



Cours pour la préparation aux Olympiades Internationales de la Chimie du lycée du Parc

Réactions d'oxydo-réduction

MONTORIER Fénril
+33 6 06 88 08 61
fenril.montorier@ens-lyon.fr

Ce cours se base sur un cours de Lilian GUILLEMENEY de l'ENS de Lyon,
pour la préparation aux olympiades internationales de la Chimie.

Préparation Olympiades Internationales de Chimie 2019

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

Table des matières

Introduction	1
1 Généralités sur l'oxydo-réduction	1
1.1 Définitions préalables	1
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	5
3 Applications : pile et dosage	6
3.1 Pile	6
3.2 Dosage par réaction d'oxydo-réduction	8
4 Solutions aux exercices :	9

Introduction

Ce cours fait partie du programme de préparation aux 51^{me} 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 2019 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 : $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$.

Exemple : Le Diode I_2 est l'oxydant du couple I_2/I^- : $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$

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

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 : $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$

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

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.

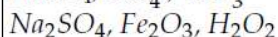
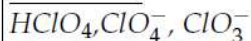
Généralités sur le calcul de DO :

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 : $1 \times \text{DO(K)} + 1 \times \text{DO(Mn)} + 4 \times \text{DO(O)} = 0$.
2. Le DO des éléments d'un corps simple (O_2 , C, Fe, H_2 ...) est égal à 0.
3. L'oxygène O a généralement un DO de -II (oxyde) ou parfois -I (dans les peroxydes).
4. 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...).
5. Les alcalins (1^{re} colonne du tableau périodique) ont un DO=+I lorsqu'ils sont combinés à d'autres éléments.
6. Les alcalino-terreux (2^{me} colonne du tableau périodique) ont un DO=+II lorsqu'ils sont combinés à d'autres éléments.

Exemple : 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 oxygène dans le cas de l'ion nitrate NO_3^- . Les électrons des liaisons (cf formule de Lewis) sont tous attribués aux oxygène, 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 $DO(O)=(-II)$.

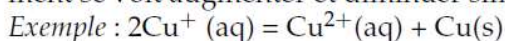
Exercice 1 : Calculer les DO dans les molécules et ions suivants :



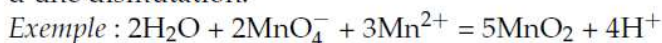
A l'aide des DO déterminés, préciser si les réactions permettant de passer de l'acide perchlorique aux ions perchlorate d'une part, des chlorate aux perchlorate d'autre part, sont ou non des réactions d'oxydoréduction.

↪ 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.

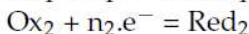
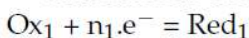


On appellera réaction de **médiamutation** ou de rétrodismutation la réaction « inverse » d'une dismutation.

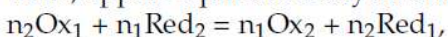


1.3 Equilibres d'oxydo-réduction

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

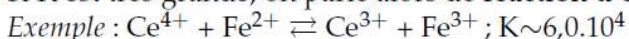


Si Ox_1 est plus fort que Ox_2 (soit Red_2 plus fort que Red_1), il y a équilibre d'échange d'électrons, appelé équilibre d'oxydoréduction qui peut se réaliser selon :



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**.



Par analogie avec les couples acido-basiques, on cherchera à classer les couples redox sur une échelle.

Méthodologie pour équilibrer une réaction d'oxydo-réduction :

• Étape 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 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
 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 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en considérant les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 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.

