

CHAPITRE 3 : Réactions d'oxydo-réduction

Contexte :

- Comment fonctionne un éthylotest ? Comment est-il conçu ?
- Comment fonctionne une pile ? Comment est-elle conçue ?

Table des matières

1	Notions essentielles sur les oxydants et les réducteurs	3
1.1	Quelle est la particule échangée dans une réaction d'oxydo-réduction ?	3
1.2	demi-équation redox	3
1.3	Nombre d'oxydation	3
1.3.1	Définitions	4
1.3.2	Comment déterminer un n.o. d'un élément au sein d'un édifice chimique stable ?	4
1.4	Réaction d'oxydo-réduction	6
1.5	Les amphotères	7
1.6	Le solvant	7
1.7	Quelques exemples à connaître	7
2	Les piles électrochimiques	8
2.1	Peut-on utiliser ces transferts d'électrons pour générer un courant dans un circuit électrique ?	8
2.2	La pile Daniell	8
2.3	Potentiel d'électrode	9
2.4	Le potentiel origine : ESH (électrode standard à hydrogène)	9
2.5	La formule de Nernst (admise)	10
2.6	Classification	11
2.7	Capacité d'une pile	11
3	Les différents types d'électrodes	12
3.1	Electrodes de première espèce	12
3.2	Electrodes de seconde espèce	13
3.3	Electrodes de troisième espèce	13
4	Prévision du sens de réaction	13
4.1	Réaction prépondérante	13
4.2	Calcul de la constante d'équilibre	14
4.3	Sens d'une réaction d'oxydo-réduction	15
4.4	Calcul du potentiel standard inconnu : diagramme de Latimer	15
5	Les équilibres d'oxydo-réduction	16
5.1	Les diagrammes de prédominance	16
5.2	Les déplacements d'équilibre	17
5.2.1	Influence du pH	17
5.2.2	Influence de la précipitation	18
6	Titration par réaction redox (Voir TP)	19

♥ Ce qu'il faut connaître :

- Les notions d'oxydant, de réducteur et de nombre d'oxydation (NO)
- La formule de Nernst
- Les électrodes de référence

🔧 Ce qu'il faut savoir faire :

- Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique.
- Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
- Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide à partir des potentiels d'électrode.
- Déterminer la capacité d'une pile.
- Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
- Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standards des couples.

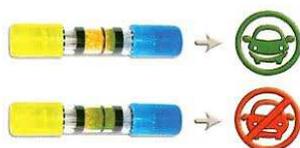


FIGURE 1 – ethylotest



FIGURE 2 – Les piles



FIGURE 3 – Les batteries

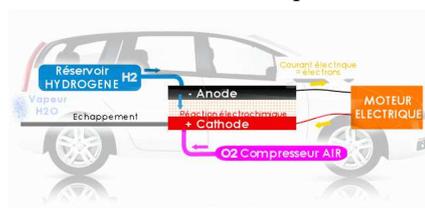
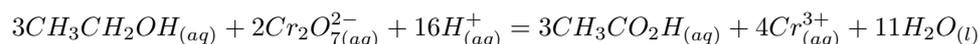


FIGURE 4 – Moteur à hydrogène

Commençons par étudier un éthylotest. L'automobiliste voulant vérifier son taux d'alcoolémie doit souffler dans un sac gonflable avant d'expulser l'air à travers un tube en plastique rempli de cristaux de couleur orange qui virent au vert en présence d'alcool. Si le virage de couleur a lieu au delà du trait limite alors le taux d'alcoolémie dépasse la limite légale.

Quelle est la réaction responsable de ce changement de couleur ?

Les molécules d'éthanol expirées réagissent avec les cristaux de dichromate de potassium $Cr_2O_7^{2-}$ de couleur orange pour donner des ions Cr^{3+} de couleur verte. La réaction équivalente en solution aqueuse s'écrit :



La présence de H_3O^+ et de l'acide éthanoïque CH_3CO_2H pourrait faire penser à une réaction acido-basique. Mais le couple acide/base est $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$ et non CH_3CO_2H/CH_3CH_2OH . Ce n'est donc pas une réaction acido-basique. Nous allons voir qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction.

⚠ Remarque :

| Cette écriture simplifiée ne doit pas faire oublier que les protons H^+ sont solvatés (H_3O^+).

1 Notions essentielles sur les oxydants et les réducteurs

1.1 Quelle est la particule échangée dans une réaction d'oxydo-réduction ?

Capacité exigible : Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.

Définition : Couple oxydant/réducteur, oxydation et réduction

- **Réducteurs** : espèces susceptibles de céder un ou plusieurs électrons : Cl^- , Mn^{2+} , Zn , Fe , Al .
- **Oxydants** : espèces susceptibles de capter un ou plusieurs électrons : O_2 , Cl_2 , MnO_4^- .
- **Oxydation** : perte d'électron(s) par un réducteur. Au cours de cette oxydation, le réducteur se transforme en sa forme conjuguée qui est un oxydant : $\beta Red = \alpha Ox + ne^-$.
- **Réduction** : gain d'électron(s) par un oxydant. Au cours de cette réduction, l'oxydant se transforme en sa forme conjuguée qui est un réducteur : $\alpha Ox + ne^- = \beta Red$.
- On parle alors de **couple oxydant/réducteur** noté Ox/Red. Si une espèce constitue le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre, elle est qualifiée d'**espèce amphotère** ou d'**ampholyte**.

1.2 demi-équation redox

Cherchons à écrire une première demi-équation faisant intervenir les espèces, que nous qualifierons de conjuguées, $Cr_2O_7^{2-}$ et Cr^{3+} .

Méthode 1 : Écrire une demi-équation redox

- Placer le réactif et sa forme conjuguée de chaque côté du signe "=".
- Assurer la conservation de l'élément commun aux deux espèces.
Exemple : ici le chrome, $Cr_2O_7^{2-} = 2Cr^{3+}$.
- Assurer la conservation de l'élément O à l'aide de molécules d'eau H_2O .
Exemple : $Cr_2O_7^{2-} = 2Cr^{3+} + 7H_2O$.
- Assurer la conservation de l'élément H à l'aide de protons H^+ .
Exemple : $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$.
- Assurer la conservation de la charge à l'aide d'électrons e^- .
Exemple : $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$.

l'accepteur d'électrons (l'oxydant) est le $Cr_2O_7^{2-}$ et le réducteur Cr^{3+} .

 **Question 1** : De la même manière, équilibrer la demi-équation redox pour le couple $\overline{CH_3CO_2H}/\overline{CH_3CH_2OH}$.

1.3 Nombre d'oxydation

Un réducteur peut céder plus ou moins d'électrons. Nous allons introduire une notion semi-empirique commode pour le classement des espèces : c'est-à-dire reconnaître les oxydants des réducteurs. Mais cette notion sera particulièrement utile au prochain chapitre sur les diagramme $E - pH$.

1.3.1 Définitions

Définition : nombre d'oxydation

Le **nombre d'oxydation** (noté n.o. et écrit en chiffres romains) quantifie l'état d'oxydation d'un élément (perte ou gain d'électron(s)) par rapport à son état atomique. Ainsi, une **oxydation** (perte d'électron(s)) se traduit par une **augmentation** du n.o. d'un élément tandis qu'une **réduction** (gain d'électron(s)) se traduit par une **diminution** du n.o.. Le nombre d'électrons échangés correspond à la variation de n.o. de l'élément. Les espèces oxydante et réductrice d'un couple présentent donc un élément commun dont le n.o. est plus élevé dans la forme oxydante et moins élevé dans la forme réductrice.

