

Préparation Olympiades Internationales de Chimie 2020

Chimie des solutions (partie 2) : Réactions d'oxydo-réduction

Table des matières

Introduction	1
1 Généralités sur l'oxydo-réduction	2
1.1 Définitions préalables	2
1.2 Nombre d'oxydation	2
1.3 Equilibres d'oxydo-réduction	3
2 Première approche thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction	4
2.1 Notion de potentiel	4
2.2 Loi de Nernst et sens d'évolution d'une réaction d'oxydo-réduction	5
2.3 Diagramme de prédominance	6
3 Applications : pile et dosage	6
3.1 Les piles	6
3.2 Dosage par réaction d'oxydo-réduction	9
3.2.1 Dosage potentiométrique	9
3.2.2 Dosage colorimétrique	12
4 Solutions aux exercices	13

Introduction

Ce cours fait partie du programme de préparation aux 52^{ème} Olympiades Internationales de Chimie dispensé au Lycée du Parc de Lyon. Il sera alors décrit quelques notions importantes de chimie des solutions, en accord avec le programme de présélection 2020 des Olympiades. Une étude succincte des réactions acido-basiques en solutions aqueuses sera d'abord effectuée avant d'aborder dans une seconde partie les réactions d'oxydoréduction. Ces cours auront entre autre été librement inspirés par ceux de Bruno Vuillemin, professeur à l'Université de Bourgogne.

Le lecteur curieux pourra se référer pour plus d'informations aux ouvrages de Fosset (Chimie Tout-en-Un PCSI chez Dunod), de Paul Arnaud (Chimie Physique chez Dunod) ou de Bernard (Techniques expérimentales en Chimie chez Dunod).

1 Généralités sur l'oxydo-réduction

1.1 Définitions préalables

Oxydation d'une espèce : Perte d'électron(s) de cette espèce selon $X = X^+ + e^-$.

Réduction d'une espèce : Gain d'électron(s) de cette espèce selon $Y + e^- = Y^-$.

X et Y représentent dans les deux cas des ions ou des molécules neutres.

Oxydant : Espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons, donc de se réduire.

Réducteur : Espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons, donc de s'oxyder.

Couple oxydo-réducteur : Couple d'espèces noté Ox/Red que l'on peut relier par une relation d'échange électronique : $Ox + ne^- = Red$.

Exemples : Le Diode I_2 est l'oxydant du couple I_2/I^- : $I_2 + 2e^- = 2I^-$

Le sodium métallique Na est le réducteur du couple Na^{2+}/Na : $Na(s) = Na^+(aq) + e^-$.

On fera attention au fait qu'une même espèce chimique peut appartenir à deux couples Ox/Red différents. On parle alors d'**ampholyte** oxydoréducteur.

Exemple : Fe^{2+} est l'oxydant (ou la forme oxydée) du couple Fe^{2+}/Fe : $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$

Fe^{2+} est le réducteur (ou la forme réduite) du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} : $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$

Notons que le signe "=" ne signifie pas que la réaction est équilibrée mais qu'elle est renversible. Enfin, plus un oxydant est fort, plus le réducteur "associé" est faible.

1.2 Nombre d'oxydation

Le **nombre (ou degré) d'oxydation** DO d'un atome dans un ion ou une molécule est un nombre (positif ou négatif) qui caractérise l'importance de la perte ou du gain d'électron(s) de cet élément par rapport à l'atome neutre.

Il représente donc l'état d'oxydation d'un élément chimique engagé dans un ion ou une molécule. C'est alors la charge que cet élément porterait si on attribuait arbitrairement les électrons des liaisons impliquant cet élément de la façon suivante :

- Entre deux atomes du même élément, on attribue à chacun l'un des électrons du doublet ou des doublets des liaisons.
- Entre deux atomes différents, on attribue les électrons de liaison **au plus électronégatif**.

Par conséquent une **oxydation équivaut à une augmentation du DO**, une **réduction équivaut à une diminution du DO**.

Le DO sera notamment utile à la prévision de la réactivité chimique entre deux entités et à l'équilibrage des réactions d'oxydo-réduction et on le notera entre parenthèses en chiffres romains au dessus de l'élément considéré.

Généralités sur le calcul de DO :

1. Dans un édifice chimique, la somme des degrés d'oxydation est égale à la charge électrique de l'édifice.

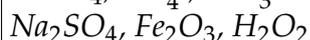
Exemple : Pour le permanganate de potassium $KMnO_4$: $1 \times DO(K) + 1 \times DO(Mn) + 4 \times DO(O) = 0$.

- Le DO des éléments d'un corps simple (O_2 , C, Fe, H_2 ...) est égal à 0.
- L'oxygène O a généralement un DO de -II (oxyde) ou parfois -I (dans les peroxydes).
- L'hydrogène H est au DO = +I lorsqu'il est uni à des éléments non métalliques et est au DO = -I lorsqu'il est uni à des éléments métalliques. (comme pour les hydrures H^- , dans LiH, etc...).
- Les alcalins (1^{re} colonne du tableau périodique) ont un DO = +I lorsqu'ils sont combinés à d'autres éléments.
- Les alcalino-terreux (2^{me} colonne du tableau périodique) ont un DO = +II lorsqu'ils sont combinés à d'autres éléments.

