III se transforme spontanément en oxyde de fer III hydraté selon l'équation bilan :  $2 \text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

### 3) Réaction rédox (d'oxydoréduction)

#### a) Oxydation et réduction

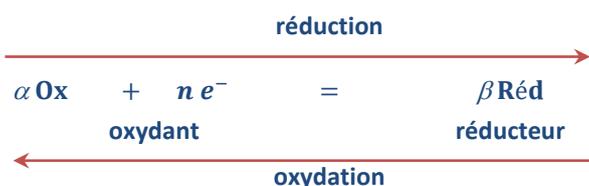
##### ■ Définitions

- **Oxydation** : réaction au cours de laquelle le **réducteur se transforme en son oxydant en cédant des électrons (le réducteur est oxydé)**.
- **Réduction** : réaction au cours de laquelle **l'oxydant se transforme en son réducteur en acceptant des électrons (l'oxydant est réduit)**.

##### ⊕ Exemple :

Transformation du fer métallique en ions  $\text{Fe}^{2+}$  :

Transformation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en cuivre  $\text{Cu}$  :

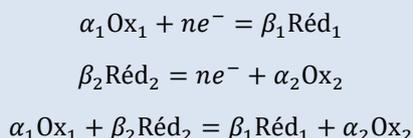


#### b) Réaction redox

L'électron n'existe pas de manière stable en solution aqueuse. Un oxydant 1 ne peut fixer des électrons que si un réducteur 2 est présent pour en donner (et inversement). Lors d'une réaction d'oxydoréduction on observe donc un échange d'électrons entre l'oxydant d'un couple 1 et le réducteur d'un couple 2 ; il y a simultanément une oxydation pour l'un et une réduction pour l'autre.

##### ■ Réaction rédox

Echange de la particule  $e^-$  entre l'oxydant  $\text{Ox}_1$  d'un couple  $\text{Ox}_1/\text{Réd}_1$  et le réducteur  $\text{Réd}_2$  d'un autre couple  $\text{Ox}_2/\text{Réd}_2$ .  
On fait apparaître les deux demi équations électroniques associées écrites avec le même nombre d'électrons échangés  $n$ .



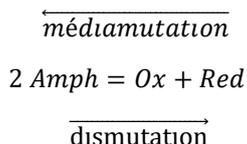
Il existe des réactions rédox particulières :

##### ■ Réactions de médiامتutation et de dismutation

Soit un ampholyte rédox, noté  $\text{Amph}$ , réducteur d'un couple ( $\text{Ox}/\text{Amph}$ ) et oxydant du couple ( $\text{Amph}/\text{Red}$ ).

On appelle **dismutation** la réaction d'oxydo-réduction au cours de laquelle l'ampholyte rédox réagit sur lui-même, jouant à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur pour former  $\text{Ox}$  et  $\text{Red}$ .

Une **médiامتutation** est la réaction opposée de la dismutation.



##### ⊕ Exemples :

- réaction de dismutation de l'ion thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Couples :  $\text{SO}_2/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}$ .



- réaction de médiامتutation du dichlore  $\text{Cl}_2$

L'acide hypochloreux  $\text{HClO}$  réagit spontanément avec les ions chlorure  $\text{Cl}^-$  pour former du dichlore  $\text{Cl}_2$ .



## B) Les nombres d'oxydation

### 1) Intérêt

Les nombres d'oxydation (ou N.O.) permettent de déterminer l'état d'oxydation d'un élément dans un édifice atomique ou moléculaire. Il s'agit d'un concept théorique, reflétant cependant la structure électronique réelle de l'élément, et dont l'intérêt principal est d'aider à identifier l'oxydant du réducteur dans les cas les plus complexes (ex. :  $\text{SO}_2 / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ).

Les nombres d'oxydation sont des nombres entiers algébriques notés en chiffres romains.

### 2) Calcul pratique

#### ■ Edifices monoatomiques

- **N.O. d'un atome** : N. O. = 0.
- **N.O. d'un ion monoatomique** : N. O. = charge algébrique de l'ion étudié

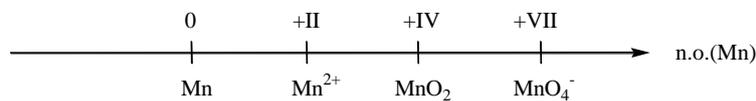
#### ⊕ Exemples :

Composé	$\text{Na}_{(s)}$	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{Fe}^{2+}$	
N.O.					

#### ■ Edifices polyatomiques

- **N.O. d'un composé covalent** : Le N.O. de chaque élément peut être déterminé à partir de la formule de Lewis du composé (Lorsque 2 éléments sont unis par une liaison covalente, le doublet liant est attribué fictivement à l'élément le plus électronégatif ; le N.O. d'un élément représente alors sa charge formelle algébrique fictive une fois tous les doublets attribués).
- Dans un ion polyatomique, la somme des N.O. ( $\Sigma \text{N.O.}$ ) de chacun des éléments est égale à la charge de l'ion.
- Pour une molécule neutre :  $\Sigma \text{N.O.} = 0$ .
- **En pratique, nous utiliserons les valeurs usuelles d'éléments tels que l'oxygène ou l'hydrogène afin de déterminer les différents N.O.**

#### ⊕ Exemple : N.O. du Manganèse Mn



#### ⊕ Remarques

- On ne rencontre pas toujours toutes les valeurs possibles de l'intervalle  $[(\text{N.O.})_{\text{min}} ; (\text{N.O.})_{\text{max}}]$  : les espèces correspondantes ne sont pas toujours suffisamment stables pour exister.
- Les éléments les plus électropositifs (notamment les métaux) sont généralement présents dans les édifices moléculaires sous des formes correspondant à des N.O. positifs, tandis que les éléments les plus électronégatifs (notamment l'oxygène et les halogènes) sont généralement présents dans les édifices moléculaires sous des formes correspondant à des N.O. négatifs

## ■ Cas de l'hydrogène et de l'oxygène

- **Oxygène** : N.O. usuel : dans O<sub>2</sub> : dans les peroxydes (composés R-O-O-R) : **-I**
- **Hydrogène** : N.O. usuel : dans H<sub>2</sub> : dans les hydrures (NaH ; LiH ; etc.) : **-I**

### ⊕ Remarques :

- attention aux signes !!
- En pratique, nous ne rencontrerons pas de peroxydes et d'hydrures.

## C) Ecriture des réactions redox

### 1) Equilibrer les demi-équations redox

#### ■ Méthode

- Identifier le couple redox mis en jeu
- Exploiter la conservation de la matière pour les éléments autres que H et O ;
- Exploiter la conservation de la matière pour l'oxygène à l'aide de molécules d'eau, puis pour l'hydrogène à l'aide d'ions H<sup>+</sup> ;
- Equilibrer les charges avec des électrons ;
- En milieu acide (par défaut) : ajouter de part et d'autre de l'égalité autant de molécules d'eau qu'il y a d'ions H<sup>+</sup> ;
- En milieu basique (si demandé) : ajouter de part et d'autre de l'égalité autant d'ions HO<sup>-</sup> qu'il y a d'ions H<sup>+</sup>.

#### ■ Propriétés des N.O. – partie 1

- **La variation**  $|\Delta(\text{N.O.})|$  du nombre d'oxydation dans une **demi-équation redox est égale au nombre d'électrons échangés** :  
 $|\Delta(\text{N.O.})| = n e^-$
- **N.O. dans un couple redox** : Dans un couple redox, l'oxydant est le composé de N.O. le plus élevé et le réducteur celui de N.O. le plus faible.

### 2) Equilibrer les équations redox

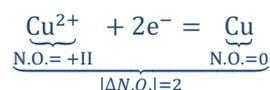
#### ■ Méthode

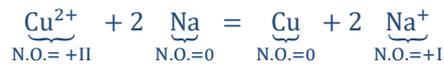
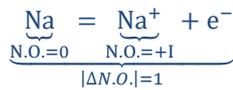
- Repérer les couples redox ;
- Equilibrer les deux demi-équations redox ;
- Eliminer les électrons en multipliant chaque demi-équation par le ppcm des nombres  $n_1$  et  $n_2$  d'électrons échangés puis en les additionnant.

#### ■ Propriétés associées aux N.O. – partie 2

- Au cours d'une réaction redox, le N.O. d'au moins un élément varie.
- Au cours de l'**oxydation** d'un composé, le **N.O.** de l'un de ses éléments **augmente** ; au cours d'une **réduction**, le **N.O.** de l'un de ses éléments **diminue**.
- **Nombre d'électrons échangés** dans une réaction redox : **ppcm** des variations de N.O.  $|\Delta(\text{N.O.})|$  **de chaque demi-réaction.**

### ⊕ Exemple : Réduction des ions Cu<sup>2+</sup> par le sodium Na





Pour chaque couple, le nombre d'électrons échangés correspond bien à la variation du N.O.