Capacité exigible : Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique.

Remarque :

L'élément peut **perdre** des électrons jusqu'à **vider sa couche de valence**. Ainsi, le nombre d'oxydation maximal (qui sera positif) correspond au nombre d'électrons de valence.

L'élément peut **gagner** des électrons jusqu'à **saturer sa couche de valence**. Ainsi, le nombre d'oxydation minimal (qui sera négatif) correspond, en valeur absolue, au nombre d'électrons nécessaire pour saturer la couche de valence.

Remarque :

On ne rencontre pas toutes les valeurs possibles de l'intervalle [n.o.min ; n.o.max]. Les espèces correspondantes ne sont pas toujours suffisamment stables pour exister.

1.3.2 Comment déterminer un n.o. d'un élément au sein d'un édifice chimique stable ?

Il s'agit de comptabiliser le nombre d'électrons en défaut ou en excès de cet élément par rapport à l'état atomique.

- corps simple : $n.o. = 0$

ex : H_2, O_2, N_2 .

- ion simple : $n.o. = \text{charge de l'ion}$.

ex : $Na^+ n.o. = +I$

ex : $S^{2-} n.o. = -II$

- molécule ou ion complexe :

Les éléments sont engagés dans des liaisons covalentes polarisées (ils gagnent ou perdent des électrons partiellement, Cf cours sur l'architecture de la matière).

Pour les n.o. les liaisons sont considérées comme ioniques (il n'y a pas de justification théorique).

$H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$ est considérée comme $H^+ - Cl^-$

Alors pour Cl , $n.o. = -I$ et pour H , $n.o. = +I$.

Molécules neutres :	$\sum n.o. = 0$
Ions :	$\sum n.o. = \text{charge de l'ion}$

Exemple :

$OH^- O_{\ominus}^{\delta-} - H^{\delta+}$

Alors pour H , $n.o. = +I$ et pour O , $n.o. = -II$.

En pratique : Les molécules sont composées de H , O et d'autres éléments.

H :	$n.o. = +I$
O :	$n.o. = -II$

⚠ Exceptions :

- peroxydes $R - O - O - R'$ pour O , $n.o. = -I$
- les hydrures métalliques $Li^{\delta+} - H^{\delta-}$ pour H , $n.o. = -I$

En résumé :

🔧 Méthode 2 : Déterminer un nombre d'oxydation

- Attribuer $n.o.(O) = -II$ et $n.o.(H) = +I$ (sauf exceptions).
- Écrire et résoudre l'équation :
somme des $n.o.$ des éléments d'un édifice chimique = charge de l'édifice

? **Question 2 :** Quel est le $n.o.$ du chrome dans $Cr_2O_7^{2-}$.

? **Question 3 :** Quel est le $n.o.$ du chlore dans les édifices suivants : $HClO_4$, ClO_4^- et ClO_3^- .

⚠ Remarque :

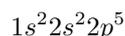
On peut rencontrer des $n.o.$ non entiers. Cela traduit l'existence, au sein de l'édifice, d'un élément à différents états d'oxydation, la moyenne donnant un $n.o.$ fractionnaire.

Par exemple pour l'édifice Fe_3O_4 (magnétite), l'équation au nombre d'oxydation x de l'élément fer est $3x + 4(-II) = 0$ et conduit à $x = +VIII/3$. Sur trois Fe , deux sont au degré d'oxydation $+III$ et un au degré d'oxydation $+II$. On parle d'oxyde à **valence mixte**.

? **Question 4 :** Quel est le $n.o.$ de l'uranium dans les édifices suivants : UO_2 , UO_3 et U_3O_8 .

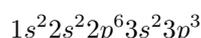
💡 Retour sur les nombres d'oxydation extrêmes et la classification périodique

Parmi les différentes possibilités offertes (oxydation ou réduction de l'atome), certaines sont évidemment privilégiées, et toutes ne sont pas observées, comme ceci est mis en évidence dans l'exemple suivant. Considérons l'atome de fluor F ($Z = 9$), la configuration de l'atome à l'état fondamental s'écrit :



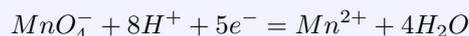
Le fluor n'est rencontré en pratique qu'au nombre d'oxydation 0 (dans le difluor F_2) ou $-I$ (dans les ions fluorure F^-). On ne connaît pas de nombre d'oxydation positif du fluor, même si a priori nous aurions pu envisager le départ des électrons de valence.

Il existe des éléments chimiques pour lesquels les nombres d'oxydation extrêmes sont tous les deux observés : c'est le cas du phosphore P ($Z = 15$)



Les nombres d'oxydation extrêmes du phosphore sont $-III$ et $+V$. On rencontre le phosphore ($-III$) dans PH_3 et le phosphore ($+V$) dans PO_4^{3-} .

? **Question 5 :** Le n.o. peut aussi servir à vérifier une demi-équation redox :



Vérifier qu'il y a bien une différence de 5 entre les n.o. du manganèse.

1.4 Réaction d'oxydo-réduction

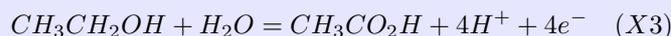
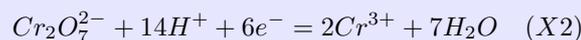
Oxydation et réduction sont simultanées. C'est une réaction d'**oxydo-réduction**.

Il n'y a jamais d'électrons libres en solution. Il y a toujours réaction entre deux couples redox avec échange d'électrons.

Reprenons l'étude de l'éthylotest, afin de retrouver l'équation bilan de la réaction à partir des deux demi-équations.

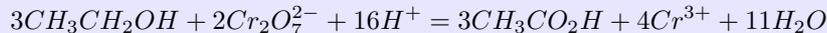
Méthode 3 : Écrire une réaction d'oxydo-réduction

- Écrire les deux demi-équations.
- Trouver le facteur multiplicatif de chaque demi-équation pour que le nombre d'électrons N cédés par le réducteur soit égal au nombre d'électrons captés par l'oxydant.



Dans ce cas $N = 12$.

- Sommer membre à membre les deux demi-équations.



? **Question 6 :** Equilibrer la réaction d'oxydoréduction engageant les couples $NO_3^-/NO_{(g)}$ et $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$ en **milieu acide** témoignant de l'oxydation du cuivre $Cu_{(s)}$ par les ions nitrate.

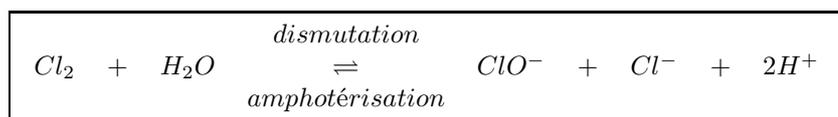
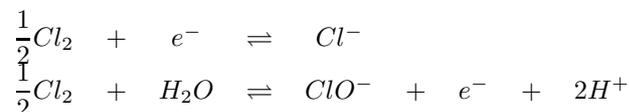
? **Question 7 :** Equilibrer la réaction d'oxydoréduction engageant les couples BrO_3^-/BrO^- et IO_3^-/I_2 en **milieu basique** témoignant de l'oxydation du diiode I_2 par les ions bromate BrO_3^- .