Exemples : Considérons la molécule d'acide chlorhydrique HCl. Le chlore étant plus électronégatif que l'hydrogène, on attribue les électrons de la liaison H-Cl à Cl qui se retrouve avec un électron excédentaire par rapport à la valence de l'élément chlore. D'où $DO(Cl) = (-I)$ (cela correspond bien à la charge de Cl^-). En outre, l'hydrogène a perdu son électron et son $DO(H) = (+I)$. (ce qui correspond à la charge de H^+ .)

Calculons maintenant les DO de l'azote et des oxygènes dans le cas de l'ion nitrate NO_3^- . Les électrons des liaisons (cf formule de Lewis) sont tous attribués aux oxygènes, plus électronégatifs que l'azote qui perd ainsi tous ses électrons, d'où $DO(N) = (+V)$. Chaque oxygène fait le plein de sa couche externe et possède un $DO(O) = (-II)$.

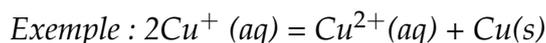
Exercice 1 : Calculer les DO dans les molécules et ions suivants :



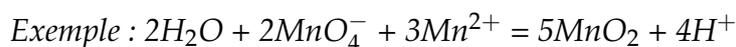
A l'aide des DO déterminés, préciser si les réactions permettant de passer de l'acide perchlorique aux ions perchlorates d'une part, des chlorates aux perchlorates d'autre part, sont ou non des réactions d'oxydoréduction.

↪ Correction à la fin du polycopié.

On appellera réaction de **dismutation** par ailleurs une réaction où le DO d'un même élément se voit augmenter et diminuer simultanément.

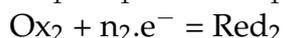


On appellera réaction de **médiamutation** ou de rétrodismutation la réaction « inverse » d'une dismutation.

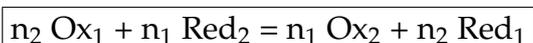


1.3 Equilibres d'oxydo-réduction

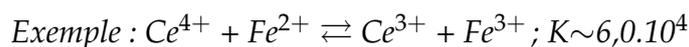
Considérons deux couples redox : Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 :



Si Ox_1 est plus fort que Ox_2 (soit Red_2 plus fort que Red_1), il y a équilibre d'échange d'électrons, appelé équilibre d'oxydoréduction qui peut se réaliser selon :



de constante K d'autant plus grande que l'écart entre la force de Ox_2 et Ox_1 est importante. Si K est très grande, on parle alors de **réaction d'oxydoréduction**.



MÉTHODOLOGIE POUR ÉQUILIBRER UNE RÉACTION D'OXYDO-RÉDUCTION :

• Etape 1 : écrire chaque demi-équation redox et ajuster les coefficients stoechiométriques associés.

1. Choisir les coefficients stoechiométriques devant l'espèce oxydée et l'espèce réduite de façon à assurer la conservation des éléments.
2. Assurer la conservation de l'élément oxygène en ajoutant des molécules d'eau H_2O (en général du côté du réducteur) en stoechiométrie adaptée.
3. Assurer la conservation de l'élément hydrogène en ajoutant des protons H^+ (en général du côté de l'oxydant) en stoechiométrie adaptée.
4. Ajuster les charges en notant le bon nombre d'électrons nécessaires.

Une autre technique serait d'utiliser les nombres d'oxydation : après ajustement stoechiométrique des éléments des espèces Ox et Red (hors H et O), on détermine les DO relatifs aux atomes subissant une oxydation ou une réduction. On calcul ensuite la variation du DO qui correspond au nombre d'électrons échangés et on équilibre ce nombre d'électrons échangés. Enfin on équilibre les charges avec des ions H^+ puis les atomes d'oxygène avec des molécules d'eau H_2O .

• Etape 2 : Ajuster l'équation globale, en faisant une combinaison linéaire des deux demi-équations de façon à assurer un même nombre d'électrons échangés entre les deux couples

• Etape 3 : Vérifier la conservation en élément et en charge!

Exercice 2 : a. Equilibrer les demi-équations redox relatives au couple MnO_4^- (permanganate)/ Mn^{2+} et Fe^{3+}/Fe^{2+}
b. Donner l'équation d'oxydo-réduction entre l'ion permanganate et l'ion fer II.
c. Ecrire la réaction d'oxydation de Fe^{2+} par $Cr_2O_7^{2-}$ en considérant les couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et en équilibrant les demi-équations redox en utilisant la seconde méthode passant par le calcul des nombres d'oxydation.
 ~> Correction à la fin du polycopié.

En règle générale, **ce sera l'oxydant le plus fort qui réagira avec le réducteur le plus fort...** Mais comment qualifier la notion de "force" d'un oxydant ou d'un réducteur?

Par analogie avec les couples acido-basiques, on cherchera à classer les couples redox sur une échelle, en utilisant donc une grandeur thermodynamique : le potentiel standard du couple redox.

