

Définitions S2.C&D

Extrait programme officiel PCSI

4. Transformations chimiques en solution aqueuse

4.2 Réactions d'oxydo-réduction

Oxydants et réducteurs, réactions d'oxydoréduction

Nombre d'oxydation.

Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du dichlore, du peroxyde d'hydrogène, du dioxygène, du dihydrogène, des métaux.

Pile, tension à vide, potentiel d'électrode, potentiel standard, formule de Nernst, électrodes de référence.

Diagrammes de prédominance ou d'existence.

Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction.

Dismutation et médiamutation.

Diagramme potentiel-pH

Principe de construction, lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH.

Diagramme potentiel-pH de l'eau.

- Lier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant.
- 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 ou à partir des potentiels d'électrode.
- Déterminer la capacité électrique 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 défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.
- Associer les différents domaines d'un diagramme potentiel-pH fourni à des espèces chimiques données.
- Déterminer, par le calcul, la valeur de la pente d'une frontière d'un diagramme potentiel-pH.
- Justifier la position d'une frontière verticale dans un diagramme potentiel-pH.
- Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes potentiel-pH.
- Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau.
- Prévoir une éventuelle dismutation ou médiamutation en fonction du pH du milieu.
- Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.

Capacités exigibles

- Savoir équilibrer une demi-équation électronique et déterminer le nombre d'électrons échangés.
 - Savoir équilibrer une équation d'oxydoréduction et déterminer le nombre d'électrons échangés.
 - Savoir déterminer les n.o. des atomes d'une espèce chimique.
 - Savoir utiliser les n.o. pour prévoir la nature d'une transformation et équilibrer son équation.
 - Savoir représenter et utiliser une échelle redox pour prévoir une réaction d'oxydoréduction.
 - Savoir identifier une réaction d'oxydation, de réduction, de dismutation et de médiamutation.
 - Savoir écrire un tableau d'avancement d'une réaction d'oxydoréduction.
 - Savoir écrire et utiliser la représentation conventionnelle d'une demi-pile et d'une pile.
 - Savoir définir et déterminer : la polarité, la f.e.m., la capacité, les réactions aux bornes, l'équation de fonctionnement et l'état final d'une pile.
 - Savoir déterminer la valeur d'une constante d'équilibre pour une réaction d'oxydo-réduction.
 - Savoir déterminer un potentiel standard par combinaison d'autres grandeurs (E° , K° , etc.).
 - Savoir décrire et utiliser les résultats d'un dosage d'oxydo-réduction.
-
- Déterminer les nombres d'oxydation de l'élément dans les différentes espèces chimiques.
 - Reconnaître les couples acide/base ou oxydant/réducteur.
 - Faire un tableau indiquant les différentes frontières entre les espèces chimiques.
 - Tracer le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

Cours S2 C.1 : Nombre d'oxydation

Définition

Nombre d'oxydation d'un atome A (noté n.o.(A)) : nombre algébrique, noté en chiffre romain, qui permet de déterminer l'état (ou le degré) d'oxydation d'un atome isolé ou appartenant à un édifice polyatomique. S'il traduit la perte d'électrons par rapport à l'atome neutre, il est positif. S'il traduit le gain d'électrons par rapport à l'atome neutre, il est négatif.

Détermination des nombres d'oxydation (n.o.)

En fonction des espèces chimiques, il faut suivre les règles suivantes :

- 1) Pour un élément chimique donné, on observe que le nombre d'oxydation varie entre deux valeurs limites qui peuvent être prévues, n.o._{min} en ajoutant des électrons à la configuration électronique jusqu'à obtenir celle du gaz rare de la période et n.o._{max} en enlevant tous les électrons de valence.

Exemple : Cl : [Ne] (3s)² (3p)⁵ => n.o._{min}(Cl) = - I et n.o._{max}(Cl) = + VII

- 2) Le n.o. d'un atome pour un **atome isolé** ou pour un **ion monoatomique** est égal au nombre algébrique de charge.

Exemples : He : n.o.(He) = 0, Na⁺ : n.o.(Na) = + I, Mn²⁺ : n.o.(Mn) = + II, Cl⁻ : n.o.(Cl) = - I

- 3) Le n.o. d'un atome dans un **corps pur simple** (molécule ou solide qui ne contient qu'un seul type d'atome) est nul.

Exemples : N₂ : n.o.(N) = 0, Na_(s) : n.o.(Na) = 0, Cl₂ : n.o.(Cl) = 0, Fe_(s) : n.o.(Fe) = 0

- 4) Dans un **composé ionique solide** :

Le n.o. des atomes est égal au nombre algébrique de la charge de chaque ion monoatomique.

Exemples : dans NaCl : n.o.(Na) = +I, n.o.(Cl) = - I, dans FeO_(s) : n.o.(Fe) = +II, n.o.(O) = - II

- 5) Dans une **molécule ou un ion moléculaire**, il faut utiliser des règles d'attribution des électrons de valence pour chaque atome et liaison de l'édifice :

- lorsque deux atomes différents sont unis par une liaison covalente, tous les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif (cf. polarité) ;
- lorsque deux atomes identiques sont unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont répartis de manière symétrique ;
- les électrons des doublets non-liants sont attribués à l'atome qui les porte.

On calcule alors le nombre de charge « fictive » de chaque atome en comparant le nombre d'électrons de valence de l'élément au nombre d'électrons qui lui a été attribué (comme décrit précédemment). Si on constate une perte d'électron la charge « fictive » est positive, si on constate un gain d'électron la charge « fictive » est négative.

Le n.o. de chaque atome est alors égal au nombre de charge fictive pour cet atome dans l'édifice.

Exemples : eau : H₂O : pour les 2 H, n.o.(H) = + I, n.o.(O) = - II,
peroxyde d'hydrogène : H₂O₂ : pour les 2 H, n.o.(H) = + I, pour les 2 O, n.o.(O) = - I

6) Dans un édifice polyatomique, la conservation de la charge impose que la somme des n.o. de tous les atomes soit égale au nombre de charge globale de l'édifice.

Exemple : ion sulfate : SO_4^{2-} : n.o.(O) = - II et n.o.(S) = + VI
 \Rightarrow n.o.(S) + 4 n.o.(O) = - II (charge globale)

N.B. : si on connaît un des n.o. et la charge globale on peut donc en déduire le n.o. manquant.