On équilibrera au préalable en milieu acide avant d'ajouter des ions OH^- dans chaque membre de l'équation-bilan.

1.5 Les amphotères

Un amphotère est une substance à la fois oxydante et réductrice.

Fe^{2+} avec Fe^{3+}/Fe^{2+} et Fe^{2+}/Fe
 Cl_2 avec ClO^-/Cl_2 et Cl_2/Cl^-



Remarque :

Cl_2 est plus stable en milieu acide. Quand $[H^+] \nearrow$, l'équilibre se déplace dans le sens de l'amphotérisation.

1.6 Le solvant

H_2O est un solvant amphotère redox

Couple H_2O/H_2 : $H_2O + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + H_2O$

Couple O_2/H_2O : $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$

L'eau nivelle le domaine d'existence des formes redox.

Remarque :

- Na est un puissant réducteur qui n'existe pas dans l'eau. Il se transforme en Na^+
- F_2 est un puissant oxydant qui n'existe pas dans l'eau. Il se transforme en F^-

1.7 Quelques exemples à connaître

Quelques **oxydants** classiques sont fréquemment utilisés :

- ion permanganate MnO_4^- (intervenant dans le couple MnO_4^-/Mn^{2+})
- ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ (couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$)
- peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) H_2O_2 (couple H_2O_2/H_2O)
- dichlore $Cl_{2(g)}$ (couple $Cl_{2(g)}/Cl^-$).
- ion hypochlorite ClO^- (couple ClO^-/Cl^-). L'ion hypochlorite est la base conjuguée de l'acide hypochloreux $HClO$, il est l'un des constituants de l'eau de JAVEL.

Quelques **réducteurs** fréquents :

- sodium métallique $Na(s)$ (couple $Na^+/Na(s)$, il s'agit d'un réducteur puissant)
- magnésium métallique $Mg(s)$ (couple $Mg^{2+}/Mg(s)$, il s'agit d'un réducteur puissant)
- ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ (couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$).

2 Les piles électrochimiques

Quelques observations :

- Si l'on plonge un morceau de cuivre solide $Cu_{(s)}$ dans une solution de sulfate de zinc $SO_4^{2-}, Zn^{2+}_{(aq)}$, rien ne se passe.
- Si l'on plonge un morceau de zinc solide $Zn_{(s)}$ dans une solution de sulfate de cuivre $SO_4^{2-}, Cu^{2+}_{(aq)}$, du cuivre se forme en solution.

Quelques remarques :

- Il doit exister un classement des couples redox
- Il existe un transfert spontané d'électrons entre deux espèces.

2.1 Peut-on utiliser ces transferts d'électrons pour générer un courant dans un circuit électrique ?

Oui, c'est le principe d'une pile électrochimique. L'idée est de faire en sorte que l'échange d'électrons ne se fasse pas directement entre l'oxydant et le réducteur mais par l'intermédiaire d'un circuit électrique. Pour cela on les place dans deux compartiments différents, appelés demipiles, constitués chacun d'une solution électrolytique et d'une électrode métallique.

En reliant les solutions électrolytiques par une jonction (par exemple un pont salin) et les électrodes par un circuit électrique, le courant va pouvoir circuler sous forme d'un courant ionique dans les solutions et d'un courant d'électrons dans le circuit électrique.

On pourra aussi imposer l'autre sens de passage des électrons grâce à une source de tension montée en opposition (**électrolyse**).

2.2 La pile Daniell

Capacité exigible : Décrire le fonctionnement d'un pile à partir d'une mesure de tension à vide à partir des potentiels d'électrode.

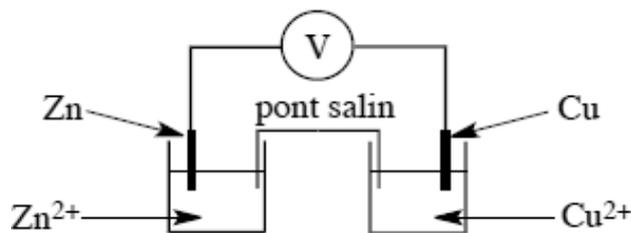
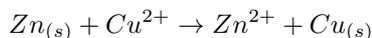


FIGURE 5 – schéma d'un pile Daniell.

Le pont salin est constitué d'un gel (agar-agar) saturé par une solution ionique type nitrate de potassium $K^+NO_3^-$ ou chlorure de potassium K^+Cl^- .

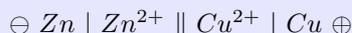
Le réaction de fonctionnement de la pile est :



? **Question 8 :** En précisant les demi-équations redox, donner le sens de déplacement des électrons dans les fils et des ions dans le pont salin.

Définition : anode et cathode d'une pile

- L'électrode où la réaction d'**oxydation** a lieu est appelée **anode**. C'est le pôle "-" de la pile.
- L'électrode où la réaction de **réduction** a lieu est appelée **cathode**. C'est le pôle "+" de la pile.
- Le symbole de la pile est



On mesure une tension $e > 0$ aux bornes de la pile. Maintenant, on monte en opposition un générateur de tension U . Si

- $U < e$. Nous avons toujours un pile. **De l'énergie chimique est transformée en énergie électrique.**
- $U = e$. Plus rien ne se passe.
- $U > e$. Nous avons une électrolyse. **De l'énergie électrique est transformée en énergie chimique.**

 Vidéo
pile
Da-
niell :



Définition : anode et cathode d'un électrolyseur

- L'électrode où la réaction d'**oxydation** a lieu est appelée **anode**. C'est le pôle "+" de l'électrolyseur.
- L'électrode où la réaction de **réduction** a lieu est appelée **cathode**. C'est le pôle "-" de l'électrolyseur.

2.3 Potentiel d'électrode

Méthode 4 : Prévoir le sens d'une réaction d'oxydo-réduction

Une réaction d'oxydo-réduction $Ox_1 + Red_2 \rightarrow Red_1 + Ox_2$ a lieu entre :

- l'oxydant du couple de plus fort potentiel ($E_{ox1/red1}$), qui se trouve réduit ;
- le réducteur du couple de plus faible potentiel ($E_{ox2/red2}$), qui se trouve oxydé.

Le potentiel de la pile est $e = E_{ox1/red1} - E_{ox2/red2}$

Les potentiels $E_{ox1/red1}$, $E_{ox2/red2}$ sont définis à une **constante près** et dépendent de l'**état du couple**.

Pour définir les potentiels des couples de manière absolue, il faut définir un **couple de référence**.

2.4 Le potentiel origine : ESH (électrode standard à hydrogène)

Définition : Électrode standard à hydrogène (ESH)

C'est une demi-pile particulière (appelée un peu abusivement « électrodes »). L'électrode standard à hydrogène (ESH) fait intervenir le couple $H^+/H_{2(g)}$. Elle est constituée d'une électrode en platine plongée dans une solution contenant des ions H^+ , de pH nul ($[H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$), dans laquelle barbote du dihydrogène à la pression partielle $P^\circ = 1 \text{ bar}$. On lui attribue arbitrairement la valeur $E = 0V$ afin qu'elle serve d'origine des potentiels.