La somme des variations des N. O. des éléments affectés de leur coefficient stœchiométrique est nulle :

$$\Delta\text{N. O. (Cu)} + 2\Delta\text{N. O. (Na)} = -2 + 2 \times 1 = 0$$

## II) PILE ELECTROCHIMIQUE, POTENTIEL D'ELECTRODE ET FORMULE DE NERNST

### A) Principe d'une pile électrochimique

#### 1) Cellule électrochimique

Dans une réaction d'oxydoréduction, les transferts d'électrons peuvent se réaliser de deux façons :

- Mise en contact direct des réactifs (via une solution en général) ;
- Utilisation d'un dispositif expérimental constituant une **cellule électrochimique** : les 2 couples sont dans des compartiments séparés (deux demi-piles), reliés par une jonction électrolytique (voir ci-dessous). L'échange d'électrons se fait par le biais d'un circuit électrique externe, impliquant la circulation d'un **courant électrique**.

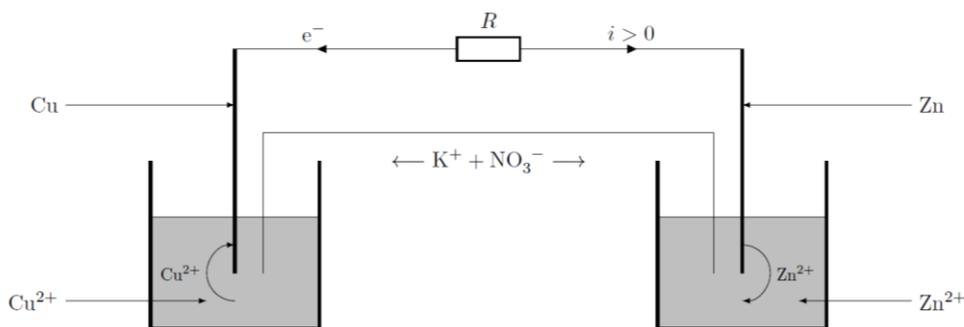
⊕ **Remarque** : La cellule électrochimique permet, contrairement à la réaction par voie chimique, de réaliser la **réaction redox** dans les deux sens.

- Réaction dans le sens spontané : **générateur d'énergie électrique (cellule voltaïque ou pile)**,
- Réaction dans le sens thermodynamiquement défavorisé : fonctionnement en **récepteur (cellule d'électrolyse)**.

#### 2) Introduction à la notion de pile sur l'exemple de la pile Daniell

##### a) Dispositif et observations expérimentales

**Principe de la pile Daniell** : cf. schéma ci-dessous



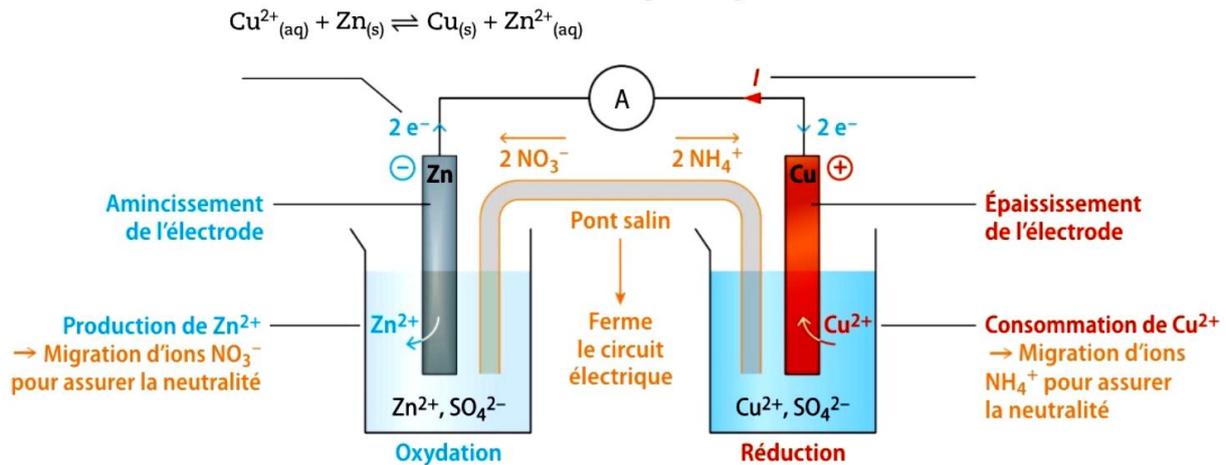
##### ■ Observations expérimentales :

– Mesure avec un voltmètre : il existe une différence de potentiel entre les 2 électrodes de cuivre et de zinc ( $e = 1,1 \text{ V}$  à 298 K pour des solutions à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

– Si on réunit ces 2 électrodes par un conducteur : **circulation d'un courant électrique** pouvant allumer une petite ampoule et allant du cuivre au zinc.

– Pendant que la pile débite un courant, il se produit une **réaction chimique dans chacun des compartiments**. Dans celui de gauche, l'électrode de zinc se dissout : sa masse diminue et la concentration des ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans la solution augmente. Dans celui de droite, la masse de l'électrode de cuivre augmente et la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  diminue.

Bilan chimique du fonctionnement de la pile : identique à celui de la réaction réalisée par voie chimique directe. Les 2 demi-réactions ont lieu séparément, et les électrons sont échangés par l'intermédiaire du circuit extérieur ; ils vont, dans ce circuit, du zinc au cuivre (et donc le courant du cuivre au zinc).



Dans une pile, les électrons quittent le pôle – et arrivent au pôle +

Pôle + : arrivée des électrons ; il y a donc

Cette électrode constitue la **cathode**.

Pôle - : départ des électrons ; il y a donc

Cette électrode constitue **l'anode**.

– L'intensité du courant débité diminue au cours du temps (l'ampoule éclaire de moins en moins).

Lorsque l'intensité du courant ainsi que la différence de potentiel entre les électrodes sont devenues nulles : le système n'évolue plus chimiquement, il est à l'équilibre. La pile est alors dite **usée**.

✦ **Remarque :** La diminution progressive de la différence de potentiel entre les électrodes sera justifiée plus loin, mais cette tendance à l'égalisation des 2 potentiels répond au 2<sup>nd</sup> principe de la thermodynamique, qui tend vers l'homogénéisation des systèmes.

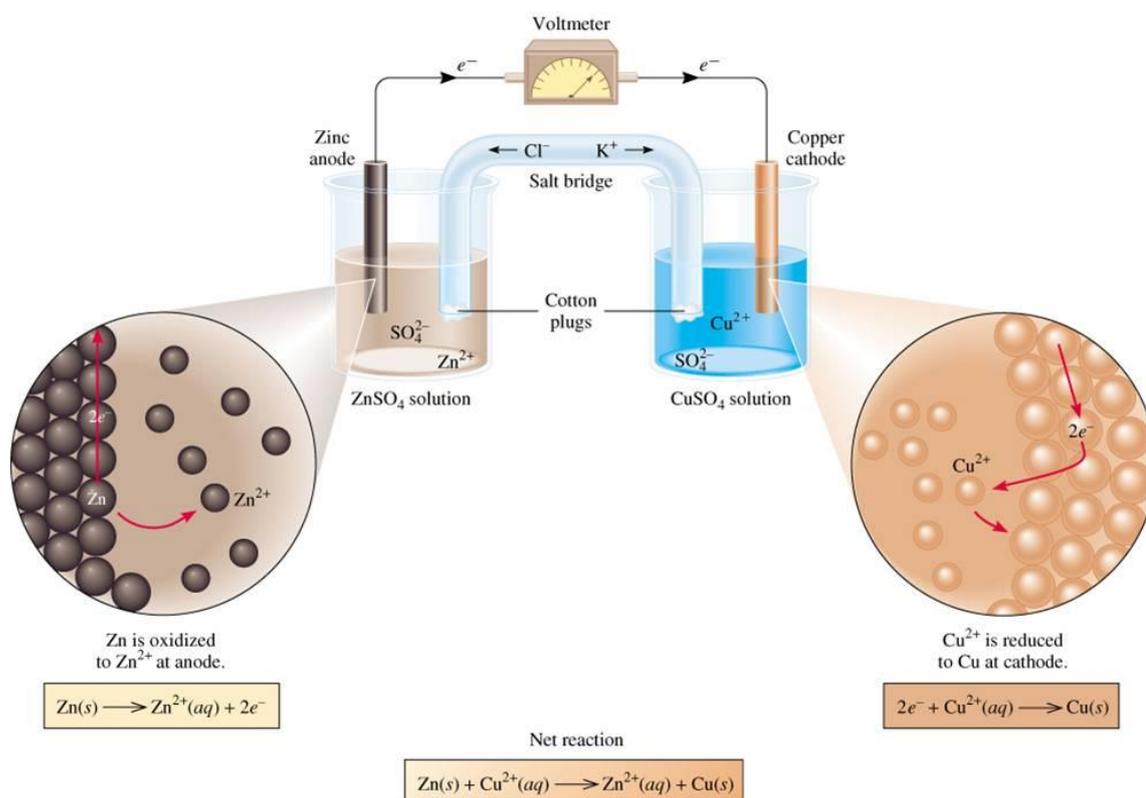
### b) Pont ionique (jonction électrolytique)

Pour qu'il y ait circulation d'un courant électrique à l'extérieur de la pile, il faut un circuit électrique fermé. Pour cela, les 2 solutions doivent être en contact électrique, mais sans pour autant pouvoir se mélanger afin que les électrons circulent par l'extérieur de la pile : c'est là le rôle de la **jonction électrolytique**, où les porteurs de charge sont des ions.