Exemple : ion permanganate : MnO_4^- : n.o.(O) = - II et n.o.(Mn) + 4 n.o.(O) = - I (charge globale)
 \Rightarrow n.o.(Mn) = - I - 4 \times (- II) = + VII

7) Pour l'élément oxygène, son électronégativité est la plus grande après celle du fluor et l'atome d'oxygène est divalent, donc dans la plupart des composés **n.o.(O) = - II**, sauf lorsqu'il y a des liaisons simples O-O (liaison peroxyde) ou des liaisons simples O-F (très rare).

Exemples : F_2O : n.o.(O) = + II, H_2O_2 (ou R-O-O-R peroxyde) : n.o.(O) = - I, O_2 : n.o.(O) = 0

8) Pour l'élément hydrogène, son électronégativité est l'une des plus petites après celle des métaux et l'atome d'hydrogène est monovalent, donc dans la plupart des composés **n.o.(H) = + I**, sauf lorsqu'il y a une liaison simple H-H ou des liaisons simples H-Métal.

Exemples : NaH : n.o.(H) = - I, H_2 : n.o.(H) = 0

Exemples de molécules et d'ions moléculaires

les « (» représentent l'attribution des paires de liaisons à l'atome le plus électronégatif ;
 les « | » représentent le partage symétrique des paires de liaisons entre les deux atomes.

CH₄ méthane n.o.(C) = + IV	CO₂ dioxyde de carbone n.o.(C) = + IV	HCl chlorure d'hydrogène n.o.(Cl) = - I
C₂H₆ éthane n.o.(C _g) = n.o.(C _d) = - III	acide 2-bromoéthanóïque n.o.(C _g) = - I et n.o.(C _d) = + III	SO₂ dioxyde de soufre n.o.(S) = + IV
CN⁻ ion cyanure n.o.(C) = + II	CO₃²⁻ ion carbonate n.o.(C) = + IV	S₂O₃²⁻ ion thiosulfate n.o.(S _g) = 0 et n.o.(S _c) = + IV

Cours S2 C.2 : Couple oxydant/réducteur

Définitions

- Réducteur, noté Red : espèce susceptible de donner un ou plusieurs électrons.
- Oxydant, noté Ox : espèce susceptible d'accepter un ou plusieurs électrons.
- Couple oxydant/réducteur (ou couple redox), noté Ox/Red : association de 2 espèces qui échangent un ou plusieurs électrons (n) ; on écrit alors une demi-équation électronique :



- Potentiel standard d'un couple redox, noté $E^\circ(\text{Ox/Red})$: grandeur thermodynamique exprimée en Volt (V) qui caractérise la réactivité potentielle de l'oxydant et du réducteur du couple ; il dépend de la température et des conditions de pH.
- Échelle redox : on place par convention sur un axe vertical gradué en Volt (V) l'oxydant à gauche et le réducteur à droite par rapport à la valeur du potentiel standard E° de leur couple.

Exemples de potentiels standard E° pour pH = 0 et à T = 298 K :

Oxydant	E° (V)	Réducteur
F ₂	+2,87	F ⁻
S ₂ O ₈ ²⁻	+2,01	SO ₄ ²⁻
Au ⁺	+1,69	Au
MnO ₄ ⁻	+1,51	Mn ²⁺
O ₂	+1,23	H ₂ O
O ₂	+0,70	H ₂ O ₂
Cu ²⁺	+0,34	Cu
CH ₃ CHO	+0,19	CH ₃ CH ₂ OH
S ₄ O ₆ ²⁻	+0,08	S ₂ O ₃ ²⁻
H ₃ O ⁺	0,00	H _{2(g)}
CH ₃ CO ₂ H	-0,12	CH ₃ CHO
Pb ²⁺	-0,13	Pb
Sn ²⁺	-0,13	Sn
Ni ²⁺	-0,25	Ni
Cd ²⁺	-0,40	Cd
Fe ²⁺	-0,44	Fe
Cr ³⁺	-0,74	Cr
Zn ²⁺	-0,76	Zn

Équilibrage d'une demi-équation électronique d'un couple redox

- Pour équilibrer une demi-équation électronique on suit obligatoirement l'ordre suivant :
 - * si besoin, on équilibre l'élément chimique commun du couple redox avec des coefficients stœchiométriques ;
 - * si besoin, on équilibre les atomes d'oxygène avec des molécules d'eau H₂O ;
 - * si besoin, on équilibre les atomes d'hydrogène avec des protons H⁺ ;
 - * dans tous les cas, on équilibre les charges avec un ou plusieurs électrons (n) placés du côté de l'oxydant.

(1)	$\text{Na}^+ / \text{Na}_{(s)}$	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}_{(s)}$	$n = 1$
(2)	$\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_{2(g)} + 2 e^- = 2 \text{Cl}^-$	$n = 2$
(3)	$\text{H}^+ / \text{H}_{2(g)}$	$2 \text{H}^+ + 2 e^- = \text{H}_{2(g)}$	$n = 2$
(4)	$\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}^+ + 4 e^- = 2 \text{H}_2\text{O}$	$n = 4$
(5)	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$n = 5$
(6)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 e^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	$n = 6$

- Si on veut remplacer les protons H^+ qui n'existe pas en solution aqueuse par des ions oxonium H_3O^+ , il faut ajouter autant de molécules d'eau H_2O de l'autre côté de la demi-équation électronique que l'on a de protons H^+ au départ et simplifier si besoin.

On considère que l'on est en milieu acide et par convention, on travaille à $\text{pH} = 0$:

(1) inchangé	$\text{Na}^+ / \text{Na}_{(s)}$	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}_{(s)}$	$n = 1$
(2) inchangé	$\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_{2(g)} + 2 e^- = 2 \text{Cl}^-$	$n = 2$
(3' = nouveau couple)	$\underline{\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(g)}$	$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^- = \text{H}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}$	$n = 2$
(4) modifié	$\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 e^- = 6 \text{H}_2\text{O}$	$n = 4$
(5) modifié	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 e^- = \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$	$n = 5$
(6) modifié	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}_3\text{O}^+ + 6 e^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O}$	$n = 6$

- Si on veut équilibrer en solution aqueuse basique, il faut remplacer les protons H^+ par des molécules d'eau H_2O et ajouter de l'autre côté de la demi-équation électronique le même nombre d'ions hydroxyde HO^- et simplifier si besoin.