## 2 Première approche thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

### 2.1 Notion de potentiel

Considérons tout d'abord un métal dans un électrolyte, constituant ce qu'on appelle une **électrode**. Une chute de potentiel  $\Delta V = V_{\text{metal}} - V_{\text{solution}}$  se produira au proche de la surface de l'électrode. Il n'est physiquement pas possible de mesurer un potentiel  $V_i$  ( $V_{\text{metal}}$  ou  $V_{\text{solution}}$ ) mais on peut mesurer une différence de potentiel  $\Delta E$  au moyen d'une autre électrode dite de référence ayant elle-même une chute de potentielle  $\Delta V_{\text{ref}} = V_{\text{ref}} - V_{\text{solution}}$  qui est fixée comme constante. Au moyen d'un voltmètre branché entre les deux électrodes, qui constitue alors une **pile**, on mesure alors  $\Delta E = \Delta V - \Delta V_{\text{ref}} = V_{\text{metal}} - V_{\text{ref}}$ . Par abus de langage, on parlera de **potentiel d'électrode**  $E$  la valeur de  $\Delta E$  par rapport à l'électrode de référence utilisée. L'électrode normale à hydrogène (ENH) qui met en jeu le couple rédox  $\text{H}^+/\text{H}_2$  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 :  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . En effet, chaque couple redox admettra un potentiel  $E(\text{Ox}/\text{Red})$  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 comodes à mettre en place, telle que l'électrode au calomel saturé 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 :  $\alpha \text{Ox} + n e^- = \beta \text{Red}$ , il est possible de calculer le potentiel redox de ce couple **par rapport à l'ENH** via la loi de Nernst :

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

$E^\circ(\text{Ox/Red})$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{OH}^-$ , leur concentration interviendra dans l'expression du potentiel.

Enfin pour un couple donné et la demie-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  $\Delta_r G = -n.F.E(\text{Ox/Red})$ .

**Exercice 3 :** a. Donner à l'aide de la loi de Nernst  $E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ ,  $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ ,  $E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$  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 :  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V/ENH}$ ,  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V/ENH}$ ,  $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ V/ENH}$   $\rightsquigarrow$  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 calcule l'enthalpie libre standard de réaction compte tenu que  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ .

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

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

$\rightsquigarrow$  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 permanganate 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  $E^\circ$  : 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  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{MnO}_4^-$ , la superposition des diagrammes de prédominance montre qu'il n'est pas possible de trouver un domaine de stabilité commun aux espèces  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . Ces deux espèces sont donc amenés à réagir pour fournir les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  pour lesquels il existe effectivement un domaine commun de stabilité.

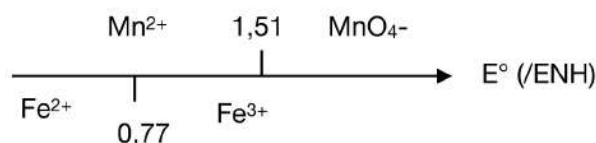


FIGURE 1 – Diagramme de prédominance

### 3 Applications : pile et dosage

#### 3.1 Pile

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

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

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.

Etudions 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 :

$Cu(s)/Cu^{2+}(aq)//Zn^{2+}(aq)/Zn$  où / symbolise un changement de phase et // une jonction ionique (pont salin ou membrane).

**Calcul de fem** On a  $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0,34 \text{ V/ENH}$  et  $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V/ENH}$ . La réaction spontanée quand la pile débite sera  $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$ , provenant de la somme des demi-équations  $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$  et  $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$ . Pour être sûr que cette réaction ait lieu dans ce sens en fait, il faut calculer le potentiel de Nernst de chaque demi-pile :

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

$$E(Zn^{2+}/Zn) = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + 0,03 \log[Zn^{2+}] \quad (3)$$

$$(4)$$

On voit que  $E(Cu^{2+}/Cu) < E(Zn^{2+}/Zn)$  pour  $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}] > 10^{36,7}$  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 :

$$fem = E^+ - E^- = E(Cu^{2+}/Cu) - E(Zn^{2+}/Zn) \quad (5)$$

$$fem = [E^\circ(Cu^{2+}/Cu) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn)] + 0,03 \log \frac{[Cu^{2+}]_{initial}}{[Zn^{2+}]_{initial}} \quad (6)$$