Remarque : Électrode au calomel saturée (ECS)

L'ESH étant peu pratique d'emploi, on lui privilégie souvent l'électrode au calomel saturée en KCl , de potentiel connu $E_{ECS} = 0,25 V$ (par rapport à l'ESH) et constant. Elle fait intervenir le couple Hg_2Cl_2/Hg où Hg_2Cl_2 est le précipité de chlorure mercureux appelé calomel.

Définition : Potentiel d'oxydoréduction d'un couple

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple, noté $E_{Ox/Red}$, est la force électromotrice d'une pile comportant d'une part la demi-pile dans laquelle le couple intervient, d'autre part l'électrode standard à hydrogène (ESH) ($e_{pile} = E_{Ox/Red} - E_{H^+/H_2} = E_{Ox/Red}$ car $E_{H^+/H_2} = 0 V$).

2.5 La formule de Nernst (admise)

Définition : Formule de Nernst

Soit un couple Ox/Red pour lequel la demi-équation redox s'écrit $\alpha Ox + ne^- = \beta Red$.

La **formule de Nernst** donne l'expression du potentiel du couple Ox/Red :

$$E_{Ox/Red}(T) \simeq E^\circ_{Ox/Red}(T) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$$

unité de E : le **Volt**.

- $E^\circ_{Ox/Red}(T)$ est le potentiel standard du couple Ox/Red (potentiel du couple quand toutes les activités sont égales à 1,
- a_{Ox} et a_{Red} sont respectivement les activités de l'oxydant et du réducteur,
- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (constante des gaz parfaits),
- $F = N_a e = 96,5.10^3 \text{ C.mol}^{-1}$ (constante de Faraday).

On retiendra :

$$E_{Ox/Red}(298K) = E^\circ_{Ox/Red}(298K) + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$$

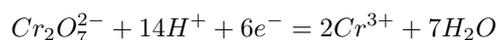
Remarque :

Le coefficient 0,059 (ou 0,06 en fonction de la précision des données de l'énoncé) vient du calcul approché de $\frac{RT}{nF} \ln(10) \simeq \frac{0,059}{n}$, à la température $T = 298 \text{ K}$. Cette formule est valable quelque soit le sens d'écriture de la demi-équation.

 exo1

Remarque :

Si la demi-équation fait intervenir une autre espèce (comme H⁺), il faudra faire apparaître son activité au numérateur si l'espèce est du côté oxydant de l'équation et au dénominateur sinon. Exemple pour le couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ dont la demi-équation redox est :



la formule de Nernst s'écrit :

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}(298K) = E^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}(298K) + \frac{0,059}{6} \log \left(\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \right)$$

Remarque :

Notez l'impérieuse nécessité, pour appliquer une équation de NERNST à partir d'une demi-équation d'oxydoréduction, d'écrire une demi-équation équilibrée avec des ions H⁺ (et jamais OH⁻ même si le milieu est basique). En effet les potentiels standard utilisés en pratique sont des potentiels standard dits « à pH = 0 », c'est-à-dire relatifs à des demi-équations équilibrées avec des ions H⁺.

? **Question 9 :** Ecrire les potentiels de Nernst des couples suivants, en précisant toutes les unités utilisées :

- $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$:

- IO_3^-/I^- :

- $Fe(OH)_{3(s)}/Fe^{2+}$:

- $HClO/Cl_{2(g)}$:

2.6 Classification

Comme les forces des acides (donneurs de H^+) et des bases (accepteurs de H^+) dépendent des valeurs de pK_a des couples acide-base, les forces des réducteurs (donneurs d' e^-) et des oxydants (accepteurs d' e^-) dépendent des valeurs des potentiels standard E° des couples oxydant-réducteur.

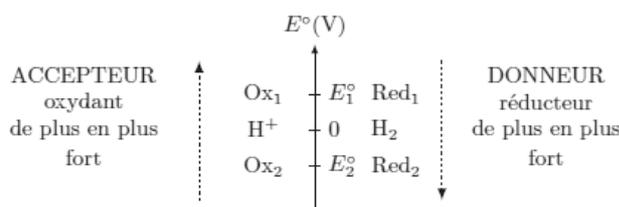


FIGURE 6 – échelle des potentiels.

2.7 Capacité d'une pile

Capacité exigible : Déterminer la capacité d'une pile.

Définition : capacité d'une pile

La capacité d'une pile correspond à la quantité d'électricité (charge en coulomb) qui a circulé dans le circuit extérieur entre le début de fonctionnement de la pile et son équilibre chimique ($e_{pile} = 0$).

Étude de la pile Daniell

Envisageons la pile constituée de l'association de deux demi-piles. La première demi-pile est constituée d'une électrode de cuivre trempant dans une solution de sulfate de cuivre(II) (volume $V = 50 \text{ mL}$, $c_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$). La deuxième demi-pile est constituée d'une électrode de zinc trempant dans une solution de sulfate de zinc(II) ($V = 50 \text{ mL}$, $c_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$), la pile est reliée aux bornes d'une résistance.

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

? **Question 10 :** Ecrire la réaction de fonctionnement de la pile et exprimer le potentiel de la pile e en fonction du quotient réactionnel Q de la pile.

 **exo2**

? **Question 11 :** Calculer la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ de la réaction.

L'équilibre électrique correspond à l'équilibre chimique. Il est atteint quand les potentiels des deux couples sont égaux.

? **Question 12 :** Calculer la capacité de cette pile.

La capacité Q dépend de l'avancement ξ_f de la réaction. On fera donc un tableau d'avancement en quantité de matière.

? **Question 13 :** Cette pile débite un courant d'intensité $I = 0,05 \text{ A}$. Quelle est sa durée de fonctionnement ?

3 Les différents types d'électrodes

3.1 Electrodes de première espèce

Il s'agit de demi-piles constituées par une électrode métallique au contact de l'un de ses ions en solution ou bien d'électrodes à gaz engageant un gaz au contact d'un ion correspondant à une forme oxydée ou réduite du gaz.

Electrodes métalliques

Un métal est au contact de l'un de ses ions en solution. La pile DANIELL fait intervenir deux électrodes de première espèce de type métallique. Pour un métal M trempant dans une solution d'ions M^{n+} , le potentiel d'oxydoréduction prend à 25°C la forme :

$$E = E^\circ_{M^{n+}/M} + \frac{0,06}{n} \log([M^{n+}])$$

Ce type d'électrode est qualifié d'**électrode indicatrice**. En effet le potentiel E est directement relié à la concentration des ions M^{n+} en solution. Une mesure de potentiel permet d'estimer la concentration des ions.

exemple : Electrode d'argent.

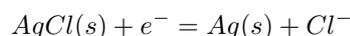
remarque : Il ne faut pas croire que tout métal peut être utilisé directement pour effectuer une mesure de concentration de ses ions. Il y a plusieurs causes de non fonctionnement : oxydation du métal avec création d'une couche isolante, réaction avec le solvant,.....

3.2 Electrodes de seconde espèce

Une électrode de deuxième espèce est une demi-pile faisant intervenir la succession suivante : métal/composé peu soluble (précipité) contenant un cation du métal de l'électrode/solution contenant l'anion du précipité.