Deux types de **jonction électrolytique** :

- **cloison poreuse** séparant les deux solutions dans un même bac ;
- **pont ionique**
- **Nature du pont ionique** : cas les plus fréquents :
  - une **solution concentrée** d'un sel (ex. : chlorure de potassium  $\text{KCl}$  ou nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), immobilisée par 2 tampons poreux placés aux extrémités du tube en U renversé,
  - un **gel** voire un **simple papier imbibés** d'une solution électrolytique.
- **Fonctionnement du pont ionique** :
 

Pendant que la pile débite du courant, les anions migrent vers le compartiment anodique (dans l'ex. Zn), où ils neutralisent électriquement les charges positives (dans l'ex. des ions  $\text{Zn}^{2+}$ ) qui se forment. Simultanément, les cations migrent vers le compartiment cathodique (dans l'ex. Cu) où leur charge compense la perte en charges + consécutive à la réaction de réduction (dans l'ex. des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ).



### 3) Généralisation : notions de demi-pile et de pile

#### ■ Définitions

- **Demi-pile** : ensemble constitué par : les 2 espèces Ox et Red d'un même couple et un conducteur métallique dans un électrolyte. Chaque demi-pile constitue un compartiment de la pile. Il en existe différents types selon la nature de l'oxydant et du réducteur.
- **Electrode** : conducteur assurant la liaison entre une demi-pile et l'extérieur. (Par extension, dans certains cas, l'électrode désigne l'ensemble de la demi-pile). On utilise le réducteur du couple s'il s'agit d'un métal solide, du platine sinon.
- **Pile** : ensemble constitué par 2 demi-piles reliées par une jonction électrolytique, les demi piles ayant des potentiels redox  $E$  différents.
- **Cathode** : électrode où a lieu la **réduction**. C'est donc au niveau de la cathode que les électrons sont reçus.
- **Anode** : électrode où a lieu l'**oxydation**. C'est donc au niveau de l'anode que les électrons sont libérés.

#### ⊕ Remarques :

- Pour se souvenir des définitions : cathode commence par un c et réduction par un r, soit deux consonnes, tandis qu'anode commence par un a et oxydation par un o, soit deux voyelles.
- Une électrode donnée peut être de nature différente selon le mode de fonctionnement, récepteur ou générateur, de la cellule ou suivant la demi pile à laquelle sa demi-pile est connectée.
- Une électrode peut, en plus de collecter et transférer les électrons, participer elle-même à la réaction d'oxydoréduction (c'est le cas par exemple pour les métaux de la pile Daniell).

#### ■ Intérêts d'une pile :

- **Pile branchée à un voltmètre** : elle ne débite pas, et la mesure de la différence de potentiel donne accès à différentes informations (**potentiométrie, détermination de constantes d'équilibre**) ;
- **Pile reliée à un circuit électrique** : Production d'électricité via une réaction redox thermodynamiquement favorisée ayant lieu de telle sorte que les électrons sont échangés via un circuit électrique extérieur, générant ainsi un courant électrique.

## B) Potentiel d'électrode ou potentiel redox

### 1) Définition et mesure du potentiel d'électrode ou potentiel redox

Il est possible d'accéder expérimentalement à la f.é.m.  $e$  d'une pile, donc à une différence de potentiel électrique entre les deux électrodes constituant la pile, mais pas à une mesure absolue de ces potentiels, qui sont donc, au même titre que les énergies potentielles, définis à une constante près.

Le potentiel  $E$  est fonction du couple ainsi que des conditions expérimentales (concentrations, état physique, pressions, etc.).

- **Fém d'une pile (ddp ou différence de potentiel) :** ; les potentiels sont a priori définis à une constante près
- **Potentiel de référence** (choix arbitraire) : potentiel de l'électrode standard à hydrogène (ESH), correspondant au couple  $H_3O^+/H_2$ , dont on a fixé le potentiel standard  $E^\circ$  à  $E^\circ = 0 V$  quelle que soit la température.

**ESH** (électrode standard à hydrogène) : constituée d'une lame de platine platiné plongeant dans une solution de pH = 0, dans laquelle barbote du dihydrogène gazeux  $H_2(g)$  sous une pression de 1 bar.

- **Potentiel  $E$**  d'une demi-pile ou **potentiel rédox** d'un couple ou **potentiel d'électrode** : f.é.m d'une pile dont l'une des bornes est constituée de l'ESH et l'autre borne de la demi-pile à étudier :  $e = E^+ - E^- = E^+ - E^\circ_{ESH} = E^+$
- **Potentiel standard  $E^\circ$**  d'un couple redox : potentiel  $E$  d'un couple redox dont les constituants de la demi-pile à étudier sont dans leur état dit **état standard**. Il ne dépend que de la température.

### 2) Evolution et équilibre d'un système redox

On réalise une pile à partir de 2 couples  $Ox_1/Red_1$  et  $Ox_2/Red_2$  de potentiels redox  $E_1$  et  $E_2$ .

La fém de la pile peut être définie par  $e = E_2 - E_1$ . Il existe alors différents cas de figure.

- **fém  $e = 0$  :**  $\Rightarrow E_2 = E_1$  ; pas de circulation d'électrons, donc **pas de réaction redox** : absence de toute réaction chimique. Réciproquement, **dans un système à l'équilibre, tous les couples redox présents ont le même potentiel.**
- **fém  $e > 0$  :**  $\Rightarrow E_2 > E_1$  : quand on ferme le circuit électrique, il y a transfert d'électrons vers la borne
- **fém  $e < 0$  :**  $\Rightarrow E_2 < E_1$  : quand on ferme le circuit électrique, il y a transfert d'électrons vers la borne

**La réaction spontanée** se produisant entre **deux couples redox** est la réaction dans laquelle **l'oxydant le plus fort**, de potentiel redox  $E$  (et pas  $E^\circ$  !!!) **le plus élevé**, réagit avec le **réducteur le plus fort**, de potentiel redox  $E$  **le plus faible**.

#### ⊕ Remarques :

- Cette réaction se poursuit tant que les deux potentiels sont différents, ou tant que l'un des réactifs n'a pas été entièrement consommé.
- La prévision du sens de fonctionnement d'une pile ou de l'avancement d'une réaction peut donc se faire par la comparaison des potentiels  $E$  (et non des potentiels standards  $E^\circ$  !!!)
- Nous verrons que l'exploitation des domaines de prédominance permet également ce type de conclusion.
- L'énergie potentielle électrostatique est  $Ep = qV$  soit pour l'électron  $Ep = -eV \stackrel{E=\text{potentiel redox}}{=} -eE$ . Les électrons se dirigent vers les minima d'énergie potentielle soit vers l'électrode de potentiel le plus élevé.

### 3) Formule de Nernst

**Objectif** : exprimer le potentiel d'un couple rédox compte tenu des conditions expérimentales ( $T, P$ , concentrations).

Considérons un couple Ox/Red de demi-équation redox :  $\alpha \text{Ox} + \gamma \text{H}^+ + n e^- + \dots = \beta \text{Red} + \delta \text{H}_2\text{O} \dots$

Le potentiel  $E$  de ce couple est donné par la **formule de Nernst**, en fonction des activités de l'oxydant et du réducteur.

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha a_{\text{H}^+}^\gamma \dots}{a_{\text{Red}}^\beta a_{\text{H}_2\text{O}}^\delta \dots} \right)$$

$E(\text{Ox/red})$  : potentiel électrique en volts (V)

$T$  : température exprimée en Kelvin ( $T(K) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$ )

$E^\circ$  : potentiel standard du couple à  $T$ ,

$n$  : nombre d'électrons échangés dans la demi-équation redox

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

$\mathcal{F}$  : constante de Faraday avec  $\mathcal{F} = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$ .

Le logarithme décimal est très utilisé en chimie, et de plus on travaille souvent à  $25^\circ\text{C}$ .

$$\frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(X) = \frac{RT \ln(10)}{n\mathcal{F}} \log(X) \approx \frac{0,06}{n} \log(X)$$

#### ■ Forme pratique de la loi de Nernst

##### ⊕ Remarques :

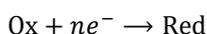
- ATTENTION !!! dans le logarithme, c'est l'activité des réactifs (Oxydants) divisée par l'activité des produits (Réducteurs), contrairement au quotient de réaction.
- Cette relation est valable à tout instant et pas seulement à l'équilibre ; le potentiel varie au cours d'une réaction chimique.
- Lorsque  $\text{H}^+$  intervient, on peut séparer l'influence de  $\text{H}^+$  de celle du couple rédox dans l'expression de  $E$ , en définissant la notion de potentiel standard apparent  $E^\circ_{\text{app}}$  dépendant du pH.
- Les potentiels standard  $E^\circ$  étant tabulés à  $\text{pH} = 0$  (sauf mention expresse du contraire), pour appliquer la relation de Nernst en utilisant le  $E^\circ$  fourni, il faut utiliser la demi-équation du couple Ox/Red en milieu acide (i.e. équilibrée avec des protons  $\text{H}^+$  et non avec des  $\text{HO}^-$ ).