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

### Calcul des concentrations finales dans chaque compartiments :

$$\Delta_r G^\circ_T = -RT \ln K$$

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

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

$$\log K = 1/0,03.[E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})] = 36,7 : \text{ la réaction est totale.}$$

|                        | $[\text{Cu}^{2+}]$ en mol/L | $[\text{Zn}^{2+}]$ en mol/L |
|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $t=0$                  | $10^{-2}$                   | $10^{-2}$                   |
| $t > (t=0)$            | $10^{-2-x}$                 | $10^{-2+x}$                 |
| $t_{\text{équilibre}}$ | $\sim 0$                    | $2 \cdot 10^{-2}$           |

Quand la pile débite, on voit que  $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$  va diminuer et que  $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  va augmenter (cf loi de Nernst), donc que la fem va diminuer. Lorsque l'équilibre est atteint, on a  $fem=0$  soit  $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ .

### 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  $pK_s = 13,7$ .

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

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

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

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

Comme  $fem = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ , la fem augmentera bien avec le pH du compartiment anodique.

**Exercice 5 :** Soit la pile  $\text{Li} / \text{Li}^+ (0,1 \text{ mol/L}) // \text{F}^- (0,01 \text{ mol/L}), \text{F}_2 (10^5 \text{ bars}) / \text{Pt}$ . Donner :

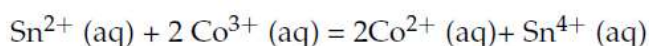
- La réaction redox qui a lieu dans chaque compartiment
- Le pôle positif
- La fem
- La réaction chimique qui a lieu lorsque la pile débite
- La constante d'équilibre de cette réaction
- Le  $\Delta_r G^\circ (298\text{K})$  de cette réaction On donne  $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04 \text{ V/ENH}$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

Pour aller plus loin : faire de même avec la pile  $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+} (0,1 \text{ mol/L}), \text{Fe}^{2+} (0,1 \text{ mol/L}) // \text{Ag}^+ (0,01 \text{ mol/L}) / \text{Ag}$ . 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  $\text{Sn}^{2+}$  ( $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V/ENH}$ ) par des ions  $\text{Co}^{3+}$  ( $E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,82 \text{ V/ENH}$ ) que l'on peut réaliser soit par mesure du potentiel redox du milieu, en utilisant une électrode de platine et une ECS, soit par utilisation d'un indicateur coloré. La réaction de dosage est :



La réaction est totale :  $K = \exp(-\Delta_r G/RT) = \exp([-2F \cdot (E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}))] / RT)$   
 $= 2,9 \cdot 10^{56}$ .

|                  | $\text{Sn}^{2+} +$          | $2\text{Co}^{3+} =$   | $2\text{Co}^{2+} +$   | $\text{Sn}^{4+}$  |
|------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|
| $t=0$            | CsVs mol                    | CcVc mol              |                       |                   |
| $t_{eq} > t > 0$ | CsVs -<br>$1/2.CcVc$<br>mol | 0                     | CcVc mol              | $1/2.CcVc$<br>mol |
| $t_{eq}$         | 0 mol                       | 0 mol                 | $CcVe = 2CsVs$<br>mol | CsVs mol          |
| $t > t_{eq}$     | 0 mol                       | $CcVc - 2CsVs$<br>mol | $2CsVs$ mol           | CsVs mol          |

AVANT l'équivalence :  $E(/ENH) = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + 0,03.\log [\text{Sn}^{4+}]_{avanteq} / [\text{Sn}^{2+}]_{avanteq}$   
 En remplaçant avec les expressions du tableau d'avancement et compte-tenu que  $2CsVs = CcVe$ , alors :

$$E(/ENH) = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + 0,03.\log Vc / (Ve+Vc)$$

Soit si on utilise une ECS :  $E(/ECS) = -0,248 + E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + 0,03.\log Vc / (Ve+Vc)$   
 On aura corrigé le potentiel du fait de l'utilisation d'une électrode de référence au calomel saturé ECS ayant elle-même un potentiel d'oxydoréduction de 0,248 V / ENH.  
 A  $Vc=Ve/2$ ,  $E(/ENH) = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$

APRES l'équivalence :  $E(/ENH) = E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + 0,03.\log [\text{Co}^{3+}]_{apreseq} / [\text{Co}^{2+}]_{apreseq}$

$$\text{Soit } E(/ENH) = E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + 0,06.\log (Vc-Ve)/Ve$$

$E(/ESH) = -0,248 + E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + 0,06.\log (Vc-Ve)/Ve$   
 Pour  $Vc = 2Ve$ ,  $E(/ENH) = E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})$ .