On considère que l'on est en milieu basique et par convention, on travaille à $\text{pH} = 14$:

(1) inchangé	$\text{Na}^+ / \text{Na}_{(s)}$	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}_{(s)}$	$n = 1$
(2) inchangé	$\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_{2(g)} + 2 e^- = 2 \text{Cl}^-$	$n = 2$
(3'' = nouveau couple)	$\underline{\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2(g)}$	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 e^- = \text{H}_2(g) + 2 \text{HO}^-$	$n = 2$
(4' = nouveau couple)	$\underline{\text{O}_{2(g)} / \text{HO}^-}$	$\text{O}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 e^- = 4 \text{HO}^-$	$n = 4$
(5) modifié	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}_2\text{O} + 5 e^- = \text{Mn}^{2+} + 8 \text{HO}^-$	$n = 5$
(6) modifié	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7 \text{H}_2\text{O} + 6 e^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 14 \text{HO}^-$	$n = 6$

N.B. : a priori, le potentiel standard E° en milieu basique n'est plus le même sauf si la demi-équation électronique ne change pas.

- On peut aussi utiliser d'autres ions pour équilibrer dans le cas où on est en présence de composé ionique solide, il faut obligatoirement prendre le même ion que celui présent dans celui-ci.

	ion à utiliser		
$\underline{\text{AgCl}}_{(s)} / \text{Ag}_{(s)}$	Cl^-	$\text{AgCl}_{(s)} + e^- = \text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}^-$	$n = 1$
$\text{PbO}_{2(s)} / \underline{\text{Pb(SO}_4)}_{(s)}$	SO_4^{2-}	$\text{PbO}_{2(s)} + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 e^- = \text{Pb(SO}_4)_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$n = 2$

Cours S2 C.3 : Réaction d'oxydoréduction

Définitions

- Réduction : réaction chimique dans laquelle l'oxydant Ox d'un couple redox accepte n électrons pour former le réducteur Red associé ; $Ox + n e^- = Red$. Le n.o. de l'élément réduit diminue.
- Oxydation : réaction chimique dans laquelle le réducteur Red d'un couple redox cède n électrons pour former l'oxydant Ox ; $Red = Ox + n e^-$. Le n.o. de l'élément oxydé augmente.
- Pouvoir oxydant : caractérise la capacité d'un oxydant d'un couple redox à réagir (lors de sa réduction). Plus le potentiel standard E° est élevé plus le pouvoir oxydant est fort (il réagit plus).
- Pouvoir réducteur : caractérise la capacité d'un réducteur d'un couple redox à réagir (lors de son oxydation). Plus le potentiel standard E° est faible plus le pouvoir réducteur est fort (il réagit plus).
- Réaction d'oxydoréduction : réaction chimique entre un réducteur Red₁ et un oxydant Ox₂ de deux couples redox différents. Red₁ est oxydé en Ox₁ et Ox₂ est réduit en Red₂.

Équilibrage de l'équation d'une réaction d'oxydoréduction

- Les électrons n'existent pas en solution aqueuse, ils doivent être obligatoirement échangés entre un réducteur et un oxydant de deux couples redox (ou transiter par un circuit électrique). Pour obtenir l'équation d'une réaction d'oxydoréduction entre un réducteur Red₁ et un oxydant Ox₂ de deux couples redox, Ox₁/Red₁ (n_1) et Ox₂/Red₂ (n_2), il faut le même nombre d'électrons échangés.
- Si $n_1 = n_2 = n_{\text{éch}}$ = nombre d'électrons échangés, on additionne les demi-équations électroniques correspondant à l'oxydation de Red₁ et de la réduction de Ox₂ en simplifiant les électrons et les éventuelles autres espèces chimiques (H₂O, H₃O⁺, HO⁻, etc) présentes des deux côtés.
- Si $n_1 \neq n_2$, on détermine les nombres entiers x et y tels que : $x \times n_1 = y \times n_2 = n_{\text{éch}}$ soit le plus petit et on fait la combinaison linéaire pondérée (avec les coefficients x et y) des demi-équations électroniques de l'oxydation de Red₁ et de la réduction de Ox₂ en simplifiant les électrons et les éventuelles autres espèces chimiques (H₂O, H₃O⁺, HO⁻, etc) présentes des deux côtés.

Exemple : oxydation du sodium Na_(s) par l'ion permanganate MnO₄⁻ (ce dernier est réduit)

Na⁺ / Na_(s) : (1) $Na^+ + e^- = Na_{(s)}$ ($n_1 = 1$) \Leftrightarrow Na_(s) est le réducteur qui va être oxydé dans le sens inverse (-1) : $Na_{(s)} = Na^+ + e^-$ (oxydation)

MnO₄⁻ / Mn²⁺ : (2) $MnO_4^- + 8 H_3O^+ + 5 e^- = Mn^{2+} + 12 H_2O$ ($n_2 = 5$) \Leftrightarrow MnO₄⁻ est l'oxydant qui va être réduit dans le sens direct (2) : $MnO_4^- + 8 H_3O^+ + 5 e^- = Mn^{2+} + 12 H_2O$ (réduction)

de plus $n_1 \neq n_2 \Rightarrow$ donc on choisit $x = n_2 = 5$ et $y = n_1 = 1 \Leftrightarrow x \times n_1 = y \times n_2 = n_{\text{éch}} = 5$ (PPCM)

$1 \times (2) + 5 \times (-1) \Rightarrow MnO_4^- + 8 H_3O^+ + 5 Na_{(s)} = Mn^{2+} + 12 H_2O + 5 Na^+$ à pH = 0

ATTENTION :

- On ne peut pas combiner des demi-équations électroniques qui ne sont pas équilibrées avec la même convention (par exemple l'une à pH = 0 et l'autre à pH = 14).
- Au final, l'équation ne doit pas mélanger les espèces H⁺, H₃O⁺ et HO⁻.

Prévision graphique

- Lorsqu'on mélange un oxydant Ox₂ et un réducteur Red₁ l'utilisation de l'échelle redox permet de prévoir leur réactivité potentielle ; on peut envisager deux cas.

- On observe que si $E_2^\circ > E_1^\circ \Leftrightarrow E_2^\circ - E_1^\circ > 0$ (ci-contre)
 $\Leftrightarrow \text{Ox}_2$ est en haut à gauche et Red_1 est en bas à droite ;
 les deux réactifs ont un pouvoir oxydant et réducteur supérieur à ceux des produits, ils sont dits « incompatibles », c'est-à-dire qu'ils ne peuvent pas coexister en même temps dans le milieu ;
 il faut envisager une réaction d'oxydoréduction spontanée ($K^\circ > 1$) entre les deux réactifs : $\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 = \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$ (à équilibrer)
 elle pourra même être quasi-totale ($K^\circ > 10^4$) si $E_2^\circ - E_1^\circ > 0,25 \text{ V}$ (il y a disparition du réactif limitant $\Rightarrow \xi \approx \xi_{\text{max}}$).