Electrodes au chlorure d'argent

Il s'agit d'une électrode de deuxième espèce mettant en jeu de l'argent au contact de chlorure d'argent $AgCl(s)$ (précipité), lui-même au contact d'une solution d'ions chlorure Cl^- (chlorure de potassium par exemple). Le couple oxydant-réducteur en présence est $AgCl(s)/Ag(s)$, la demi-équation traduisant l'échange électronique au niveau de l'argent s'écrit :



et le potentiel pris par l'électrode d'argent s'exprime par :

$$E = E^\circ_{AgCl/Ag} + 0,06 \log \left(\frac{1}{[Cl^-]} \right).$$

La solution saturée contenant les ions chlorure Cl^- est de concentration $[Cl^-]$ voisine de $3,5 \text{ mol.L}^{-1}$ fixe.

En conséquence le potentiel de l'électrode d'argent est fixe par rapport à l'E.S.H. et l'électrode joue le rôle d'**électrode de référence**.

Remarque : Les potentiels des électrodes de références sont

- l'électrode au calomel saturée $E_{ECS} = 0,25 \text{ V}$;
- l'électrode au chlorure d'argent $E_{AgCl/Ag} = 0,207 \text{ V}$;
- l'électrode au sulfate mercurieux $E_{Hg_2SO_4} = 0,65 \text{ V}$.

3.3 Electrodes de troisième espèce

Ces électrodes sont aussi qualifiées d'**électrodes rédox**. Elles sont constituées d'un métal inerte (**platine**) trempant dans une solution contenant simultanément les formes oxydée et réduite d'un couple oxydant-réducteur. Il s'agit par exemple du cas d'une électrode de platine Pt dans une solution contenant les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} .

Le potentiel de l'électrode de platine est imposé par le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} et prend la forme :

$$E = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right).$$

4 Prédiction du sens de réaction

Capacité exigible : Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standards des couples.

4.1 Réaction prépondérante

Un oxydant est d'autant plus fort que le potentiel standard du couple est élevé, tandis qu'un réducteur est d'autant plus fort que le potentiel standard du couple est faible (voire négatif, bien entendu!). Par conséquent **la réaction la plus favorisée thermodynamiquement va faire intervenir l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort**. Deux cas se présentent alors :

Méthode 5 : Prévoir le caractère favorisé ou non d'une réaction

Soient deux couples oxydant/réducteur Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 intervenant dans la réaction :
 $\alpha_1 Ox_1 + \beta_2 Red_2 = \beta_1 Red_1 + \alpha_2 Ox_2$.

- Cas où $E^\circ_{Ox_1/red_1} > E^\circ_{Ox_2/red_2}$:

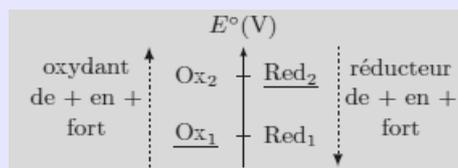
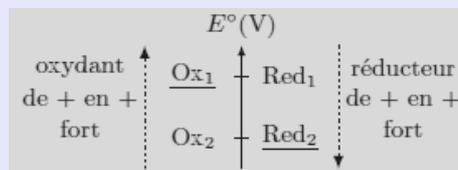
La réaction entre Ox_1 et Red_2 est favorisée thermodynamiquement ($K > 1$).

Elle est d'autant plus favorisée que $E^\circ_{Ox_1/Red_1} - E^\circ_{Ox_2/Red_2}$ est grand.

- Cas où $E^\circ_{Ox_1/Red_1} < E^\circ_{Ox_2/Red_2}$:

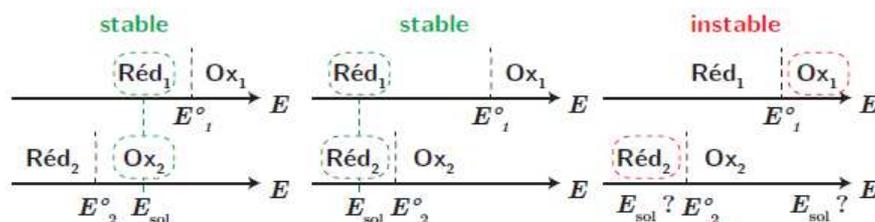
La réaction entre Ox_1 et Red_2 est défavorisée thermodynamiquement ($K < 1$).

Elle est d'autant plus favorisée que $E^\circ_{Ox_2/Red_2} - E^\circ_{Ox_1/Red_1}$ est grand.



Remarque :

Cette règle traduit le fait que les deux éléments sont dans des **domaines de prédominance disjoints** : ils vont donc réagir car ils ne peuvent pas **coexister ensemble au même potentiel** noté ici potentiel de la solution E_{sol} :



Ils vont donc réagir jusqu'à ce que la solution puisse avoir un potentiel en commun. C'est bien ce qu'il se produit pour la pile Daniell.

4.2 Calcul de la constante d'équilibre

Méthode 6 : Déterminer la constante d'équilibre d'une réaction

- Écrire l'égalité des potentiels valable à l'équilibre chimique.
- Regrouper les termes E° et faire apparaître les mêmes facteurs devant le « log ».
- Faire apparaître la constante d'équilibre de la réaction d'oxydo-réduction dans le « log ».
- Déterminer l'expression de la constante d'équilibre.

$$K^\circ(T) = 10^{\frac{n(E^\circ_{ox} - E^\circ_{red})}{0,059}}$$

où n est le nombre de moles d'électrons échangées au niveau de l'équation bilan.

Démonstration 1 : Reprenons l'étude de la réaction de l'éthylotest et déterminons sa constante d'équilibre en exploitant l'égalité des potentiels redox à l'équilibre. Notons $E^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = E^\circ_{ox}$ le potentiel standard du couple contenant le réactif oxydant et $E^\circ_{CH_3CO_2H/CH_3CH_2OH} = E^\circ_{red}$ le potentiel standard du couple contenant le réactif réducteur.



Ainsi la différence de potentiels standard entre les deux couples intervenant dans la réaction renseigne sur la constante d'équilibre et donc sur le caractère favorisé ou non de la réaction.

Remarque :

exo3

Un écart de potentiels standard supérieur à quelques dixièmes de volts suffit pour pouvoir considérer la réaction quantitative :

$$K^\circ(T) = 10^{\frac{n(E^\circ_{ox} - E^\circ_{red})}{0,059}} > 10^4 \iff E^\circ_{ox} - E^\circ_{red} > \frac{4 * 0,059}{n} \simeq \frac{0,2}{n} \text{ (en V)}$$

4.3 Sens d'une réaction d'oxydo-réduction

On peut mettre de manière générale la différence de potentiel entre les deux couples sous la forme

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{K^\circ(T)}{Q} \right)$$

où Q est le quotient de réaction (vérifiez-le!). On peut ainsi prévoir le sens de la réaction :

- Si $\Delta E > 0$, $Q < K^\circ(T)$ et la réaction se produit en sens direct
- Si $\Delta E < 0$, $Q > K^\circ(T)$ et la réaction se produit en sens indirect (ou ne se produit pas si l'on a mis que des réactifs!)
- Si $\Delta E = 0$, $Q = K^\circ(T)$ et la réaction est à l'équilibre.