2 Première approche thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

2.1 Notion de potentiel

Considérons tout d'abord un métal (conducteur électronique) dans un électrolyte (conducteur ionique), constituant ce qu'on appelle une **électrode**. Une chute de potentiel $\Delta V = V_{metal} - V_{solution}$ se produira au proche de la surface de l'électrode. Il n'est physiquement pas possible de mesurer un potentiel V_i (V_{metal} ou $V_{solution}$) mais on peut mesurer une différence de potentiel ΔE au moyen d'une autre électrode dite de **référence** ayant elle-même une chute de potentielle $\Delta V_{ref} = V_{ref} - V_{solution}$ qui est fixée comme constante. Au moyen

d'un voltmètre branché entre les deux électrodes, qui constitue alors une **pile**, on mesure alors $\Delta E = \Delta V - \Delta V_{ref} = V_{metal} - V_{ref}$. Par abus de langage, on parlera de **potentiel d'électrode** E la valeur de ΔE par rapport à l'électrode de référence utilisée. L'électrode normale à hydrogène (ENH) qui met en jeu le couple rédox H^+ / H_2 constitue une référence (expérimentale) de potentiel.

Le but est maintenant de prévoir l'évolution d'un équilibre d'oxydoréduction. Pour ce faire, on classera tout d'abord les couples Ox/Red considérés sur une échelle de potentiel et on exprimera par ailleurs la force d'un oxydant (ou d'un réducteur) par rapport à au couple Ox/Red de référence : H^+ / H_2 . En effet, chaque couple redox admettra un potentiel $E(Ox/Red)$ dit d'oxydo-réduction qui correspond au potentiel d'équilibre d'une électrode au contact de ce couple et par rapport à l'ENH.

NB : L'électrode de référence est en fait l'électrode standard à hydrogène ESH, la version thermodynamique conceptuelle de l'ENH dans les conditions standards. En pratique, on mesurera des différence de potentiel par rapport à des électrodes de référence plus commodes à mettre en place, telle que l'électrode au calomel saturé (ECS) ou l'électrode au chlorure d'argent. Dans tous les cas il sera nécessaire de toujours préciser la référence utilisée !

2.2 Loi de Nernst et sens d'évolution d'une réaction d'oxydo-réduction

Pour une réaction écrite dans le sens de la réduction : $\alpha Ox + n e^- = \beta Red$, il est possible de calculer le potentiel redox de ce couple **par rapport à l'ENH** via la loi de Nernst :

$$E(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{(a_{Ox})^\alpha}{(a_{Red})^\beta} \right) \quad (1)$$

$E^\circ(Ox/Red)$ représente le **potentiel standard du couple Ox/Red** donné généralement à 25°C (ne dépend que de la température), a_i est l'activité de l'espèce i considérée (assimilée à la concentration de i pour des solutions diluées), $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits, T la température, n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday valant $F=96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Si la demi-réaction fait intervenir des ions H_3O^+ ou OH^- , leur concentration interviendra dans l'expression du potentiel.

Enfin pour un couple donné et la demi-équation qui lui correspond, écrite dans le sens de la réduction, l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ à T et P considérées sera exprimée par :

$$\Delta_r G = -n.F.E(Ox/Red) \quad (2)$$

Exercice 3 : a. Donner à l'aide de la loi de Nernst $E(MnO_4^- / Mn^{2+})$, $E(Fe^{3+} / Fe^{2+})$, $E(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+})$ en fonction de la température et des concentrations des espèces considérées.

b. Donner l'enthalpie libre standard de réaction des ions permanganates avec les ions fer II. Donner l'enthalpie libre standard de réaction des ions chrome III avec les ions fer III. Laquelle de ces deux réactions est favorisée thermodynamiquement ?

Données : $E^\circ(MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V/ENH}$, $E^\circ(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V/ENH}$, $E^\circ(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}) = 1,36 \text{ V/ENH}$ \rightsquigarrow Correction à la fin du polycopié.

Pour une réaction redox, la valeur de $\Delta_r G$ obtenue par combinaison linéaire des enthalpies libres individuelles des demi-réactions redox (cf exercice ci-dessus) permettra de définir si la réaction est spontanée thermodynamiquement ($\Delta_r G < 0$) ou non ($\Delta_r G > 0$). On pourra en

outre remonter à la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction si l'on calcul l'enthalpie libre standard de réaction compte tenu que

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad (3)$$

On démontre ainsi aisément que la réaction thermodynamiquement favorisée aura lieu entre l'oxydant le plus fort (càd celui du couple redox ayant le potentiel standard le plus élevé) avec le réducteur le moins fort (càd celui du couple redox ayant le potentiel standard le plus faible) : c'est ce qu'on appelle tout à fait informellement la "règle du gamma", par référence au tracé que l'on fait entre espèces redox positionnées sur une échelle des potentiels standards (cf partie sur le dosage pour un exemple).

Exercice 4 : Calculer la constante de réaction de la réaction des ions permanganates avec les ions fer II.