### 4) Domaines de prédominance et/ou d'existence

Il s'agit de définir sur une échelle de potentiel  $E$  les zones de potentiel correspondant à l'oxydant ou au réducteur. Ces 2 zones seront délimitées par une frontière, et correspondront selon les cas à des domaines de prédominance ou d'existence de l'espèce. Leur définition rigoureuse nécessite d'imposer des conventions de frontière, variant selon l'état physique (en solution, solide, gaz) des différentes espèces mises en jeu ; nous nous contenterons d'une approche simplifiée.

#### ■ Exemple 1 :

Considérons une demi-équation électronique d'un couple redox en solution aqueuse, de demi-équation électronique :



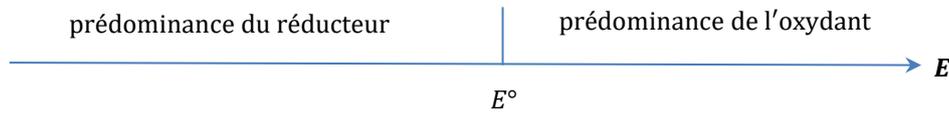
Formule de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right)$$

Comme pour les solutions acido-basiques, on peut définir un diagramme de prédominance du couple redox. La zone de prédominance de l'oxydant correspond alors à la zone telle que  $[\text{Ox}] > [\text{Red}] \Leftrightarrow \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} > 1 \Leftrightarrow \log \left( \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right) > 0 \Leftrightarrow E > E^\circ$

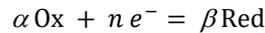
De la même manière  $[\text{Ox}] < [\text{Red}] \Leftrightarrow E < E^\circ$  et  $[\text{Ox}] = [\text{Red}] \Leftrightarrow E = E^\circ$ .

Finalement :



### ■ Exemple 2 :

Considérons une demi-équation électronique d'un couple redox dans un état physique quelconque, de demi-équation électronique :



Formule de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a_{\text{ox}}^\alpha}{a_{\text{red}}^\beta} \right)$$

De même, si  $E > E^\circ$ ,  $a_{\text{ox}}^\alpha > a_{\text{red}}^\beta$ , on peut en première approximation considérer qu'on est dans le domaine de prédominance de l'oxydant, avec toutefois des frontières qui en réalité peuvent dépendre du choix arbitraire d'une concentration ou d'une pression dites de tracé choisies arbitrairement et permettant de définir la frontière entre les zones de l'oxydant et du réducteur. Enfin, en cas d'espèce solide, il s'agira d'un domaine non plus de prédominance mais d'existence ou non du solide (voir annexe).

**Résultat général :** L'espèce de N.O. le plus élevé (l'oxydant) prédomine dans la zone de potentiel  $E$  élevé, celle de N.O. le plus faible (le réducteur) dans la zone de potentiel  $E$  faible. Les notions de potentiel faible ou élevé sont définies par rapport au potentiel standard  $E^\circ$ .

## III) ETUDE QUANTITATIVE DES REACTIONS REDOX

### A) Constante d'équilibre et potentiel redox standard

#### 1) Expression de la constante d'équilibre

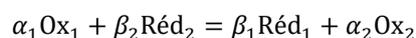
##### ■ Méthode d'obtention de la constante d'équilibre $K^\circ$ associée à une équation d'oxydo-réduction

- Exprimer les potentiels redox des deux couples mis en jeu à l'aide de la relation de Nernst
- Exploiter l'unicité du potentiel à l'équilibre pour exprimer  $K^\circ$  en fonction des potentiels standards  $E^\circ$  des deux couples

##### ■ Expression générale de $K^\circ$

Considérons la réaction d'un oxydant  $\text{Ox}_1$  appartenant au couple  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  avec un réducteur  $\text{Red}_2$  appartenant au couple  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$ , de potentiels redox standard respectifs  $E^\circ_1 = E^\circ_{\text{ox}}$  et  $E^\circ_2 = E^\circ_{\text{red}}$ .

La réaction d'oxydoréduction est d'équation-bilan :



La constante d'équilibre d'un équilibre redox s'obtient en exploitant l'égalité des potentiels électriques à l'équilibre.

On obtient alors le lien suivant avec les potentiels standards :

$$K^\circ = 10^{n \frac{(E^\circ_{\text{ox}} - E^\circ_{\text{red}})}{0,06}}$$

##### ■ Conséquence

Pour qu'une réaction redox ait lieu dans le sens direct ( $K^\circ > 1$ ), il est nécessaire que le potentiel standard de l'oxydant  $E^\circ_{\text{ox}}$  soit supérieur à celui du réducteur  $E^\circ_{\text{red}}$ .

A l'inverse, pour qu'une réaction redox ait lieu dans le sens indirect ( $K^\circ < 1$ ), il est nécessaire que le potentiel standard de l'oxydant  $E^\circ_{\text{ox}}$  soit inférieur à celui du réducteur  $E^\circ_{\text{red}}$ .

Un oxydant est d'autant meilleur que son potentiel standard  $E^\circ_{ox}$  est élevé, et un réducteur d'autant plus fort que son potentiel standard  $E^\circ_{red}$  est faible.

On peut retenir, avec  $n$  nombre d'électrons échangés dans la réaction redox :

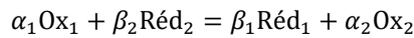
$$K^\circ = 10^{\pm n \frac{|E^\circ_{ox} - E^\circ_{red}|}{0,06}} = 10^{\pm n \frac{|\Delta E^\circ|}{0,06}}$$

Si  $E^\circ_{ox} > E^\circ_{red}$  :  $K^\circ = 10^{+ n \frac{|\Delta E^\circ|}{0,06}}$

Si  $E^\circ_{ox} < E^\circ_{red}$  :  $K^\circ = 10^{- n \frac{|\Delta E^\circ|}{0,06}}$

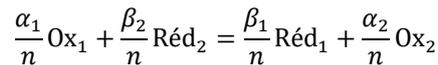
## 2) Critère de quantitativité

Considérons deux couples  $Ox_1/Red_1$  et  $Ox_2/Red_2$  de potentiels redox standard  $E^\circ_1$  et  $E^\circ_2$ . La réaction d'oxydoréduction entre l'oxydant 1  $Ox_1$  et le réducteur 2  $Red_2$  est d'équation-bilan :



de constante d'équilibre  $K^\circ = 10^{\frac{n(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0,06}} = 10^{\frac{n(E^\circ_{ox} - E^\circ_{red})}{0,06}}$  pour  $n$  électrons échangés.

On se ramène à un unique électron échangé, avec la constante  $K^\circ_{1e^-} = 10^{\frac{E^\circ_1 - E^\circ_2}{0,06}} = 10^{\frac{E^\circ_{ox} - E^\circ_{red}}{0,06}}$  associée:



**Réaction quantitative** : si  $K^\circ_{1e^-} = 10^{\frac{E^\circ_{ox} - E^\circ_{red}}{0,06}} > 10^3$  (ou  $10^4$ ), ce qui correspond à une différence de potentiels standard de l'ordre de  $E^\circ_{ox} - E^\circ_{red} > 0,18$  V (ou 0,24 V).

**Réaction très peu avancée** : si  $K^\circ_{1e^-} = 10^{\frac{E^\circ_{ox} - E^\circ_{red}}{0,06}} < 10^{-3}$  (ou  $10^{-4}$ ), ce qui correspond à une différence de potentiels standard de l'ordre de  $E^\circ_{ox} - E^\circ_{red} < -0,18$  V (ou  $-0,24$  V).

Dans tous les autres cas, soit si  $|\Delta E^\circ| < 0,18$  V, la réaction n'est ni quantitative ni très peu avancée.

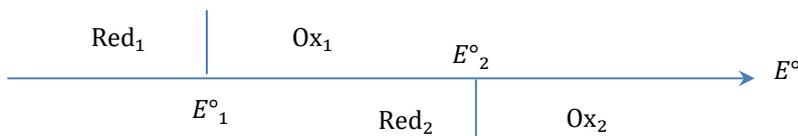
Une faible différence de potentiels standard entre les couples mis en jeu suffit à ce que la réaction soit quantitative (dans un sens) et très peu avancée dans l'autre.

## 3) Evolution spontanée d'un système et domaines de prédominance

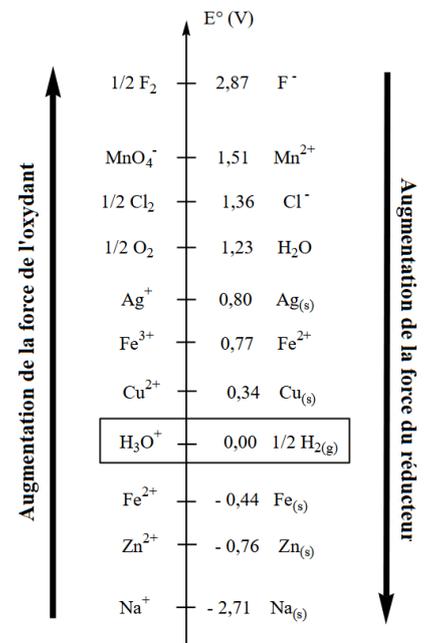
Considérons deux couples redox  $Ox_1/Red_1$  et  $Ox_2/Red_2$  de potentiels redox standard  $E^\circ_1$  et  $E^\circ_2$  tels que  $E^\circ_1 < E^\circ_2$ .