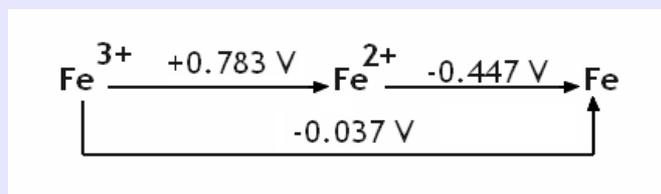
Remarque : Ne pas confondre ces derniers points :

- le signe de ΔE° permet de savoir si la réaction peut se produire de manière quantitative dans le sens écrit pour établir $K^\circ(T)$;
- le signe de ΔE permet ensuite de prévoir le sens effectif de la réaction, qu'elle soit totale ou non.

4.4 Calcul du potentiel standard inconnu : diagramme de Latimer

Définition : diagramme de Latimer

Sur un chemin donné, les $n_i E^\circ_i$ s'ajoutent, avec n_i l'écart de nombre d'oxydation dans le couple redox.



$$\text{ici } E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 2 * E^\circ(Fe^{2+}/Fe_{(s)}) = 3 * E^\circ(Fe^{3+}/Fe_{(s)})$$

? **Question 14 :** Pour retrouver la relation précédente, on part d'un mélange de Fe^{3+} , Fe^{2+} et $Fe_{(s)}$. On peut exprimer le potentiel E de trois manières différentes. Ensuite on procédera à une combinaison linéaire afin d'éliminer les termes en \log

5 Les équilibres d'oxydo-réduction

5.1 Les diagrammes de prédominance

En s'appuyant sur la formule de Nernst, il est possible de construire des diagrammes faisant apparaître des domaines de prédominance ou des domaines d'existence de certaines espèces oxydantes ou réductrices. Pour cela il est nécessaire de définir une concentration dite de travail, notée c_{tra} et définie comme une valeur commune des concentrations des formes oxydante et réductrice du couple considéré : $c_{tra} = [ox] = [red]$.

Couple Fe^{3+}/Fe^{2+} .

? **Question 15 :** Ecrire le potentiel de Nernst relatif au couple. Lorsque $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = c_{tra}$, Donner le potentiel de frontière E_{front} .

? **Question 16 :** Si $E > E_{front}$, préciser l'espèce qui prédomine

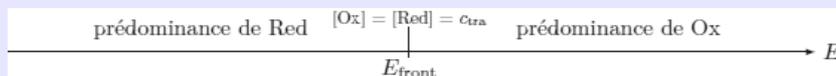
Couple $I_{2(aq)}/I^-$.

? **Question 17 :** Ecrire le potentiel de Nernst relatif au couple. Lorsque $[I_{2(aq)}] = [I^-] = c_{tra}$, Donner le potentiel de frontière E_{front} .

? **Question 18 :** Si $E > E_{front}$, préciser l'espèce qui prédomine

🔪 Définition : Diagramme de prédominance

Un diagramme de prédominance pour un couple $Ox(aq)/Red(aq)$ est l'axe gradué en E , sur lequel on reporte le potentiel E_{front} et le domaine de prédominance de chacune des espèces constitutives du couple et présentes au sein d'une solution à l'équilibre chimique.



Le potentiel à la frontière peut dépendre de la concentration de travail c_{tra} .

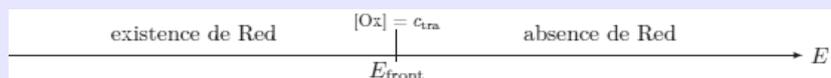
Couple $Fe^{2+}/Fe(s)$

? **Question 19 :** Le potentiel à la frontière est défini lorsque $[Fe^{2+}] = c_{tra}$ avec une trace de solide dans le système. Donner le potentiel de Nernst du couple et le potentiel à la frontière. Cette frontière est utile pour savoir si le solide existe ou non.

? **Question 20 :** Interpréter les zones où $[Fe^{2+}] > c_{tra}$ et $[Fe^{2+}] < c_{tra}$

🔪 Définition : Diagramme d'existence

Un diagramme d'existence pour un couple $Ox(aq)/Red(s)$ est l'axe gradué en E , sur lequel on reporte le potentiel E_{front} et le domaine d'existence du réducteur solide du couple au sein d'une solution à l'équilibre chimique.



La valeur de la frontière E_{front} dépend du potentiel standard $E^\circ(Ox/Red)$ et de la concentration de travail c_{tra} en espèce oxydante.

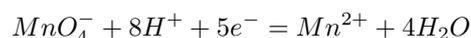
Dans le cas d'un couple $Ox(s)/Red(aq)$, les domaines d'existence et d'absence de l'espèce oxydante sont bien sûr inversés.

5.2 Les déplacements d'équilibre

Il est possible d'exprimer le potentiel standard d'un couple oxydant-réducteur en fonction du potentiel standard du même couple ayant subi des réactions de complexation, de précipitation ou encore des réactions acido-basiques et en fonction des constantes d'équilibre des réactions de complexation, précipitation et acide-base engagées.

5.2.1 Influence du pH

On reprend le couple MnO_4^-/Mn^{2+} .



? **Question 21 :** Exprimer $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ en fonction du pH .

? **Question 22 :** On appelle potentiel standard apparent $E^{\circ'}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \frac{8 * 0,06}{5} pH$. Expliquer pourquoi le pouvoir oxydant de MnO_4^- baisse quand le pH augmente.

5.2.2 Influence de la précipitation

Le pouvoir oxydant diminue si l'oxydant participe à une réaction parallèle. Considérons des ions Ag^+ en milieu chlorure Cl^- . On pourra donc retrouver l'argent au degré d'oxydation $+I$ sous la forme d'ion Ag^+ ou de précipité $AgCl_{(s)}$

? **Question 23 :** Ecrire les deux demi-équations redox Ag^{+I}/Ag^0 .

 **exo4**

? **Question 24 :** Ecrire le potentiel unique du couple Ag^{+I}/Ag^0 de deux manières différentes.

? **Question 25 :** Relier $E^{\circ}(AgCl_{(s)}/Ag_{(s)})$, $E^{\circ}(Ag^+/Ag_{(s)})$ et $K_s(AgCl_{(s)})$. Par des considérations sur les potentiels standards, vérifier que le pouvoir oxydant de Ag^{+I} baisse en milieu chlorure.

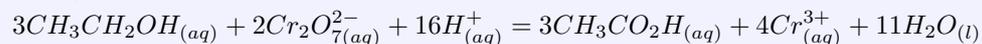
6 Titrage par réaction redox (Voir TP)

Retour au contexte de l'éthylotest

Déterminons la masse de cristaux de dichromate de potassium à prévoir dans le tube de l'éthylotest pour pouvoir doser les 0,50 g d'éthanol par litre de sang au niveau du trait indiquant la limite légale ($c_{max} = 0,50 \text{ g.L}^{-1}$). On précise que le volume du ballon est $v_{ballon} = 1,0 \text{ L}$ et que l'air expiré est 2100 fois moins concentré que le sang.

? **Question 26 :** Vérifier que la réaction de dosage est quantitative en calculant sa constante d'équilibre. $E^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1,33 \text{ V}$ et $E^\circ_{CH_3CO_2H/CH_3CH_2OH} = 0,19 \text{ V}$.