Données : $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V/ENH}$, $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V/ENH}$.

↪ Correction à la fin du polycopié.

2.3 Diagramme de prédominance

Dans le cas de l'exercice 3 et 4, il était possible de prévoir le sens naturel de réaction d'oxydoréduction des ions permanganates avec le fer (II) en étudiant l'allure des diagrammes de prédominance ou d'existence et leur superposition.

En effet, pour un couple Ox/Red donné de potentiel standard E° : d'après la loi de Nernst, à $E < E^\circ$, la forme Red prédomine. Si $E = E^\circ$, $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$ et si $E > E^\circ$, c'est la forme Ox qui domine.

Ainsi dans le cas des ions Fe^{2+} et MnO_4^- , la superposition des diagrammes de prédominance montre qu'il n'est pas possible de trouver un domaine de stabilité commun aux espèces MnO_4^- et Fe^{2+} . Ces deux espèces sont donc amenés à réagir pour fournir les ions Fe^{3+} et Mn^{2+} pour lesquels il existe effectivement un domaine commun de stabilité.



FIGURE 1 – Diagramme de prédominance

3 Applications : pile et dosage

3.1 Les piles

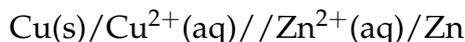
Une **pile** est un générateur électrochimique non rechargeable donc basé sur une réaction non renversable (pour des raisons cinétiques) au moyen d'un générateur extérieur.

Un **accumulateur** est un générateur électrochimique rechargeable, donc basé sur une réaction renversable.

On a constitution d'une pile dès lors que l'on relie électriquement dans un électrolyte deux électrodes de potentiels différents. La **force électromotrice** de la pile ($fem > 0$) est égale à la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes.

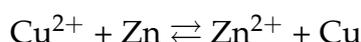
Étudions le cas de la pile Daniell. La pile Daniell est un assemblage de deux **demi-piles** basée sur des systèmes redox : une électrode de cuivre Cu dans une solution de Cu^{2+} et une électrode de zinc Zn dans une solution de Zn^{2+} .

Convention d'écriture :



où / symbolise un changement de phase et // une jonction ionique (pont salin ou membrane).

Calcul de fem On a $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=+0,34 \text{ V/ENH}$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})=-0,76 \text{ V/ENH}$. La réaction spontanée quand la pile débite sera



provenant de la somme des demi-équations $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ et $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$. Pour être sûr que cette réaction ait lieu dans ce sens en fait, il faut calculer le potentiel de Nernst de chaque demi-pile :

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,03 \log[\text{Cu}^{2+}] \quad (4)$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03 \log[\text{Zn}^{2+}] \quad (5)$$

On voit que $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) < E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ pour $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}] > 10^{36,7}$ donc quelque soit les concentrations initiales cela ne changera rien à la spontanéité thermodynamique de la réaction (ce n'est pas toujours le cas!) et la borne + (là où arrive les électrons et où a lieu la réaction de réduction) sera toujours constituée de l'électrode de cuivre.

Zn est donc oxydé en Zn^{2+} , les électrons "partent" du Zn : il y a oxydation, le Zn est l'**anode** de la pile.

Cu^{2+} est réduit en Cu, les électrons "arrivent" au cuivre : il y a réduction, le cuivre est la **cathode** de la pile.

La fem peut être mesurée par un voltmètre et calculée par la loi de Nernst :

$$fem = E^+ - E^- = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \quad (6)$$

$$fem = [E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})] + 0,03 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{initial}}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{initial}}} \quad (7)$$

Pour des concentrations initiales identiques $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$ par exemple, on trouve $fem = 1,1 \text{ V}$.

Calcul des concentrations finales dans chaque compartiments :

$$\Delta rG^\circ_T = -RT \ln K$$

$$\text{Or } \Delta rG^\circ_T = -2F[E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})]$$

En égalisant les deux expressions et en passant au log décimal :

$$\log K = \frac{1}{0,03} \cdot [E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})] = 36,7 \quad (8)$$

La réaction est totale.

	[Cu ²⁺] en mol/L	[Zn ²⁺] en mol/L
t=0	10 ⁻²	10 ⁻²
t>(t=0)	10 ^{-2-x}	10 ^{-2+x}
t _{equilibre}	~0	2.10 ⁻²

Quand la pile débite, on voit que E(Cu²⁺/Cu) va diminuer et que E(Zn²⁺/Zn) va augmenter (cf loi de Nernst), donc que la fem va diminuer. Lorsque l'équilibre est atteint, on a fem=0 soit :

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \quad (9)$$

Effet d'une augmentation de pH dans le compartiment anodique :

On notera que le pH peut aussi avoir une influence sur le fem de certaines piles : pour la pile Daniell par exemple, augmenter le pH conduit à l'apparition d'hydroxyde de zinc qui conduit à augmenter la fem de la pile si le compartiment cathodique est inchangé.

En effet on aura l'équilibre suivant : $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$ de pKs = 13,7.