Le meilleur oxydant est donc  $Ox_2$ , de potentiel standard le plus élevé, et le meilleur réducteur  $Red_1$ , de potentiel standard le plus faible.

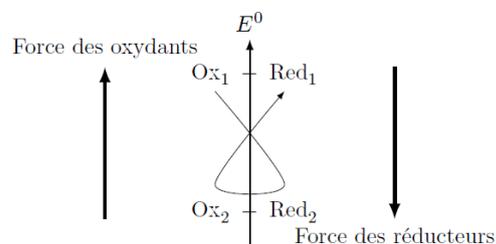
D'après le résultat précédent, la réaction entre  $Ox_2$  et  $Red_1$  est quasi-quantitative (meilleur oxydant sur meilleur réducteur) tandis que la réaction entre  $Ox_1$  et  $Red_2$  est très peu avancée.



Un mélange d'un oxydant et d'un réducteur est stable si ces deux espèces ont un domaine de prédominance commun ; la réaction redox entre eux sera alors peu avancée (ou défavorisée). Si ces deux espèces ont des domaines de prédominance disjoints, la réaction redox entre eux sera alors quasi-quantitative (ou favorisée).



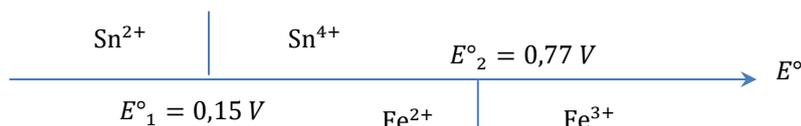
**Attention !** Il faut prendre avec précaution le terme « favorisée » : la condition  $K^\circ \gg 1$  est insuffisante, on a notamment vu que le critère rigoureux, correspondant à un  $e > 0$ , nécessitait une comparaison des potentiels  $E$  et non des potentiels standard  $E^\circ$  (influence de la composition du système). De plus, tout comme pour les réactions acido-basiques, mais de manière beaucoup plus fréquente pour les réactions redox, il peut exister des blocages cinétiques conséquents.



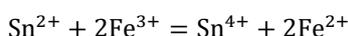
⊕ **Exemple :**

Considérons les couples rédox  $E_1^\circ (Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,15 V$ ,  $E_2^\circ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 V$ .

Les diagrammes de prédominance de ces deux couples sont représentés ci-dessous :



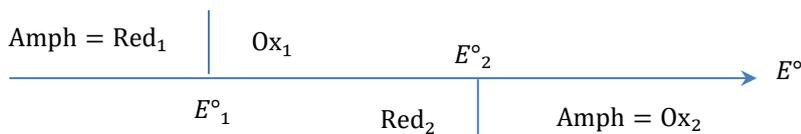
Les ions  $Sn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  ont des domaines de prédominance disjoints, ils ne peuvent coexister au même potentiel. Ainsi, un mélange de ces ions sera instable et réagira selon la réaction avancée dans le sens direct suivante :



Le calcul de cette constante de réaction donne bien  $K^\circ = 10^{20,7} \gg 1$

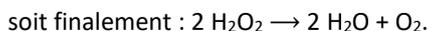
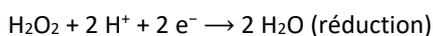
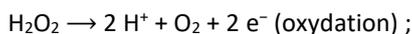
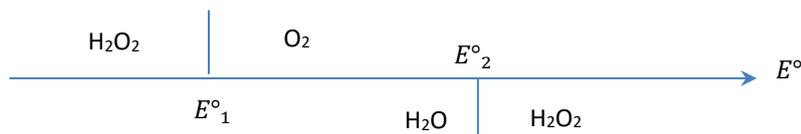
■ **Réactions de dismutation**

Considérons un amphotère redox appartenant à deux couples redox. Si ses domaines de prédominance sont disjoints, il n'est pas stable et réagira avec lui-même selon une réaction quantitative : réaction de dismutation.



⊕ **Exemple :** Eau oxygénée  $H_2O_2$  (ou peroxyde d'hydrogène)

Couples de l'eau oxygénée :  $H_2O_2 / O_2 : E_1^\circ = 0,68 V$  ;  $H_2O / H_2O_2 : E_2^\circ = 1,78 V$  ;



L'eau oxygénée se dismute selon une réaction à la cinétique lente : elle n'est pas stable et ne peut être conservée longtemps.

## B) Etude d'une pile en fonctionnement

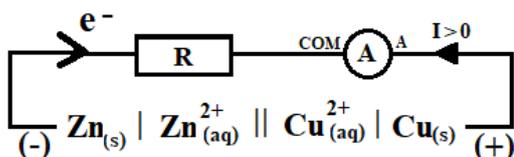
Rigoureusement, le terme de **pile** désigne tout convertisseur d'énergie chimique en énergie électrique non **rechargeable** (le terme de « pile » rechargeable est donc un abus de langage).

On réserve le terme d'**accumulateur** pour désigner un convertisseur d'énergie chimique en énergie électrique (générateur) **rechargeable**.



## ■ Polarité de la pile

L'électrode dont le potentiel est le plus élevé (respectivement le plus faible) constitue le pôle positif (respectivement le pôle négatif) de la pile. Cette polarité se détermine également expérimentalement.



$I$  circule du « + » vers le « - » à l'extérieur du générateur

Les électrons  $e^-$  circulent du « - » vers le « + » à l'extérieur du générateur (de la pile) ; l'intensité est donc positive lorsqu'elle est définie du pôle « + » vers le « - »

## ■ Capacité d'une pile

La capacité  $Q$  d'une pile (ou d'un accumulateur) correspond à la charge électrique totale (ou quantité d'électricité) que peut débiter une pile entre son état initial chargé et l'état final usé de la pile.

Soit  $I$  l'intensité débitée et  $\Delta t$  la durée de fonctionnement, on a alors :

$$Q = I\Delta t$$

**Unité S.I.** : le coulomb C :  $1\text{C} = 1\text{A} \times 1\text{s}$ .

**Unité usuelle** : Ampère-Heure A·h, elle est alors définie comme le courant équivalent que peut fournir la pile pendant une décharge complète qui durerait une heure.

$$1\text{Ah} = 1\text{A} \times 1\text{h} = 1\text{A} \times 3\,600\text{s} = 3\,600\text{C}$$

Considérons une pile décrite par une équation rédox faisant intervenir un échange de  $n$  électrons.

On note  $\xi_f$  l'avancement (en mole) final de la réaction chimique. Cette pile peut délivrer le courant électrique  $I$  pendant le temps  $\Delta t$ . La capacité  $Q$  de la pile s'exprime alors :

## IV) TITRAGE REDOX (AVEC REACTION D'OXYDO-REDUCTION)

On peut utiliser une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser un titrage :

– La réaction support du titrage doit être spécifique de l'espèce titrée, rapide et quantitative.

- La quantité inconnue est déterminée à l'équivalence du titrage, qui se produit lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

### A) Suivi potentiométrique

#### 1) Principe général des mesures potentiométriques

- **Potentiométrie** : mesure à l'aide d'un voltmètre de la différence de potentiel  $U$  (ou fém  $e$  de la pile) entre **2 électrodes** : une **électrode de référence** et une **électrode de mesure (ou électrode indicatrice)**.
- **Electrode de référence** : de potentiel **constant** et connu noté  $E_{réf}$  (ESH, électrode au calomel saturé ECS, etc. : voir ci-dessous)
- **Electrode de mesure (ou électrode indicatrice)** : demi-pile à étudier, qui correspondra à une électrode sensible à la concentration de l'espèce chimique dont on souhaite connaître la concentration ou suivre l'évolution.
- fém  $U$  de la pile : si  $E_{réf}$  est prise comme pôle - ( $U$  est algébrique,  
et est positive si la demi-pile de référence constitue *effectivement* le pôle négatif).

## 2) Suivi potentiométrique

La courbe expérimentale  $e = \Delta E = f(V)$  reflète l'évolution du potentiel  $E$  de la solution à une constante près. Dans le cas d'un titrage rédox, l'équivalence est repérée par un saut de tension (croissant ou décroissant selon les cas) correspondant au changement brutal de système chimique à l'équivalence. La pH-métrie étant un cas particulier de potentiométrie, les sauts de potentiel ont l'allure usuelle des sauts de pH.

**Attention !** les coefficients stœchiométriques des réactions redox sont généralement différents de 1, les relations à l'équivalence sont donc souvent plus complexes que pour les titrages acido-basiques.

### ⊕ Exemples

$\text{Fe}^{2+}$ ( $c_0 = 0,109 \text{ mol. L}^{-1}$ , $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ ) titré par $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ( $c = 6.10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ ; $V$ ) Couples : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ( $c_0 = 6.10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ , $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ ) titré par $\text{Fe}^{2+}$ ( $c = 0,132 \text{ mol. L}^{-1}$ ; $V$ ) Couples : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$
Le potentiel $E$ augmente car on verse un oxydant	Le potentiel $E$ diminue car on verse un réducteur
Réaction de dosage : $2\text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	
Relation à l'équivalence :	Relation à l'équivalence :

## 3) Les électrodes

### a) Les trois catégories d'électrodes

#### ■ Electrode de première espèce

L'un des composés du couple redox est sous forme de **métal ou de gaz**.