- On observe que si $E_2^\circ < E_1^\circ \Leftrightarrow E_2^\circ - E_1^\circ < 0$ (ci-contre)
 $\Leftrightarrow \text{Ox}_2$ est en bas à gauche et Red_1 est en haut à droite ;
 les deux réactifs ont un pouvoir oxydant et réducteur inférieur à ceux des produits, ils sont dits « compatibles », c'est-à-dire qu'ils peuvent coexister en même temps dans le milieu ;
 il faut envisager une réaction d'oxydoréduction limitée ($K^\circ < 1$) entre les deux réactifs : $\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 \rightleftharpoons \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$ (à équilibrer)
 elle pourra même être négligée ($K^\circ < 10^{-4}$) si $E_2^\circ - E_1^\circ < -0,25 \text{ V}$ (la composition est quasi-constante $\Rightarrow \xi \approx 0$).

Médiamutation : cas des espèces du fer $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}_{(s)}$

$(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}) ; \text{Fe}^{2+} + 2 e^- = \text{Fe}_{(s)} ; E_1^\circ = -0,44 \text{ V} ; n_1 = 2 ;$

$(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) ; \text{Fe}^{3+} + 1 e^- = \text{Fe}^{2+} ; E_2^\circ = 0,77 \text{ V} ; n_2 = 1 ;$

Que se passe-t-il si on introduit Fe^{3+} et $\text{Fe}_{(s)}$ en solution ?

$E_2^\circ > E_1^\circ \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$ est l'oxydant le plus fort et $\text{Fe}_{(s)}$ est le réducteur le plus fort

$E_2^\circ - E_1^\circ = 0,77 - (-0,44) = 1,21 \text{ V} \Rightarrow K^\circ > 10^4 \Rightarrow$ la réaction est quasi-totale

Les 2 espèces Fe^{3+} (oxydant) et $\text{Fe}_{(s)}$ (réducteur) ne peuvent pas coexister en solution.

La réaction donne le même produit ici Fe^{2+} , l'un des deux réactifs doit « disparaître »

\Rightarrow c'est une médiamutation : $2 \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}_{(s)} = 3 \text{Fe}^{2+} ; n_{\text{éch}} = 2 = n_1 = 2 \times n_2$

Dismutation : cas d'une espèce instable le cuivre (I) Cu^+

$(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+) ; \text{Cu}^{2+} + 1 e^- = \text{Cu}^+ ; E_1^\circ = 0,16 \text{ V} ; n_1 = 1 ;$

$(\text{Cu}^+ / \text{Cu}_{(s)}) ; \text{Cu}^+ + 1 e^- = \text{Cu}_{(s)} ; E_2^\circ = 0,52 \text{ V} ; n_2 = 1 ;$

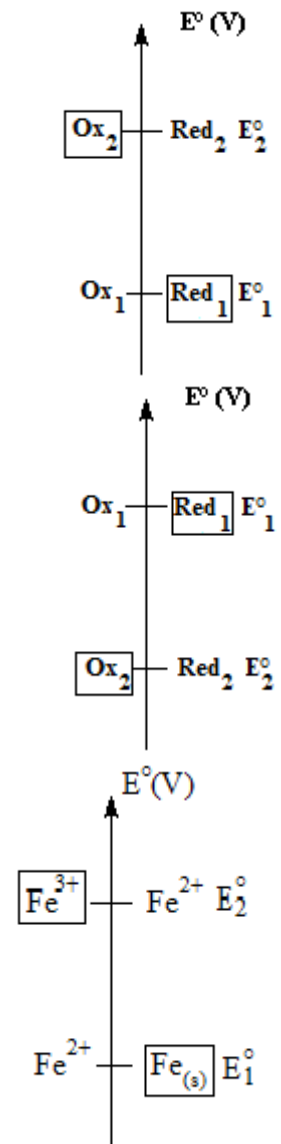
Que se passe-t-il si on introduit Cu^+ en solution ?

$E_2^\circ > E_1^\circ \Rightarrow \text{Cu}^+$ est à la fois l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort

$E_2^\circ - E_1^\circ = 0,52 - 0,16 = 0,36 \text{ V} \Rightarrow K^\circ > 10^4 \Rightarrow$ la réaction est quasi-totale

L'ion Cu^+ doit « disparaître », il n'existe quasiment pas en solution, on dit qu'il est instable

\Rightarrow c'est une dismutation : $2 \text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}_{(s)} ; n_{\text{éch}} = 1 = n_1 = n_2$



Cours S2 C.4 : Potentiel d'oxydoréduction (ou d'électrode)

Définitions

Demi-pile ou « électrode »

C'est l'ensemble de l'oxydant et du réducteur d'un même couple redox en contact avec un conducteur électrique solide que l'on appelle électrode qui peut être l'une des espèces du couple (métal) ou une électrode inerte (fil de platine noté Pt_(s) ou plaque de platine avec un dépôt de grains de platine pour augmenter la surface de contact si une des espèces est gazeuse noté Pt_(Pt) ou barreau de graphite par exemple dans l'industrie noté C_(graphite)). Par extension on utilise le terme d'« électrode » pour désigner la demi-pile. Conventionnellement on représente une demi-pile en séparant les différentes phases (solides, liquides, gaz) par des traits verticaux | :

Exemples :

Électrode de cuivre : couple Cu²⁺/Cu_(s) => | Cu²⁺_(aq), SO₄²⁻_(aq) | Cu_(s)

Électrode de platine plongeant dans une solution dont deux ions forment le couple redox :

couple Fe³⁺/Fe²⁺ => | Fe³⁺_(aq), Fe²⁺_(aq), Cl⁻_(aq) | Pt_(s)

Électrodes à gaz : couple Cl_{2(g)}/Cl⁻ => | Na⁺_(aq), Cl⁻_(aq) | Cl_{2(g)} | Pt_(Pt)

Cellule galvanique

C'est la réunion de deux demi-piles reliées par un pont électrolytique qui permet la circulation des ions (porteurs de charge) => cours S2 C.5 : Piles.

Force électromotrice

Pour une cellule galvanique quelconque :

demi-pile gauche (Ox/Red) || demi-pile droite (Ox'/Red')

on a alors : f.e.m. = e = V_D - V_G = V_D(Ox'/Red') - V_G(Ox/Red) avec V potentiel électrique

Électrode standard à hydrogène (notée ESH) à pH = 0

Couple H₃O⁺ / H_{2(g)}, électrode de Pt_(Pt) dans les conditions standard (activité des espèces égale à 1) :

- solution de H₃O⁺ d'activité unitaire a(H₃O⁺) = 1 <=> pH = 0 ;

- a(H_{2(g)}) = 1 <=> P (H₂) = P° = pression standard = 1 bar.