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03 \log[\text{Zn}^{2+}] \quad (10)$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03 \log(K_s / [\text{OH}^-]^2) \quad (11)$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03 \log(K_s \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_e^2) \quad (12)$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03 \log(K_s / K_e^2) - 0,06 \cdot \text{pH} \quad (13)$$

Comme fem = E(Cu²⁺/Cu) - E(Zn²⁺/Zn), la fem augmentera bien avec le pH du compartiment anodique.

Exercice 5 : Soit la pile Li / Li⁺ (0,1 mol/L) // F⁻ (0,01 mol/L), F₂ (10⁵ bars) / Pt. Donner :

- La réaction redox qui a lieu dans chaque compartiment
- Le pôle positif
- La fem
- La réaction chimique qui a lieu lorsque la pile débite
- La constante d'équilibre de cette réaction
- Le $\Delta rG^\circ(298\text{K})$ de cette réaction On donne $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04 \text{ V/ENH}$ et $E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,87 \text{ V/ENH}$.

Pour aller plus loin : faire de même avec la pile Pt / Fe³⁺ (0,1 mol/L), Fe²⁺ (0,1 mol/L) // Ag⁺ (0,01 mol/L) / Ag. On donne $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V/ENH}$ et $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V/ENH}$.

↪ Correction à la fin du polycopié.

3.2 Dosage par réaction d'oxydo-réduction

Intéressons nous au dosage des ions Sn^{2+} ($E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V/ENH}$) par des ions Co^{3+} ($E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,82 \text{ V/ENH}$) que l'on peut réaliser soit par mesure du potentiel rédox du milieu (càd par **potentiométrie**), en utilisant une électrode de platine et une ECS, soit par utilisation d'un indicateur coloré.

3.2.1 Dosage potentiométrique

Un potentiomètre (voltmètre) mesure la différence de potentiel entre une **électrode indicatrice** (ou de travail) et une **électrode de référence**, plongées dans la solution à étudier. On en profitera pour noter la classification des différentes sortes d'électrodes (qui pour rappel est l'association d'un conducteur électronique (métal, graphite, etc) et d'un conducteur ionique (solution électrolytique), soit une demi-pile) en trois types :

1^{ère} espèce	Un métal plonge dans une solution contenant son cation. Exemple : $\text{Ag}_{(s)} \text{Ag}_{(aq)}^+$
2^{ème} espèce	Un métal recouvert d'un de ses précipités plonge dans une solution contenant l'anion du précipité. Exemple : $\text{Ag}_{(s)} \text{AgCl}_{(s)}, \text{Cl}_{(aq)}^-$
3^{ème} espèce	Un métal inerte ou du graphite plonge dans une solution contenant les deux espèces d'un couple oxydant/réducteur. Exemple : $\text{Pt}_{(s)} \text{Fe}_{(aq)}^{2+}, \text{Fe}_{(aq)}^{3+}$

Le potentiel d'une **électrode indicatrice** dépend de la concentration en espèces électroactives présentes en solution. Selon la nature des espèces dont on veut mesurer la concentration, on pourra utiliser plusieurs types d'électrodes indicatrices : des électrodes métalliques (exemple de l'électrode d'argent qui est une électrode de 1^{ère} espèce, ou de l'électrode de platine qui est une électrode de 3^{ème} espèce), ou encore des électrodes spécifiques. Ces dernières mesurent la différence de potentiel de part et d'autre d'une membrane sélective à l'espèce en question : c'est notamment le cas de l'électrode en verre utilisée pour mesurer le pH d'une solution, mais aussi d'autres électrodes sensibles par exemple aux fluorures, aux ions calcium ou au dioxyde de carbone.

Puisque l'on ne peut mesurer que des différences de potentiel, on utilisera toujours en parallèle d'une électrode indicatrice une **électrode de référence**, de potentiel fixe (constant) pour une température donnée (le potentiel d'une électrode de référence ne dépendant que de la température) et tabulé par rapport à l'ESH. Les électrodes de référence usuelles sont de seconde espèce :

Électrode de référence	Composition	$E_{\text{réf}} / \text{V}$
Chlorure d'argent	$\text{Ag}_{(s)} \text{AgCl}_{(s)}, \text{KCl}_{(\text{sat.})}$	0,199
Calomel saturée (E.C.S.)	$\text{Hg}_{(\ell)} \text{Hg}_2\text{Cl}_2_{(s)}, \text{KCl}_{(\text{sat.})}$	0,248
Sulfate mercurieux	$\text{Hg}_{(\ell)} \text{Hg}_2\text{SO}_4_{(s)}, \text{K}_2\text{SO}_4_{(\text{sat.})}$	0,650

Exemples d'électrodes de référence. Les potentiels de référence sont donnés à 298 K par rapport à l'E.S.H.