Cette dénomination regroupe 2 types d'électrodes :

- Electrode constituée par un métal plongeant dans une solution contenant un de ses cations, formant la demi-pile  $\text{M}^{\text{n+}}/\text{M}$

*Ex : lame de cuivre dans une solution contenant  $\text{Cu}^{2+}$ , lame d'argent  $\text{Ag}$  dans une solution d'ions  $\text{Ag}^+$ , etc.*

- Electrode constituée d'une lame de platine platiné plongeant dans une solution contenant soit la forme oxydée soit la forme réduite du couple, l'autre forme étant un gaz barbotant dans la solution (*Ex : ESH*).

#### ■ Electrode de seconde espèce.

**Métal** en contact avec un **composé ionique peu soluble** contenant l'un de ses ions, et ce par l'intermédiaire d'une solution.

*Ex : Electrode d'argent plongeant dans une solution contenant un précipité de chlorure d'argent :  $\text{AgCl}_{(s)}$*

#### ■ Electrode de troisième espèce.

**Oxydant et réducteur sont en solution.**

Electrode constituée d'un métal inerte, généralement le platine, plongeant dans une solution contenant l'oxydant et le réducteur du couple. Le potentiel de l'électrode dépend alors des concentrations des 2 composantes du couple redox mais aussi de la nature du métal de l'électrode.

Ex: Platine dans une solution  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , ou  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ , etc.

## b) Principales électrodes de référence

### ■ L'Electrode à hydrogène :

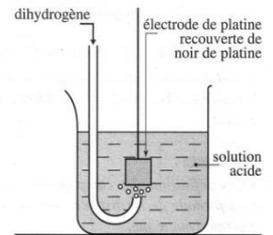
Electrode constituée d'un fil de platine platiné plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique, un courant permanent de dihydrogène étant établi au contact du métal.

Couple mis en jeu :  $\text{H}^+/\text{H}_2$  de demi-équation rédox :  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

Potentiel redox du couple :  $E \approx \underbrace{E^o}_{=0} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} \approx -0,06\text{pH} - 0,03 \log p_{\text{H}_2}$  ( $[\text{H}^+]$  en  $\text{mol.L}^{-1}$  et  $p_{\text{H}_2}$  en bar)

**Electrode standard à hydrogène (ESH)** :  $p_{\text{H}_2} = 1$  bar et  $\text{pH} = 0$  (conditions standard), soit  $E_{\text{réf}} = 0$  puisqu'on a posé  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ .

Electrode très difficile à réaliser : on emploie en pratique d'autres électrodes dites **de référence**, de potentiel connu et constant par rapport à l'ESH.



### ■ Electrodes de référence usuelles : généralement des électrodes de 2<sup>ème</sup> espèce

✗ **Electrode de référence la plus utilisée** : électrode au calomel saturé ou ECS ;

✗ **Autres électrodes de référence usuelles** : électrode au chlorure d'argent, électrode au sulfate mercurieux.

⊕ **Remarque** : si les ions de la solution à étudier peuvent réagir avec ceux de l'électrolyte, il faut **protéger l'électrode** en la plongeant dans un « doigt » contenant une solution ionique assurant la jonction entre électrolyte et solution, sans réagir avec aucun d'eux.

## c) Principales électrodes de mesure

Elles dépendent des couples mis en jeu dans les mesures effectuées.

### ■ Cas particulier de la pH-métrie : l'électrode de verre

Le pHmètre d'usage courant est une pile constituée de deux électrodes qui plongent dans la solution dont on veut mesurer le pH (elles sont parfois combinées, voir annexe) :

- une **électrode de référence** (au calomel saturé ou une électrode d'argent) (borne moins)
- une **électrode de mesure** (borne plus) : **l'électrode de verre** (voir annexe).

## B) Suivi colorimétrique

### 1) Cas où l'un des réactifs (espèce titrée ou titrante) est coloré

⊕ **Exemple 1** : titrage du diiode par le thiosulfate :  $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

L'équivalence est repérée par la disparition de la couleur brune due au diiode  $\text{I}_2$

⊕ **Exemple 2** : titrage des ions nitrite par le permanganate :  $5\text{NO}_2^- + 2 \text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 2 \text{Mn}^{2+} + 5\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$

L'équivalence est repérée par la persistance de la couleur violette due au permanganate  $\text{MnO}_4^-$

⊕ **Remarque** : Le permanganate étant de plus un très bon oxydant, il est très utilisé comme agent titrant des titrages redox. On parle alors de manganimétrie.

### 2) Utilisation d'un indicateur coloré redox

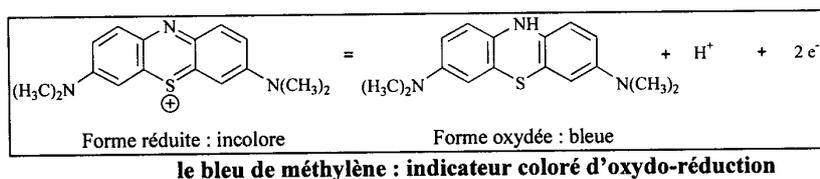
Les indicateurs colorés d'oxydoréduction sont constitués de couples *Ox/Red* tels que les formes *Ox* et *Red* n'ont pas la même couleur. Ainsi, en fonction du potentiel de la solution, la couleur de l'indicateur coloré varie.

Un indicateur rédox est caractérisé par son potentiel standard  $E^\circ$ . En première approximation, un tel indicateur, ajouté à une solution colore celle-ci différemment si le potentiel de la solution est au-dessous ou au-dessus du potentiel standard  $E^\circ$  de l'indicateur.

Selon le même raisonnement que pour les dosages acido-basiques, un indicateur coloré rédox permet de mettre en évidence l'équivalence d'un titrage rédox si le potentiel standard  $E^\circ$  de l'indicateur coloré est compris dans le saut de potentiel  $E$  du titrage.

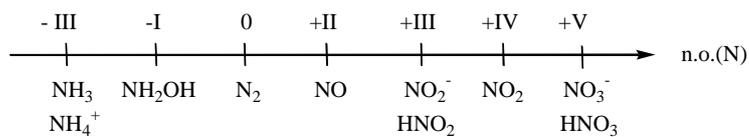
Indicateur	Couleur de l'oxydant	Couleur du réducteur	Potentiel standard $E^\circ$ (V)
Rouge neutre	rouge	incolore	0,24
Bleu de méthylène	bleue	incolore	0,53
Iode - amidon	bleue	incolore	0,65
Diphénylamine	violet	incolore	0,76
Orthophénantroline ferreuse (ferroïne)	bleue	rouge	1,06

#### Quelques indicateurs colorés d'oxydo-réduction

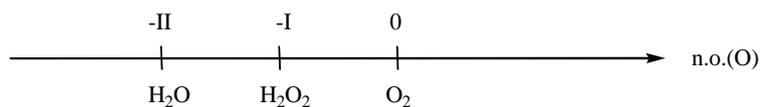


# ANNEXE 1 : ECHELLES DES N.O. POUR QUELQUES ELEMENTS

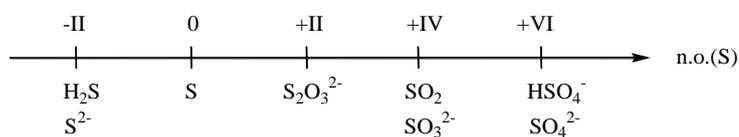
## Elément azote ( $2s^2 2p^3$ )



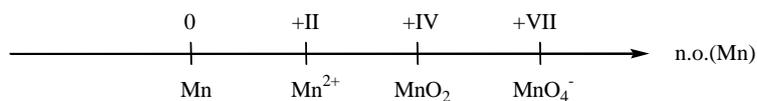
## Elément oxygène ( $2s^2 2p^4$ )



## Elément soufre ( $3s^2 3p^4$ )



## Elément manganèse ( $3d^5 4s^2$ )



## ANNEXE 2 : QUELQUES POTENTIELS STANDARDS

Remarque importante : les potentiels standard  $E^\circ$  sont fournis, sauf mention expresse du contraire par l'énoncé, pour un état standard à  $[H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  (soit  $\text{pH} = 0$ ). Pour exprimer la relation de Nernst relative au couple Ox/Red en utilisant le  $E^\circ$  fourni, il convient donc d'équilibrer la demi-équation redox correspondante avec des protons  $H^+$  et non avec des  $HO^-$ .