=> la notation conventionnelle : | H₃O⁺_(aq), Cl⁻_(aq) | H_{2(g)} | Pt_(Pt)

Cette électrode a un potentiel électrique V(ESH) constant par définition qui sert de référence, elle est donc utilisée comme électrode de référence.

C'est par rapport à elle que l'on va déterminer les potentiels des autres demi-piles ; les conditions standard énoncées sont difficilement réalisables au laboratoire, d'où l'utilisation au laboratoire d'autres électrodes de référence dites « secondaires ».

Potentiel d'électrode

Le potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction d'un couple redox, noté E(Ox/Red), est égal à la f.e.m., notée e, d'une cellule galvanique pour laquelle la demi-pile de gauche est l'ESH et la demi-pile de droite est celle constituée par le couple redox (Ox/Red) étudié :

Pt_(Pt) | H_{2(g)} | H₃O⁺_(aq), Cl⁻_(aq) || demi-pile (Ox/Red)

On définit alors :
E (Ox/Red) = e = V_D - V_G = V(Ox/Red) - V(ESH)
=> V(Ox/Red) = E (Ox/Red) + V(ESH)

Si les constituants de la demi-pile (Ox/Red) étudiée sont tous dans leur état standard (activité des espèces égale à 1), on définit le potentiel standard d'oxydoréduction, noté E°(Ox/Red), qui est la valeur que l'on trouve dans les tables sous le nom de potentiel standard.

Exemple : on trouve dans les tables E°(Cu²⁺ / Cu_(s)) = 0,34 V à 25 °C et à pH = 0.

N.B. :

- Par définition, $E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$ à toute température et à $\text{pH} = 0$;
- lorsque les E° sont données à $\text{pH} = 0$, $a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{eq}} = 1$, il faut écrire la demi-équation redox avec des ions H_3O^+ (ou $\text{H}^+_{(\text{aq})}$) mais sans utiliser les ions HO^- car $a(\text{HO}^-)_{\text{eq}} \neq 1$.

Formule de Nernst

Expression générale

Soit un couple redox (Ox/Red) de potentiel d'oxydoréduction $E(\text{Ox}/\text{Red})$, de potentiel standard d'oxydoréduction $E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$ à $\text{pH} = 0$ et de demi-équation électronique :



alors on a la formule de Nernst :
$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{RT}{nF} \times \ln \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha a(\text{A})^a}{a(\text{Red})^\beta a(\text{B})^b} \right)$$

n = nombre d'électrons de la demi-équation électronique

$a()$ = activité des espèces physico-chimiques

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

T = température absolue (en K) ;

F = constante de FARADAY = $96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$;

Expression simplifiée à 25 °C

A 25 °C = 298 K et en transformant le logarithme népérien en logarithme décimal, on a :

$$\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,059 \text{ V} \approx 0,06 \text{ V}$$

et on obtient une expression simplifiée de la formule de Nernst que l'on utilise à 298 K :

$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0,06}{n} \times \log \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha a(\text{A})^a}{a(\text{Red})^\beta a(\text{B})^b} \right)$$

Exemples d'expression en solution diluée

- Couple ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$) de demi-équation électronique : $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 1 \text{ e}^- = \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$;

la formule de Nernst s'exprime :
$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \times \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

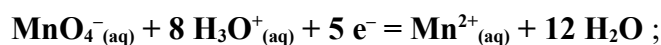
- Couple ($\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(\text{s})}$) de demi-équation électronique : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{ e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$;

la formule de Nernst s'exprime :
$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{2} \times \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ} \right)$$

- Couple ($\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-$) de demi-équation électronique : $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{ e}^- = 2 \text{ Cl}^-_{(\text{aq})}$;

la formule de Nernst s'exprime :
$$E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0,06}{2} \times \log \left(\frac{P(\text{Cl}_2)(C^\circ)^2}{P^\circ[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

- Couple ($\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$) de demi-équation électronique :



la formule de Nernst s'exprime :

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \times \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}](C^\circ)^8} \right)$$

ou encore :
$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - 0,096 \times \text{pH} + 0,012 \times \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

Cours S2 C.5 : Piles

Définitions

- **Anode** : électrode siège d'une oxydation, on parle d'oxydation Anodique (pile : pôle -).
- **Cathode** : électrode siège d'une réduction, on parle de réduction Cathodique (pile : pôle +).
- **Pont électrolytique** (symbolisé par « || ») : il permet le passage des ions entre deux demi-piles sans permettre le passage des électrons, il s'agit en pratique d'une paroi poreuse (verre frittée) ou d'un gel électrolytique (NH_4NO_3 ou KCl dans gel d'agar-agar) contenu dans un tube en verre en forme de U ou d'une solution ionique si les constituants des demi-piles ne sont pas solubles.
- **Pile** : réunion de deux demi-piles reliées par un pont électrolytique (générateur de courant).
- **Force électromotrice d'une pile** : f.e.m. = $e = V_D - V_G = E_D - E_G > 0$, où V_D et V_G représentent les potentiels électriques et E_D et E_G les potentiels d'oxydoréduction des deux demi-piles. Lorsque tous les constituants d'une pile sont dans leur état standard (il faut que l'activité de l'espèce chimique soit unitaire), on parle de force électromotrice standard qui caractérise la pile et que l'on note $e^\circ = E^\circ_D - E^\circ_G > 0$ (réaction redox dans le sens spontané).