FIGURE 2 – Quelques électrodes de références classiques

Exercice 6 : *Etablir par la loi de Nernst le potentiel du couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ et conclure quant au moyen utilisé pour garder un tel potentiel constant. \rightsquigarrow Correction à la fin du polycopié.*

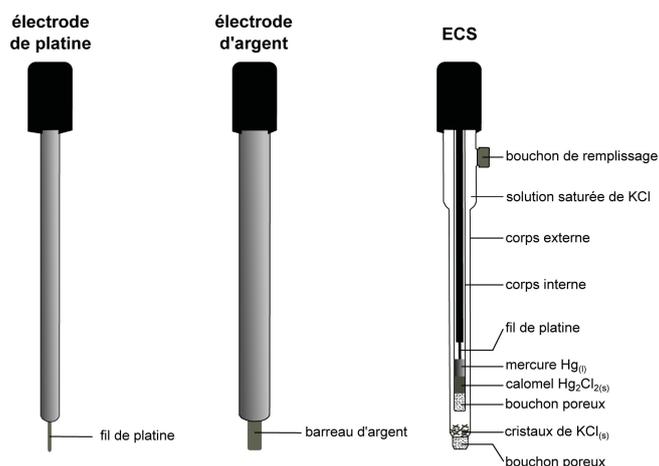
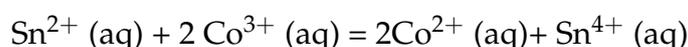


FIGURE 3 – Schémas d'électrodes indicatrices et de référence

La réaction de dosage est :



La réaction est totale :

$$K = \exp(-\Delta rG / RT) = \exp([-2F.(E^\circ(\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+})) / RT) = 2,9.10^{56} \quad (14)$$

On pourra réaliser le tableau d'avancement suivant (quantités en mol) :

	$\text{Sn}^{2+} +$	$2 \text{Co}^{3+} =$	$2 \text{Co}^{2+} +$	Sn^{4+}
t=0	CsVs	CcVc		
teq > t > 0	$\text{CsVs} - \frac{1}{2} \cdot \text{CcVc}$	0	CcVc	$\frac{1}{2} \cdot \text{CcVc}$
teq	0	0	CcVe = 2.CsVs	CsVs
t > teq	0	$\text{CcVc} - 2 \cdot \text{CsVs}$	2.CsVs	CsVs

AVANT l'équivalence :

$$E(/ENH) = E^\circ(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) + 0,03 \cdot \log \left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]_{\text{avant.eq}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{avant.eq}}} \right) \quad (15)$$

En remplaçant avec les expressions du tableau d'avancement et compte-tenu que $2 \text{CsVs} = \text{CcVe}$, alors :

$$E(/ENH) = E^\circ(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) + 0,03 \cdot \log \left(\frac{V_c}{V_e + V_c} \right) \quad (16)$$

Si l'on utilise une ECS lors des mesures (ou toute autre électrode de référence), il faudra bien penser à se ramener au potentiel par rapport à l'ESH en corrigeant le potentiel mesuré : $E(/ESH) = E(/ECS) - 0,248$ en V/ESH.

A $V_c = \frac{V_e}{2}$, on aura :

$$E(/ENH) = E^\circ(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) \quad (17)$$

APRES l'équivalence :

$$E(/ENH) = E^{\circ}(Co^{3+}/Co^{2+}) + 0,03 \cdot \log \left(\frac{[Co^{3+}]_{apres.eq}}{[Co^{2+}]_{apres.eq}} \right) \quad (18)$$

Soit :

$$E(/ENH) = E^{\circ}(Co^{3+}/Co^{2+}) + 0,06 \cdot \log \left(\frac{V_c - V_e}{V_e} \right) \quad (19)$$

Si l'on utilise une ECS lors des mesures (ou toute autre électrode de référence), il faudra bien penser à se ramener au potentiel par rapport à l'ESH en corrigeant le potentiel mesuré : $E(/ESH) = E(/ECS) - 0,248$ en V/ESH.

Pour $V_c = 2 V_e$, on aura :

$$E(/ENH) = E^{\circ}(Co^{3+}/Co^{2+}) \quad (20)$$

A l'équivalence, le potentiel n'est pas défini en soi : on a un **potentiel mixte** (et non plus défini par l'un ou l'autre des couples redox mis en jeu).

Le suivi du potentiel en fonction du volume de Co^{3+} versé met en évidence un saut de potentiel à l'équivalence, et permet alors de remonter à la concentration inconnue en ions Sn^{2+} (Fig. 4).

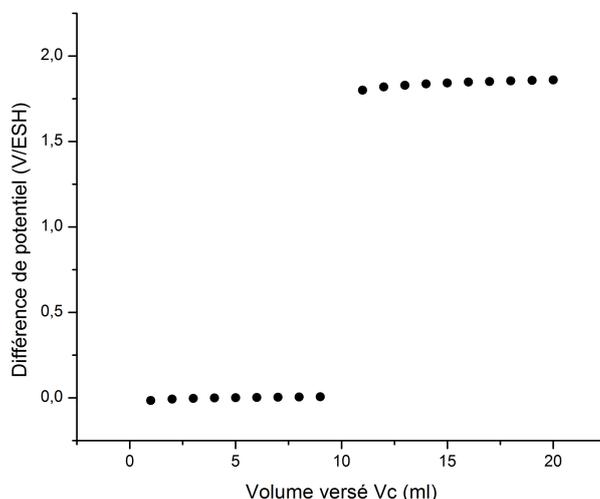


FIGURE 4 – *Courbe de dosage* : Représentation graphique de la différence de potentiel mesurée ΔE en V/ESH par rapport au volume versé V_c en mL. On détermine ensuite par la méthode des tangentes ou de la dérivée le volume à l'équivalence, au saut de potentiel : $V_e = 10$ mL. Puisqu'à l'équivalence $C_c V_e = 2 C_s V_s$, connaissant C_c , V_e et V_s on en déduit la concentration inconnue en ion étain (+II) C_s .