$E^\circ/V$	<i>Oxydant le plus fort</i>	$\rightleftharpoons$	<i>Réducteur le plus faible</i>	$E^\circ/V$
	$F_2 + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$2F^-$	2,87
	$S_2O_8^{2-} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$2SO_4^{2-}$	2,010
	$H_2O_2 + 2e^- + 2H_{aq}^+$	$\rightleftharpoons$	$H_2O$	1,776
	$MnO_4^- + 3e^- + 4H_{aq}^+$	$\rightleftharpoons$	$MnO_2(s) + 2H_2O$	1,679
	$MnO_4^- + 5e^- + 8H_{aq}^+$	$\rightleftharpoons$	$Mn^{2+} + 4H_2O$	1,507
	$BrO_3^- + 5e^- + 6H_{aq}^+$	$\rightleftharpoons$	$\frac{1}{2}Br_2(g) + 3H_2O$	1,482
	$Cl_2 + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$2Cl^-$	1,358
	$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H_{aq}^+$	$\rightleftharpoons$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,232
	$O_2(g) + 2e^- + 4H_{aq}^+$	$\rightleftharpoons$	$2H_2O(l)$	1,229
	$MnO_2(s) + 2e^- + 4H_{aq}^+$	$\rightleftharpoons$	$Mn^{2+} + 2H_2O$	1,224
	$Br_2(l) + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$2Br^-$	1,087
	$Ag^+ + e^-$	$\rightleftharpoons$	$Ag(s)$	0,799
	$O_2(g) + 2e^- + 2H_{aq}^+$	$\rightleftharpoons$	$H_2O_2$	0,695
	$MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O$	$\rightleftharpoons$	$MnO_2(s) + 4HO^-$	0,595
	$I_2(s) + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$2I^-$	0,535
	$O_2(g) + 4e^- + 2H_2O$	$\rightleftharpoons$	$4HO^-$	0,401
	$Cu^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Cu$	0,342
	$S_4O_6^{2-} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$2S_2O_3^{2-}$	0,08
	$2H_{aq}^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$H_2(g)$	0,000
	$Pb^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Pb(s)$	-0,126
	$Sn^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Sn(s)$	-0,137
	$Ni^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Ni(s)$	-0,257
	$Co^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Co(s)$	-0,28
	$Fe^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Fe(s)$	-0,447
	$Cr^{3+} + 3e^-$	$\rightleftharpoons$	$Cr(s)$	-0,744
	$Zn^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Zn(s)$	-0,762
	$Mn^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Mn(s)$	-1,185
	$Al^{3+} + 3e^-$	$\rightleftharpoons$	$Al(s)$	-1,662
	$Na^+ + e^-$	$\rightleftharpoons$	$Na(s)$	-2,71
	$Ca^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Ca(s)$	-2,868
	$K^+ + e^-$	$\rightleftharpoons$	$K(s)$	-2,931
	$Li^+ + e^-$	$\rightleftharpoons$	$Li(s)$	-3,040
	<i>Oxydant le plus faible</i>		<i>Réducteur le plus fort</i>	

	Reduction Half-Reaction	$E^\circ$ (V)		
Stronger oxidizing agent	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	2.87	Weaker reducing agent	
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	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/>			
Weaker oxidizing agent	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13	Stronger reducing agent	
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-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		

## ANNEXE 3 : DIAGRAMMES DE PREDOMINANCE ET/OU D'EXISTENCE

Il s'agit de définir sur une échelle de potentiel  $E$  la zone de potentiel correspondant à l'oxydant et celle correspondant au réducteur. Ces 2 zones seront délimitées par une frontière, et correspondront selon les cas à des domaines de prédominance ou d'existence de l'espèce ; leur définition nécessitera d'imposer des conventions de frontière. Cette convention de frontière sera différente selon l'état physique (en solution, solide, gaz) des différentes espèces mises en jeu.

**Résultat général** : L'espèce de N.O. le plus élevé (l'oxydant) prédomine dans la zone de potentiel  $E$  élevé, celle de N.O. le plus faible (le réducteur) dans la zone de potentiel  $E$  faible.

### A) Oxydants et réducteurs en solution

#### ■ 1<sup>er</sup> cas : les deux éléments ont la même atomicité

● **Convention de frontière** : Sur le domaine frontière, il y a égalité des concentrations des 2 espèces mises en jeu :  $[Ox] = [Red]$ .

#### ■ 2<sup>ème</sup> cas : Les deux éléments ont des atomicités différentes

● **Convention 1** : On fixe arbitrairement une concentration totale  $c_{tracé}$  en élément étudié, avec équipartition sur le domaine frontière de l'élément chimique sous les 2 N.O. mis en jeu.

● **Convention 2** : Sur le domaine frontière, il y a égalité des concentrations des 2 espèces mises en jeu :  $[Ox] = [Red] = c_{tracé}$ .

**Remarque** : La valeur du potentiel frontière dépend du choix de  $c_{tracé}$  ; cependant, bien souvent, au vu de la sensibilité des appareils de mesure, le choix arbitraire de  $c_{tracé}$  n'a pas de réelle influence.

### B) Une seule espèce en solution

#### ■ 3<sup>ème</sup> cas : Une espèce solide et l'autre en solution

Il n'est alors plus possible de définir de domaine de prédominance ; on définit donc un domaine d'existence du solide ainsi qu'un domaine de non existence.

**Convention de frontière** : limite d'existence du solide, la concentration de tracé  $c_{tracé}$  représentant la concentration maximale de l'espèce en solution seule (concentration en l'absence de solide).

**Remarque** : La valeur du potentiel frontière dépend alors du choix de  $c_{tracé}$  de manière notable.

#### ■ 4<sup>ème</sup> cas : une espèce gazeuse et l'autre en solution

Il est alors nécessaire de fixer arbitrairement une concentration de tracé  $c_{tracé}$  mais aussi une pression de tracé  $P_{tracé}$ .

**Convention de frontière** : espèce en solution à la concentration de tracé  $c_{tracé}$  et espèce gazeuse à la pression de tracé  $P_{tracé}$ .

**Remarque** : La valeur du potentiel frontière dépend alors du choix de  $c_{tracé}$  de manière notable.

## ANNEXE 4 : ELECTRODES USUELLES

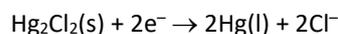
## A) Electrodes de référence

### ■ Electrode au calomel saturée (ECS)

C'est l'électrode de référence la plus utilisée.

Elle est constituée d'un fil de platine plongeant dans du mercure métallique liquide, en présence de calomel solide  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$  (chlorure mercurique = solide blanc) au contact d'une solution saturée de chlorure de potassium KCl.

Couple redox mis en jeu :  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})$ , demi-équation rédox :

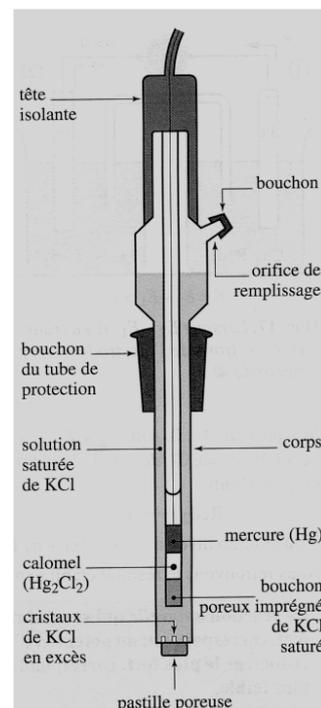


Le calomel et le mercure étant des phases condensées pures, leur activité est égale à 1.

Potentiel de cette électrode :  $E \approx E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \approx E^\circ - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$  ( $[\text{Cl}^-]$  en  $\text{mol.L}^{-1}$ )

Cas d'une solution utilisée saturée en chlorure de potassium :  $[\text{Cl}^-]$  donc  $E$  sont constants, d'où l'utilisation de cette électrode comme **électrode de référence** secondaire.

A 25°C,  $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0,244$  V si  $[\text{Cl}^-]$  est fixée par une solution saturée de KCl.



### ■ Electrode au chlorure d'argent

Couple redox mis en jeu :  $\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$ , de demi-équation rédox :  $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$

Le chlorure d'argent et l'argent étant des phases condensées pures, leur activité est égale à 1.

Potentiel de cette électrode :  $E \approx E^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]} \approx E^\circ - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$  ( $[\text{Cl}^-]$  en  $\text{mol.L}^{-1}$ )

Si la solution utilisée est saturée en chlorure de potassium, la concentration en ions  $\text{Cl}^-$  est fixée par le produit de solubilité de KCl, et  $E(\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s}))_{\text{saturée}} = 197$  mV à 25 °C.

### ■ Electrode au sulfate mercurique

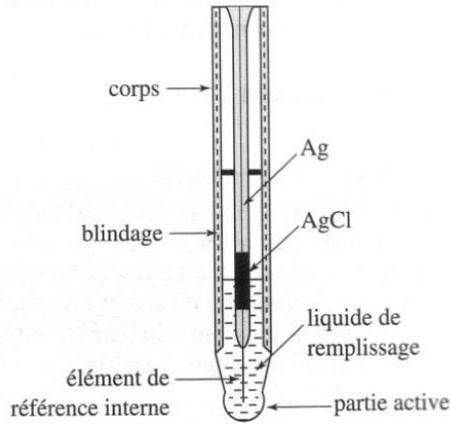
Couple redox mis en jeu :  $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})$ , de demi-équation rédox :  $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-}$

Le sulfate mercurique et le mercure étant des phases condensées pures, leur activité est égale à 1.