Fonctionnement d'une pile ; exemple de la pile Daniell

Description et représentation conventionnelle

La réaction spontanée de la pile Daniell est la réaction de l'oxydant le plus fort $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, celui de potentiel le plus grand, avec le réducteur le plus fort, $\text{Zn}_{(\text{s})}$, celui de potentiel le plus petit :

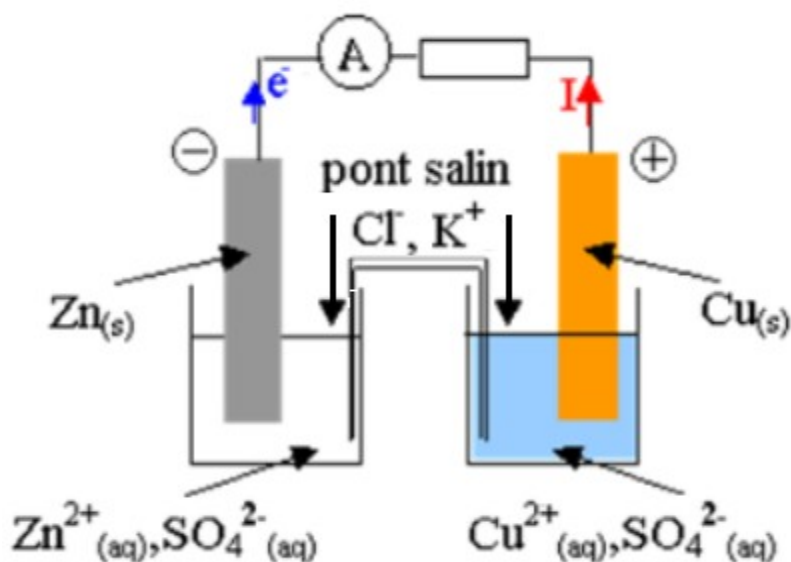
$V_D(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}) > V_G(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})})$ on peut le retrouver en comparant les E ou les E°

La représentation conventionnelle de cette pile en tant que générateur de courant est :

(pôle -) $\text{Zn}_{(\text{s})} | \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}, \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} || \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}, \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} | \text{Cu}_{(\text{s})}$ (pôle +)

(« | » = séparation entre 2 phases ; « || » = pont électrolytique)

Dans le circuit extérieur le courant (i) va du pôle (+) au pôle (-) et les électrons circulent dans le sens inverse ; c'est-à-dire qu'ils sortent de l'électrode de gauche et rentrent par l'électrode de droite.



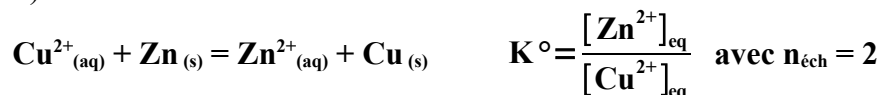
Conclusion :

– à gauche : oxydation anodique (pôle –) : $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$;

– à droite : réduction cathodique (pôle +) : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = \text{Cu}_{(s)}$.

Détermination de l'équation de fonctionnement de la pile

Dans le cas présent, l'équation de fonctionnement de la pile Daniell est la somme des deux réactions aux électrodes de la pile, car le nombre d'électrons échangés est le même, on le note $n_{\text{éch}}$ et dans notre exemple, il est égal à 2 ; sinon il faut effectuer une combinaison linéaire de telle manière qu'il n'y ait pas accumulation d'électrons dans le circuit extérieur (cf. équilibrage des réactions d'oxydoréduction) :



N.B. : si la réaction est spontanée, on doit vérifier que $K^\circ > 1$; en pratique K° est même très grand.

Détermination de la force électromotrice de la pile

On a alors la force électromotrice de la pile Daniell :

f.e.m. = $e = E(\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}) - E(\text{Zn}^{2+}_{(aq)} / \text{Zn}_{(s)})$ qui est positive pour un générateur de courant.

Évolution de la force électromotrice et des potentiels d'électrode

La pile s'arrêtera de débiter du courant quand la force électromotrice (e) sera nulle ou quand l'un des réactifs viendra à disparaître totalement (uniquement si celui-ci n'est pas en solution).

Dans le premier cas, il faut que $E_D(\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)})$ diminue $\Leftrightarrow [\text{Cu}^{2+}]$ diminue et que $E_G(\text{Zn}^{2+}_{(aq)} / \text{Zn}_{(s)})$ augmente $\Leftrightarrow [\text{Zn}^{2+}]$ augmente ; cela correspond bien à l'avancement de l'équation de fonctionnement de la pile qui consomme $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ et produit $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$. En même temps que la réaction se produit, on observe alors une diminution de la f.e.m. e qui tend vers zéro.

Courant électrique débité (ou capacité d'une pile)

La quantité d'électricité qui traverse le circuit est donnée par la relation : $Q = n(e^-) \times e = \Delta n \times F$; avec $F = 96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$ qui est la constante de Faraday c'est-à-dire la quantité de charge équivalente à une mole d'électron et $\Delta n = n_{\text{éch}} \times \xi =$ nombre de mole d'électrons circulant dans le circuit lors du fonctionnement de la pile pour un avancement de réaction de ξ mole.

Exemple pour la pile Daniell : $Q = 2 \times \xi \times F = I \times \Delta t$

Équilibre chimique de pile à l'issue de la réaction d'oxydoréduction

Lorsque la pile ne débite plus, on a atteint l'équilibre : $E_D(\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}) = E_G(\text{Zn}^{2+}_{(aq)} / \text{Zn}_{(s)})$ et la force électromotrice est nulle ($e = 0$) donc il n'y a plus d'évolution du système ; on dit qu'il y a unicité du potentiel à l'équilibre et tous les couples redox en solution ont le même potentiel.

Rupture d'équilibre chimique de pile

Si l'un des réactifs vient à disparaître avant que l'équilibre chimique soit atteint, la pile cesse de fonctionner, mais on ne vérifie pas : $E_D(\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}) = E_G(\text{Zn}^{2+}_{(aq)} / \text{Zn}_{(s)})$; on dit qu'il y a rupture d'équilibre et un des couples redox n'existe plus en solution. Dans le cas de la pile Daniell, cela peut être observé si $\text{Zn}_{(s)}$ est en défaut ; le couple $\text{Zn}^{2+}_{(aq)} / \text{Zn}_{(s)}$ et son potentiel ne sont plus définis.

Cours S2 C.6 : Évolution du potentiel d'oxydoréduction en solution

Évolution d'un système chimique lors d'une réaction d'oxydoréduction

Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

Soient deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 : si on a la réaction : $\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 = \text{Red}_2 + \text{Ox}_1$ ($n_{\text{éch}}$) avec $n_{\text{éch}}$ = nombre d'électrons échangés entre les couples redox dans l'équation d'oxydoréduction. Lorsque la réaction d'oxydoréduction atteint l'équilibre chimique, on observe expérimentalement une unicité du potentiel (E) de la solution ; on dit qu'à l'équilibre, tous les couples redox en solution ont le même potentiel d'oxydoréduction : $(E_1)_{\text{eq}} = (E_2)_{\text{eq}}$. On peut alors démontrer la relation générale :

$$\log(K^\circ) = \frac{(E^\circ(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) - E^\circ(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)) \times n_{\text{éch}}}{0,06} \quad \text{avec } K^\circ = 10^{\log(K^\circ)}$$

Application à l'étude de la réaction de fonctionnement d'une pile

La relation précédente est aussi vérifiée dans le cas d'une pile ; en effet, lorsque la pile ne débite plus de courant ($I = 0$), on a atteint l'équilibre et la force électromotrice devient nulle ($e = 0$).