On peut également réaliser ce dosage par méthode colorimétrique avec un indicateur coloré.

3.2.2 Dosage colorimétrique

Un **indicateur d'oxydoréduction** est une molécule (ou un ion) organique dont la forme oxydée possède une couleur différente de la forme réduite. Pour un dosage, le potentiel du couple I_{Ox}/I_{Red} doit être voisin du potentiel à l'équivalence.

Avant l'équivalence, on est dans un milieu réducteur et c'est la forme réduite de l'indicateur qui sera visible.

Après l'équivalence on est dans un milieu oxydant et c'est donc la forme oxydée qui sera visible (cf Figure 5).

Les solutions aqueuses des formes oxydées et réduites de l'indicateur coloré rédox sont donc de couleurs différentes.

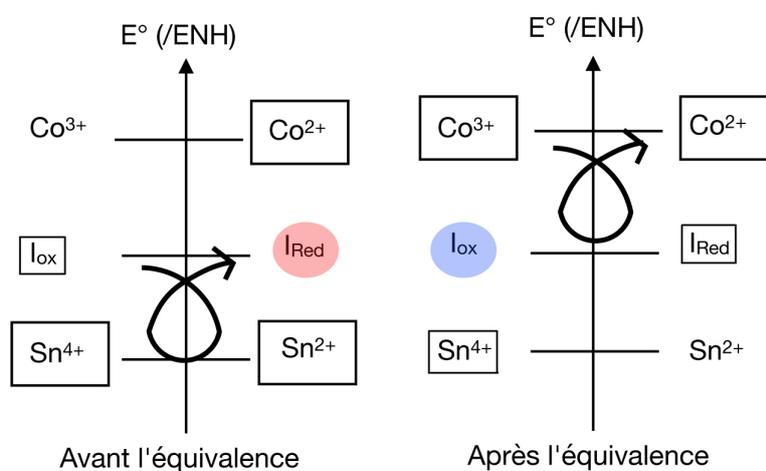


FIGURE 5 – Dosage par réaction d'oxydoréduction

Contrairement aux indicateurs acido-basiques, les zones de virages ne sont pas précisées pour les indicateurs colorés rédox, car ce sont des plages de potentiel étroites déduites de la formule de Nernst.

Indicateur	$E_{/E.S.H.}^\circ / V$ à 25 °C et pH = 0	Couleurs des solutions	
		milieu oxydant	milieu réducteur
Ferroïne	1,06	bleu	rouge
2,6-Dichloroindophénol	0,67	bleu	incolore
Bleu de méthylène	0,53	bleu	incolore

4 Solutions aux exercices

Solution exercice 1 :

Il suffit d'attribuer les électrons à l'élément le plus électronégatif pour une liaison considérée et faire en sorte que la somme des DO vaille la charge totale de l'édifice considéré.

HClO_4 : DO(O) = -II, DO(H) = +I, DO(Cl) = +VII

ClO_4^- : DO(O) = -II, DO(Cl) = +VII : la réaction de passage de l'acide perchlorique aux ions perchlorate n'est pas une réaction redox (pas de changement de DO) mais une réaction acide/base.

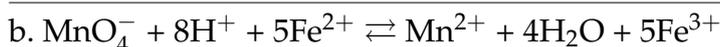
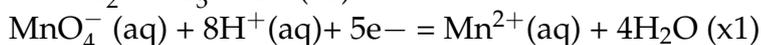
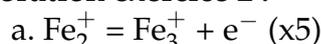
ClO_3^- : DO(O) = -II, DO(Cl) = +V : La réaction permettant de passer des chlorate aux perchlorate est une réaction d'oxydation. (augmentation du DO).

Na_2SO_4 : DO(Na)=+II, DO(S)=+VI, DO(O)=-VIII

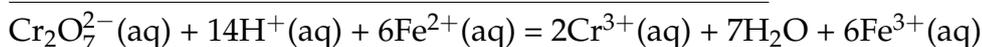
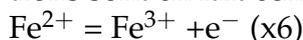
Fe_2O_3 : DO(O) = -II, DO(Fe) = +III

H_2O_2 : DO(H)= +I, DO(O) = -I.

Solution exercice 2 :



NB : DO(Cr dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) = +VI et DO(Cr dans Cr^{3+}) = +III. 3 électrons sont échangés par atomes de chrome, hors deux chromes sont impliqués dans la demi-équation et donc 6 électrons sont en fait échangés.