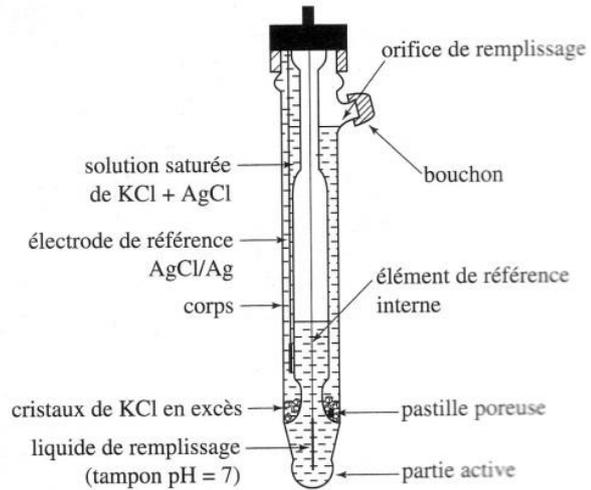
Potentiel de cette électrode :  $E \approx E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]} \approx E^\circ - 0,03 \log [\text{SO}_4^{2-}]$  (en exprimant  $[\text{SO}_4^{2-}]$  en  $\text{mol.L}^{-1}$ )

Pour une solution saturée en sulfate de potassium, la concentration en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  est fixée par le produit de solubilité de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , et  $E(\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})/\text{Hg}(\text{l}))_{\text{saturée}} = 658$  mV à 25 °C.

## B) Mesures de pH : Electrode de verre



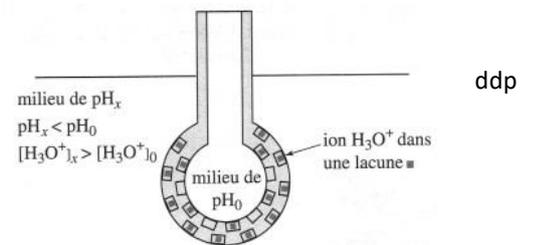
**Électrode de verre**



**Électrode combinée**

Au niveau de la partie active (boule de verre), il y a un échange minime par diffusion des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  de l'électrode de verre et ceux de la solution étudiée. Cet échange très faible ne modifie pas les concentrations mais fait apparaître une fonction de la différence de pH entre les deux solutions acides.

Cette ddp se répercute sur la fém de la pile et permet la mesure des pH.



# ANNEXE 5 : QUELQUES EXEMPLES DE PILES ET ACCUMULATEURS

## → Les piles polarisables

La première pile électrique fut mise au point par Volta en 1800 qui réalisa un empilement de disques de cuivre et de zinc séparés par des feutres imbibés de solution aqueuse de chlorure de sodium. Vinrent ensuite, suivant le même principe, les piles voltaïques (à deux métaux). Ces piles polarisables présentent l'inconvénient de voir apparaître un dégagement de dihydrogène gazeux  $H_2$  au niveau de la cathode par réduction des ions  $H^+$  de l'électrolyte, bloquant progressivement le passage du courant (d'où le qualificatif de polarisable).

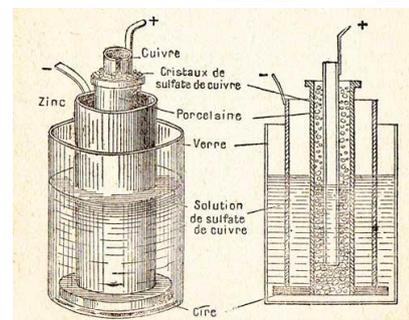


Le comte **Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta**, né à Côme le 18 février 1745 et mort dans cette même ville le 5 mars 1827, est un physicien lombard. Il est connu pour ses travaux sur l'électricité et pour l'invention de la première pile électrique, appelée pile voltaïque



## → Les piles impolarisables

La pile Daniell, inventée en 1836 par **John Frederic Daniell** (12 mars 1790-13 mars 1845, chimiste et physicien britannique), est une des premières piles impolarisables (du  $H_2$  se dégage mais s'évacue facilement). Elle possède une durée de vie relativement limitée et présente l'inconvénient de contenir des liquides.



## → Les piles à dépolarisant (cf. TD)

La pile Leclanché (1867) est la première pile à dépolarisant solide ( $MnO_2$ ) dont la fonction est d'éliminer les produits formés à la cathode qui pourraient bloquer le fonctionnement ultérieur de la pile. Les piles salines ou alcalines appartiennent à cette famille.



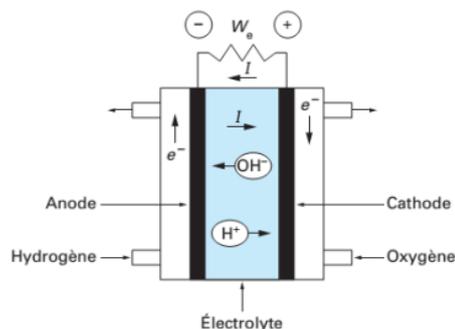
## → Les piles au lithium

Les piles au lithium apparaissent dans les années 1970. On remplace le zinc par un métal plus réducteur ; le lithium. On obtient ainsi des fém plus importantes et des piles de moindre encombrement. Demi équations  $Li(s) = Li^+(aq) + e^-$  et  $MnO_2(s) + H^+(aq) + e^- = MnO(OH)(s)$ . Fém  $e = 3$  V, énergie massique de 135 à 330 Wh/kg, énergie volumique de 305 à 710 Wh/dm<sup>3</sup>.



## → Les piles à combustibles

Pile à hydrogène ou au méthanol (cf. manipulation et TD) qui sont les combustibles, le dioxygène étant le comburant.



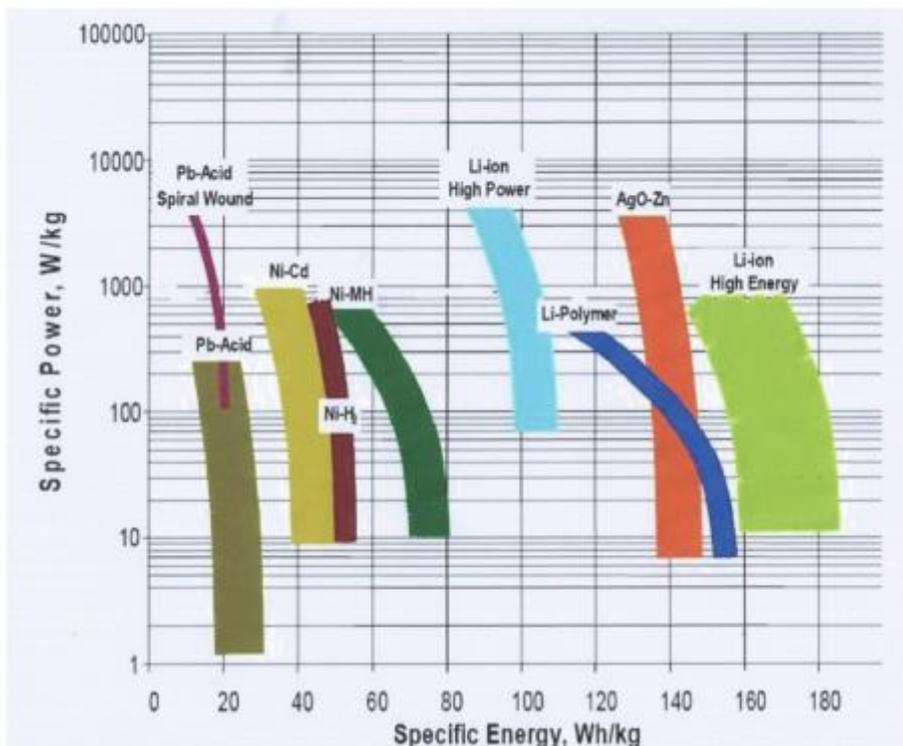
## 4) Les accumulateurs (dispositif rechargeable)

- Les **accumulateurs au plomb** : batterie de voiture.
- Les **accumulateurs au lithium** (Li-ion) qui équipent presque toute l'électronique portable.



actuellement

En plus de leur capacité, les piles et accumulateurs possèdent deux caractéristiques essentielles qui vont déterminer leur utilisation ; leur puissance massique et leur énergie volumique.



## ANNEXE 6 : ORIGINE DE LA DIFFERENCE DE POTENTIEL (HORS PROGRAMME) JULIEN

Un métal peut être considéré comme formé d'un réseau d'ions positifs et d'un nuage d'électrons pouvant se déplacer globalement par rapport à ces ions. Si on plonge un métal  $M$  dans un solvant ionisant, comme l'eau, les ions superficiels  $M^{n+}$  tendent à passer dans la phase liquide, en abandonnant dans le métal une charge négative  $-ne$ .

Mais les charges négatives ainsi laissées à la surface du métal maintiennent les ions à courte distance et il se constitue une couche d'ions positifs parallèle à la surface du métal. Les charges  $+$  des ions en solution et les charges  $-$  du métal forment la double couche de Helmholtz.

Le métal se trouve, de ce fait, porté par rapport à la solution à un potentiel plus faible qu'on appelle potentiel d'électrode  $E(M^{n+}/M)$  du couple  $M^{n+}/M$ . En plus de dépendre de la nature du métal, la valeur du potentiel dépend de la concentration des ions  $M^{n+}$  déjà présents dans la solution ; c'est ce que confirme la formule de Nernst. Deux métaux différents prennent donc, par rapport à des solutions de même concentration de leurs ions respectifs, des potentiels différents. Si les deux solutions sont au même potentiel, ce qui est le cas dans une pile, les deux métaux ne le sont donc pas. Il existe entre eux une différence de potentiel, qu'on peut mesurer aux bornes de la pile. En circuit ouvert, la valeur de cette différence est maximale ; c'est la force électromotrice de la pile.