On peut démontrer que : $e = e^\circ - \frac{0,06}{n_{\text{éch}}} \times \log(Q_r)$ donc à l'équilibre : $0 = e^\circ - \frac{0,06}{n_{\text{éch}}} \times \log(K^\circ)$

Par exemple dans le cas où la pile Daniell cesse de fonctionner :

$$E_D(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}) = E_G(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}_{(s)}) \Leftrightarrow e = \Delta E = 0.$$

Nous allons utiliser cet exemple pour retrouver la relation entre la constante d'équilibre K° de la réaction de fonctionnement de la pile et les potentiels standard E° des deux couples.

Soit l'équation : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(s)}$ $Q_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ $\Rightarrow K^\circ = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}}$

Soit les deux couples redox, on a : $e^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}_{(s)}) = 1,10 \text{ V}$

$$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^- = \text{Cu}_{(s)} ; E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}) = 0,34 \text{ V}$$

$$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^- = \text{Zn}_{(s)} ; E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}_{(s)}) = -0,76 \text{ V}$$

Donc en appliquant la formule de Nernst à l'équilibre, on a : $(E_1)_{\text{eq}} = (E_2)_{\text{eq}}$

$$\Rightarrow E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}_{(s)}) = \frac{0,06}{2} \times \log(K^\circ)$$

$$\Rightarrow \log(K^\circ) = \frac{(E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)})) \times 2}{0,06} = 36,7 \text{ et } K^\circ = 4,6 \cdot 10^{36}$$

Évolution du pouvoir redox en solution

Généralités

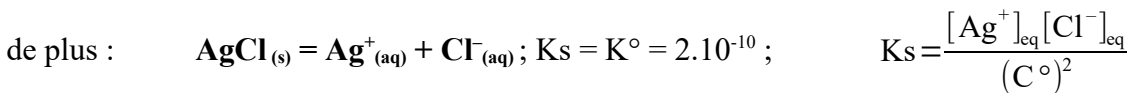
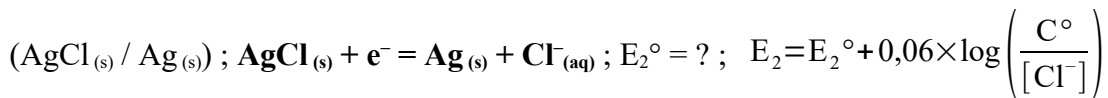
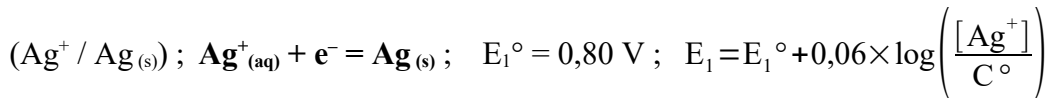
Soit deux solutés qui forment un couple redox de potentiel d'oxydoréduction $E(\text{Ox}/\text{Red})$, de potentiel standard $E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$ à $\text{pH} = 0$ et de demi-équation électronique : $\text{Ox}_{(\text{aq})} + n e^- = \text{Red}_{(\text{aq})}$

alors on a la formule de Nernst : $E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0,06}{n} \times \log\left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}\right)$

- Si l'oxydant du couple redox réagit, sa concentration à l'équilibre diminue, le potentiel d'oxydoréduction du couple diminue, le pouvoir oxydant diminue et le pouvoir réducteur de l'espèce réductrice associée augmente.
- Si le réducteur du couple redox réagit, sa concentration à l'équilibre diminue, le potentiel d'oxydoréduction du couple augmente, le pouvoir réducteur diminue et le pouvoir oxydant de l'espèce oxydante associée augmente.

Relation entre les potentiels standard E° de deux couples redox d'un élément aux mêmes nombres d'oxydation

Considérons le cas des deux couples redox $\text{Ag(I)} / \text{Ag(0)}$: $(\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(s)})$ et $(\text{AgCl}_{(s)} / \text{Ag}_{(s)})$:



Nous allons considérer que toutes les espèces, $\text{Ag}^+_{(aq)}$, $\text{Cl}^-_{(aq)}$, $\text{AgCl}_{(s)}$ et $\text{Ag}_{(s)}$ sont présentes à l'équilibre et qu'il y a unicité du potentiel d'oxydoréduction : $(E_2)_{\text{eq}} = (E_1)_{\text{eq}}$

$$E_2^\circ + 0,06 \times \log \left(\frac{C^\circ}{[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}} \right) = E_1^\circ + 0,06 \times \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right)$$

$$\Leftrightarrow E_2^\circ = E_1^\circ + 0,06 \times \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{(C^\circ)^2} \right) = E_1^\circ + 0,06 \times \log (K_s) = E_1^\circ - 0,06 \times \text{p}K_s = 0,22 \text{ V}$$

Sur l'échelle redox : $E_1^\circ > E_2^\circ \Rightarrow \text{Ag}^+_{(aq)}$ est plus oxydant que $\text{AgCl}_{(s)}$

Étude de l'évolution du potentiel en fonction du pH (cf cours diagramme E – pH)

- Si la demi-équation électronique ne fait apparaître ni H^+ , ni H_3O^+ , ni HO^- le potentiel d'oxydoréduction du couple redox est indépendant du pH ; il en sera de même pour le potentiel d'oxydoréduction utilisé pour définir la frontière entre les domaines de prédominance des espèces redox du couple.
- Dans le cas contraire, le potentiel d'oxydoréduction dépend du pH et cela revient à s'intéresser au potentiel standard apparent du couple E° qui est une fonction affine du pH.

Cas du couple $(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$: $\text{MnO}_4^-_{(aq)} + 8 \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + 5 e^- = \text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 12 \text{H}_2\text{O}$;
la formule de Nernst s'exprime :

$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - 0,096 \times \text{pH} + 0,012 \times \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - 0,096 \times \text{pH}$ est le potentiel standard apparent du couple $(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$; c'est une fonction du pH.

Le potentiel standard apparent permet de suivre la variation du potentiel d'oxydoréduction E en fonction du pH, ici la fonction est affine et décroissante, on en déduit que le pouvoir oxydant de MnO_4^- diminue lorsque le pH augmente et inversement pour le pouvoir réducteur de Mn^{2+} .