Solution exercice 3 :

a. Cf demi-équation de la solution de l'exercice 2 :

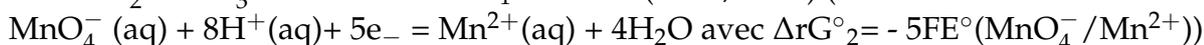
$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - \frac{RT}{5F} \ln \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8} \right) \quad (21)$$

$$E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \quad (22)$$

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) - \frac{RT}{6F} \ln \left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}} \right) \quad (23)$$

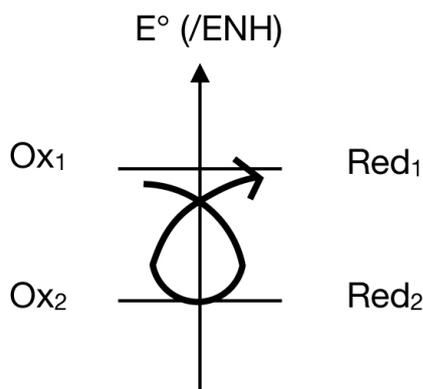
$$(24)$$

b. $5\text{Fe}_2^+ = 5\text{Fe}_3^+ + 5e^-$ avec $\Delta rG^\circ_1 = +5FE^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$ (inversion de sens d'écriture)



Soit $\Delta rG^\circ_3 = 5F(E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})) = -3,57 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta rG^\circ_3 < 0$: la réaction évoluera dans le sens gauche-droite dans les conditions standards : on retrouve alors la "règle du gamma" : pour deux couples $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$ et $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$ tels que $E^\circ_1 > E^\circ_2$, la réaction entre Ox_1 et Red_2 sera spontanée thermodynamiquement.



En procédant de même avec la réaction $2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, le calcul de l'enthalpie libre associée donne $\Delta_r G^\circ_4 = 3,41 \cdot 10^5 > 0$: la réaction n'est pas spontanée dans le sens gauche-droite et dans les conditions standards.

Connaissant température et concentration, on peut ensuite déterminer le sens d'évolution d'une réaction redox en dehors des conditions standards avec une méthodologie identique à celle exposée précédemment, à savoir en calculant le $\Delta_r G = -n \cdot F \cdot \Delta E$ de la réaction considérée et en le comparant par rapport à 0. On peut aussi remonter à la différence de potentiel associée ΔE en fonction des potentiels standards des différents couples considérés, grâce à la relation de Nernst.

Solution exercice 4 :

En repartant des résultats de l'exercice 3 : $\Delta_r G^\circ_3 = 5F(E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})) = -3,57 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta_r G^\circ_3 = -RT \ln K_T$ et à $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ on a $K = 3,9 \cdot 10^{62}$

Solution exercice 5 :

Soit la pile $\text{Li} / \text{Li}^+ (0,1 \text{ mol/L}) // \text{F}^- (0,01 \text{ mol/L}), \text{F}_2 (10^5 \text{ bars}) / \text{Pt}$, à $T = 298 \text{ K}$.

Après application de la règle du gamma, on pourra prévoir :

-Une oxydation à l'anode (pôle - de la pile) : $\text{Li} = \text{Li}^+ + e^-$

-Une réduction à la cathode (pôle + de la pile) : $\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$

Lorsque la pile débite : $2\text{Li} + \text{F}_2 \rightleftharpoons 2\text{Li}^+ + 2\text{F}^-$

$$E(\text{Li}^+/\text{Li}) = E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{[\text{Li}^+]} \right) = -3,10 \text{ V/ENH} \quad (25)$$

$$E(\text{F}_2/\text{F}^-) = E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{F}^-]^2 \times P^\circ}{c^\circ \times P_{\text{F}_2}} \right) = 2,93 \text{ V/ENH} \quad (26)$$

On aura pris $c^\circ = 1 \text{ M}$ et $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

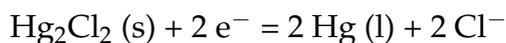
D'où $fem = E^+ - E^- = 6,03 \text{ V}$.

Calculons maintenant $\Delta_r G^\circ = -2F \cdot \Delta E^\circ = -2F(2,87 + 3,04) = -1,14 \cdot 10^6 \text{ J/mol}$.

Or $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$. Et à 298 K , $K(298 \text{ K}) = \exp(460)$

Solution exercice 6 :

Au sein de l'ECS est mis en jeu le couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) / \text{Hg} (\text{l})$ avec pour demi-équation redox associée :



Si l'on écrit la relation de Nernst :

$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + \frac{0,06}{2} \cdot \log \left(\frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{(a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2)} \right) \quad (27)$$

$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cl}^- (\text{aq})]}{c^\circ} \right) \quad (28)$$

où $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. On voit que pour garder un potentiel constant, il est nécessaire de garder constant la concentration en ions chlorures : d'où l'intérêt d'utiliser une solution saturée en chlorure de potassium en son sein.

Ce type d'électrode est peu à peu banni des laboratoires du fait de la toxicité du mercure sous forme liquide qu'elle contient.

Lilian Guillemeney-Guyennot
lilian.guillemeney@ens-lyon.fr
ENS de Lyon
Novembre 2019