 **exo5**



? **Question 27 :** Calculer la masse de cristaux de dichromate de potassium. $M_{K_2Cr_2O_7} = 294,2 \text{ g.mol}^{-1}$

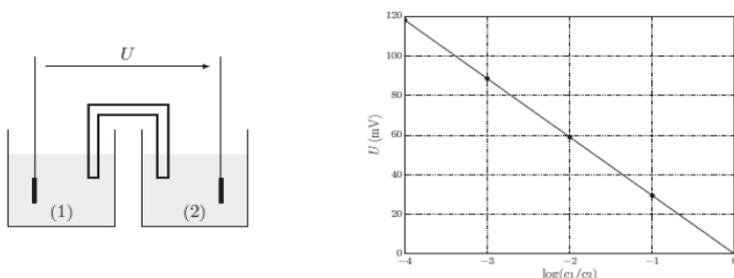
T.D. SA3 - CHIMIE DES SOLUTIONS - EQUILIBRES REDOX.

Exo I : Savoir calculer un potentiel redox (12).

L'ion mercureux (Hg au degré d'oxydation +I) peut a priori se présenter sous deux formes différentes : Hg^+ (monomère) ou Hg_2^{2+} (dimère). Cet ion est obtenu en dissolvant dans l'eau du nitrate mercureux de formule Hg_n^{n+} , $(NO_3^-)_n$, avec $n = 1$ ou $n = 2$.

Afin de connaître la valeur de n , on réalise une pile constituée de deux béchers reliés par un pont salin. Dans chacun, l'électrode est un fil d'or dont l'extrémité est recouverte d'un dépôt de mercure (Hg) amalgamé avec l'or. Le bécher (2) contient une solution de nitrate mercureux de concentration massique c_m (masse de sel dissous par litre). Dans le bécher (1), on place successivement des solutions de nitrate mercureux de concentrations massiques c_m , $10^{-1}c_m$, $10^{-2}c_m$, $10^{-3}c_m$ et $10^{-4}c_m$.

La différence de potentiel U (en circuit ouvert) est mesurée avec un potentiomètre (voltmètre de très haute résistance interne). La figure ci-dessous montre U en fonction du logarithme du rapport des concentrations massiques c_2/c_1 des deux béchers.



- On prépare les solutions de nitrate mercureux avec $c_m = 20 \text{ g.L}^{-1}$. Calculer la concentration en ion mercureux dans le bécher (2), en mol.L^{-1} , dans les deux cas $n = 1$ et $n = 2$.
- Écrire la demi-équation d'oxydo-réduction du couple $Hg(+I)/Hg(0)$, dans les cas $n = 1$ et $n = 2$.
- Exprimer la tension U en fonction de c_2/c_1 , dans les deux cas $n = 1$ et $n = 2$. L'activité du mercure déposé sur le fil d'or est égale à 1.
- Utiliser les résultats expérimentaux pour déduire la valeur de n .

Données : $M_{HgNO_3} = 262,6 \text{ g.mol}^{-1}$.

réponse : $n = 2$

Exo II : Etude d'une pile (13).

On réalise une pile constituée des éléments suivants :

- plaque d'argent pur trempant dans 100 mL d'une solution aqueuse de concentration initiale en ions Ag^+ : $[Ag^+] = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$;
- plaque de zinc pur trempant dans 100 mL d'une solution aqueuse de concentration initiale en ions Zn^{2+} : $[Zn^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;
- pont salin au nitrate de potassium

Le volume des plaques métalliques est $V = 10 \text{ cm}^3$.

1. Sens d'évolution spontané du système

- Déterminer la polarité de la pile et sa fem (en début de fonctionnement).
- Ecrire les réactions aux électrodes, ainsi que le bilan de la réaction de fonctionnement.
- Déterminer la constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement. Que peut on en conclure sur la composition de la pile lorsqu'elle sera utilisée ?
- Donner la représentation schématique de la pile.

2. Pile en fonctionnement

- Faire un schéma de la pile qui débite en indiquant le sens de parcours du courant électrique et celui des électrons

- (b) Lorsque l'on court-circuite la pile, on mesure un courant d'intensité $I = 15 \text{ mA}$. Donner la représentation de Thévenin de la pile. En déduire la valeur de la résistance interne de la pile.

3. Quantité d'électricité disponible

Cette pile alimente un dispositif résistif. Elle débite alors une intensité de 10 mA .

- Ecrire une relation liant la quantité d'électricité ayant circulé à l'avancement ξ de la réaction.
- Calculer la quantité d'électricité Q ayant traversé le circuit au bout de $5,0 \text{ h}$ de fonctionnement.
- Déterminer alors les concentrations des espèces en solution dans chaque compartiment au bout de 5 h .
- Combien de temps la pile pourra-t-elle alimenter le dispositif ?

Données : Masses molaires atomiques : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$

Densités : $d(\text{Zn}) = 7,11$; $d(\text{Ag}) = 10,5$

Valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

potentiels standards : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

réponse :

- $e = 1,55 \text{ V}$ $K^\circ(T) = 10^{52}$
- $R = 103 \Omega$
- $Q = 180 \text{ C}$ et 54 h de fonctionnement

Exo III : Savoir équilibrer une réaction redox et calculer sa constante d'équilibre.

1. Iodométrie : Titration du diiode par le thiosulfate.

Le thiosulfate de sodium $2\text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est le réducteur usuel du diiode. Les couples mis en jeu sont (toutes les espèces sont en solution) :



- Donner les nombres d'oxydation du soufre dans les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Equilibrer la demi-équation redox correspondante.
 - En déduire la réaction de titrage du diiode par le thiosulfate. Calculer sa constante d'équilibre K_2 . Comment visualise-t-on l'équivalence ?
2. Chlorométrie : Titration indirecte par l'acide hypochloreux.

En milieu acide, l'acide hypochloreux HClO oxyde les ions iodure en diiode. Les couples mis en jeu sont :



- Donner les nombres d'oxydation du chlore dans l'acide hypochloreux et les ions chlorure. Equilibrer la demi-équation redox en milieu acide.
- En déduire l'équation de la réaction de titrage des ions iodures par l'acide hypochloreux, et calculer sa constante d'équilibre K_3 .
- En pratique, on titre une eau de javel ($\text{Na}^+, \text{ClO}^-$) de concentration inconnue en la plaçant en milieu acide puis en ajoutant un excès connu d'iodure de potassium de concentration étalon et en titrant le mélange résultant par le thiosulfate. Justifier le protocole.

réponse :

- $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^-$
 - $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ puis $K_2 = 4,6 \cdot 10^{17}$
- $\text{HClO} + 2e^- + \text{H}^+ = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{HClO} + 2\text{I}^- + \text{H}^+ = \text{Cl}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ puis $K_3 = 2,2 \cdot 10^{32}$
 - Titration indirecte par disparition de la couleur brune.

Exo IV : Savoir prévoir un déplacement redox par précipitation, ou par influence du pH.

Données :

Potentiels standard d'oxydo-réduction : $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)} E_1^0 = 0,34 \text{ V}$; $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ E_2^0 = 0,17 \text{ V}$; $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^- E_3^0 = 0,62 \text{ V}$; $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} E^0 = 0,09 \text{ V}$.

Produits de solubilité : $\text{CuI}_{(s)} pKs = 12$; $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} pKs' = 19$; $\frac{1}{2}(\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}) = \text{Cu}^+ + \text{OH}^- pKs'' = 14$.