Cours S2 C.7 : Dosage en oxydoréduction

Généralités

Réaction de dosage et point équivalent

- Une réaction de dosage doit être rapide, unique et totale ($K^\circ > 10^3$).
- Le point équivalent correspond au volume où les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage, soit :

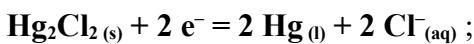
$$v_{\text{Ox}} \text{Ox} + v_{\text{Red}} \text{Red} = \text{produits} \Rightarrow \frac{n(\text{Ox})}{V_{\text{Ox}}} = \frac{n(\text{Red})}{V_{\text{Red}}}$$

Électrodes de référence secondaires au laboratoire

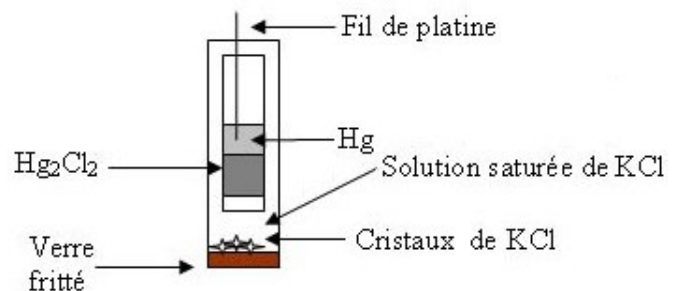
- Électrode au calomel :

Solution étudiée $\parallel \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg}_{(\text{l})} \mid \text{Pt}_{(\text{s})}$

demi-équation électronique :



la formule de NERNST s'exprime :



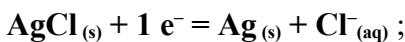
$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}/\text{Hg}_{(\text{l})}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}/\text{Hg}_{(\text{l})}) + \frac{0,06}{2} \times \log \left(\frac{(C^\circ)^2}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

si $[\text{Cl}^-] = \text{cste.}$, alors $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}/\text{Hg}_{(\text{l})}) = \text{cste.}$, pour cela on utilise une solution saturée en $\text{KCl}_{(\text{s})}$ et $E_{\text{CS}} = 0,244 \text{ V}$ à 25°C , on parle alors de l'électrode au calomel saturé qui sert d'électrode de référence dans un grand nombre de mesure potentiométrique.

- Électrode au chlorure d'argent :

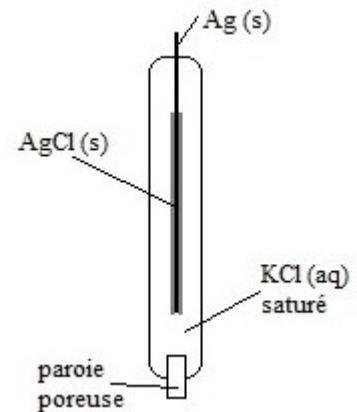
Solution étudiée $\parallel \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \mid \text{AgCl}_{(\text{s})} \mid \text{Ag}_{(\text{s})}$

demi-équation électronique :



la formule de NERNST s'exprime :

$$E(\text{AgCl}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) = E^\circ(\text{AgCl}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) + 0,06 \times \log \left(\frac{C^\circ}{[\text{Cl}^-]} \right)$$



si $[\text{Cl}^-] = \text{cste.}$, alors $E(\text{AgCl}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) = \text{cste.}$, pour cela on utilise aussi une solution saturée en $\text{KCl}_{(\text{s})}$, cette électrode au chlorure d'argent sert d'électrode de référence interne dans les sondes pH-métriques (électrode combinée de verre).

Dosage potentiométrique

- On mesure avec un voltmètre (de résistance supposée infinie) une différence de potentiel (ddp) à courant nul, notée e , entre deux électrodes : une électrode de travail (platine, argent ou autre) dont on suit l'évolution du potentiel et une électrode de référence de potentiel constant : $e = E_{\text{travail}} - E_{\text{réf.}}$

- L'électrode de travail permet de suivre l'évolution de la composition de la solution en fonction du volume v de solution titrante versée, son potentiel est une fonction du volume v : $E_{\text{travail}} = f(v)$
- L'électrode de référence doit avoir un potentiel constant : $E_{\text{réf}} = \text{cste}$.
- Donc e , la ddp mesurée par le voltmètre entre les deux électrodes est une fonction du volume v : $e_1 = f(v) - E_{\text{réf}}$, où $E_{\text{réf}}$ dépend de l'électrode de référence utilisée.

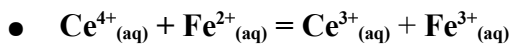
Dosage des ions ferreux Fe^{2+} par les ions cérique Ce^{4+}

$$E^\circ (\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) = 1,71 \text{ V} ; \quad E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

Présentation

- On suit le dosage par potentiométrie ; on mesure la f.e.m., notée e , aux bornes de deux électrodes en fonction du volume versé à l'aide d'un millivoltmètre :
 - une électrode de platine, appelée électrode de mesure ou électrode de travail, qui est au contact de la solution de potentiel unique à l'équilibre, noté simplement E ;
 - une électrode de référence secondaire, le plus souvent une électrode au calomel saturé, de potentiel constant, $E_{\text{CS}} = 0,24 \text{ V}$, qui est reliée à la solution par une paroi poreuse qui sert de pont électrolytique.

Si le millivoltmètre est correctement branché :
il mesure la f.e.m. $e = E - E_{\text{CS}} \Leftrightarrow E = e + E_{\text{CS}}$.
 $e = f(v)$ est donnée ci-contre



où $n_{\text{éch}} = 1$ et $K^\circ = 5.10^{15}$

- Soit Fe^{2+} : C_0 et V_0 et Ce^{4+} : C_1 et V

à l'équivalence, il y a une brusque variation de la f.e.m. e qui permet de visualiser le point équivalent et le volume équivalent V_e correspondant :

$$n(\text{Fe}^{2+}) = C_0 V_0 = n(\text{Ce}^{4+}) = C_1 V_e$$

Indicateur coloré redox

- Il faut un couple redox dont les deux formes, oxydée et réduite, n'ont pas la même couleur et dont le potentiel standard d'oxydoréduction E°_{IC} soit proche du potentiel d'oxydoréduction de la solution à l'équivalence (point d'inflexion de la courbe au saut de potentiel).

- Dans le cas du dosage étudié, on utilise le couple de la ferroïne :

$$E^\circ_{\text{IC}} = 1,06 \text{ V pour } [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+} \text{ (bleu)} / [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} \text{ (rouge)}$$

(phen) = orthophénantroline = ligand bidentate ci-contre