- Dismutation des ions cuivreux.
 - Calculer le potentiel standard E_4^0 du couple $Cu^+/Cu_{(s)}$.
 - Les ions cuivreux(I) peuvent-ils exister dans l'eau pure? Calculer la constante d'équilibre de la réaction de dismutation.
- Stabilité des ions cuivreux(I) en milieu iodure.
 - L'ion cuivreux et l'ion iodure donnent un précipité $CuI_{(s)}$. Calculer les potentiels standards E_5^0 et E_6^0 des couples $Cu^{2+}/CuI_{(s)}$ et $CuI_{(s)}/Cu_{(s)}$.
 - Le cuivre au nombre d'oxydation (I) peut-il exister en milieu iodure?
- Dosage des ions cuivrique(II) par les ions iodure
 - Quelle réaction se produit lorsque l'on mélange Cu^{2+} et I^- ? Calculer la constante d'équilibre associée.
 - Pour réaliser le dosage de 20 mL d'une solution d'ions cuivrique de concentration C inconnue, on ajoute 50 mL d'une solution d'ions iodure de concentration $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. On dose le diiode formé par le thiosulfate de sodium étalon $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence se produit pour $v_e = 18 \text{ mL}$ de thiosulfate. Calculer C .
- Influence du pH

On dispose d'une solution équimolaire en ions cuivreux(I) et cuivrique(II) $[Cu^{2+}]_0 = [Cu^+]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, que l'on a tamponné à $pH = 4$.

 - Justifier qu'à ce pH, le précipité de $Cu_2O_{(s)}$ existe tandis que celui de $Cu(OH)_{2(s)}$ n'existe pas.
 - Calculer les potentiels standards apparents $E_7^{0'}$ et $E_8^{0'}$ à $pH = 4$ des couples Cu^{II}/Cu^I et Cu^I/Cu^0 et conclure sur la stabilité du nombre d'oxydation I du cuivre à $pH = 4$.

réponse:

- (a) Utiliser le diagramme de Latimer $E_4^0 = 0,51 \text{ V}$
 (b) $K = 2,15 \cdot 10^{11}$
- (a) $E_6^0 = -0,21 \text{ V}$ et $E_5^0 = 0,89 \text{ V}$
 (b) $K = 2,15 \cdot 10^{18}$ $CuI_{(s)}$ est stable en milieu iodure.
- (a) $2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI_{(s)} + I_2$ $K = 10^9$
 (b) $C = 0,09 \text{ mol.L}^{-1}$
- (a) Déterminer le pH d'apparition des deux solides.
 (b) $E_7^{0'} = 0,41 \text{ V}$ et $E_8^{0'} = 0,27 \text{ V}$ $Cu_2O_{(s)}$ est stable à $pH = 4$.

Exo V : Savoir exploiter un protocole de dosage indirect : Dosage de l'étain (10).

On dispose d'une solution d'étain(II), c'est-à-dire contenant des ions stanneux Sn^{2+} , de concentration inconnue c . L'objectif du dosage est de déterminer cette concentration. Le mode opératoire proposé est le suivant :

- dans un erlenmeyer de 100 mL, verser 10,0 mL de la solution d'étain(II) à doser ;
 - sous forte agitation, ajouter lentement 5,0 mL d'une solution de diiode de concentration $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Lors des premiers ajouts, on observe une décoloration de la solution de diiode au contact de la solution à doser, puis la coloration jaune-orange persiste ;
 - on ajoute 5 gouttes d'empois d'amidon ;
 - on titre le diiode qui n'a pas réagi par une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) de concentration $c'_0 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est repérée par la décoloration totale du mélange à titrer.
- (a) Quel est le nom de l'instrument de verrerie utilisé pour prélever les 10,0 mL de la solution à titrer et pour les verser dans l'erlenmeyer ?
 (b) Lors d'un dosage volumétrique qu'appelle-t-on équivalence ?
 (c) Écrire l'équation de la réaction entre le diiode et le cation stanneux Sn^{2+} .
 (d) Écrire l'équation de la réaction entre le diiode et l'anion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.
 (e) Montrer qualitativement que ces réactions peuvent a priori servir à un titrage.
 (f) Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction entre le diiode et l'ion stanneux à 298 K.

2. En respectant à la lettre le mode opératoire ci-dessus, lors du dosage diiode/thiosulfate, on repère un volume équivalent v_{eq} égal à $9,2 \text{ mL}$. Déterminer la valeur de la concentration c ainsi obtenue.

Données : $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}$, $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$, $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1,23 \text{ V}$.

réponse: $c = 4,77 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

DEVOIR MAISON (à rendre)

Problème : Détermination du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II)

L'élaboration de piles et la mesure de force électromotrice permettent de déterminer certaines constantes d'équilibre. L'étude qui va suivre se propose d'utiliser une pile pour déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II).

Dans un bécher (noté 1), on verse 100 cm^3 d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 (sel totalement soluble dans l'eau) de concentration molaire $c_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, puis on y plonge une électrode d'argent. Dans un second bécher (noté 2), on verse 100 cm^3 d'une solution de chlorure de cobalt CoCl_2 (sel totalement soluble dans l'eau) de concentration molaire $c_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, puis on y plonge une électrode de cobalt.

On relie les deux béchers par un pont salin contenant du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 . On mesure alors une force électromotrice, notée e , aux bornes de la pile ainsi constituée. L'expérience donne : $e = 1,05 \text{ V}$ à une température de 25°C .

1. Schématisation de la pile.

- (a) Effectuer un schéma de la pile.
- (b) Indiquer le rôle du pont salin.
- (c) Expliquer pourquoi on ne peut pas utiliser un pont contenant du chlorure de potassium.

2. Détermination du potentiel standard du couple $\text{Co}_{(aq)}^{2+}/\text{Co}_{(s)}$

- (a) Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu dans la pile quand celle-ci débite sachant que l'électrode d'argent constitue le pôle positif de la pile.
- (b) A l'aide des relations de Nernst, donner l'expression littérale de la force électromotrice de la pile au début de l'expérience.
- (c) En déduire, dans les conditions de l'expérience, la valeur du potentiel standard du couple $\text{Co}_{(aq)}^{2+}/\text{Co}_{(s)}$.
- (d) Donner la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement de la pile (on démontrera l'expression de la constante d'équilibre en fonction des potentiels standard).
- (e) Déterminer la composition de la pile lorsque celle-ci sera usée, c'est-à-dire ne débite plus (les deux métaux sont en excès).
- (f) Déterminer la capacité de cette pile.

3. Détermination du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II) $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$

On ajoute dans le bécher 2, contenant des ions Co^{2+} en solution aqueuse, une pastille d'hydroxyde de sodium $\text{NaOH}_{(s)}$. L'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$ précipite. On mesure alors la force électromotrice de la pile ainsi constituée et on obtient une valeur $e' = 1,18 \text{ V}$. La mesure du pH donne une valeur de 9,5.

- (a) A l'aide de la mesure de e' , déterminer la valeur de la concentration molaire des ions Co^{2+} dans le bécher 2.
- (b) En déduire la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II).
- (c) Calculer la valeur du potentiel standard du couple : $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Co}_{(s)}$ (en milieu basique). Commenter.

Données à 298 K :

- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$
- Potentiel standard du couple Ag^+/Ag : $E^\circ = 0,80 \text{ V}$ (à 25°C , par rapport à l'ESH)