A l'équivalence, le potentiel n'est pas défini en soi : on a un potentiel mixte.

Le suivi du potentiel en fonction du volume de  $\text{Co}^{3+}$  versé met en évidence un saut de potentiel à l'équivalence. On peut également réaliser ce dosage par méthode colorimétrique avec un indicateur coloré.

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 2).

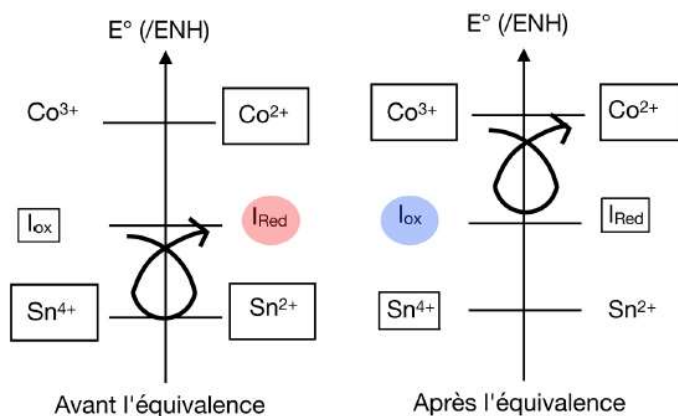


FIGURE 2 – Dosage par réaction d'oxydoréduction

## 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.

$\text{HClO}_4$  : DO(O) = -II, DO(H) = +I, DO(Cl) = +VII

$\text{ClO}_4^-$  : 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.

$\text{ClO}_3^-$  : DO(O) = -II, DO(Cl) = +V : La réaction permettant de passer des chlorate aux perchlorate est une réaction d'oxydation. (augmentation du DO).

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  : DO(Na)=+II, DO(S)=+VI, DO(O)=-VIII

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  : DO(O) = -II, DO(Fe) = +III

$\text{H}_2\text{O}_2$  : DO(H)= +I, DO(O) = -I.

### Solution exercice 2 :

a.  $\text{Fe}_2^+ = \text{Fe}_3^+ + e^-$  (x5)

$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5e^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$  (x1)

---

b.  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Fe}^{3+}$

c.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  (x1)

NB : DO(Cr dans  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) = +VI et DO(Cr dans  $\text{Cr}^{3+}$ ) = +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.

$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$  (x6)

---

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) = 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

### Solution exercice 3 :

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

$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - \frac{RT}{5F} \ln \left( \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8} \right) \quad (7)$$

$$E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \quad (8)$$

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) - \frac{RT}{6F} \ln \left( \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}} \right) \quad (9)$$

(10)

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)

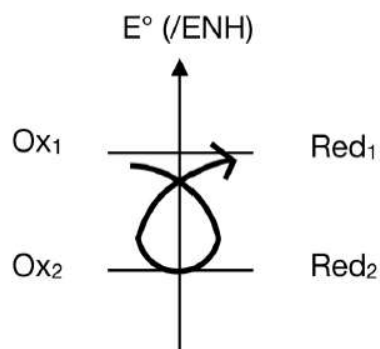
$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5e^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$  avec  $\Delta rG^\circ_2 = -5FE^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$

---

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Fe}^{3+}$  avec  $\Delta rG^\circ_3 = \Delta rG^\circ_1 + \Delta rG^\circ_2$

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  $\text{Ox}_1$  et  $\text{Red}_2$  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  $\Delta E$  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 :  $\Delta_r G^\circ_3 = 5F(E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})) = -3,57 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\Delta_r G^\circ_3 = -RT \ln K_T^\circ$  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 :  $2\text{Li} + \text{F}_2 \rightleftharpoons 2\text{Li}^+ + 2\text{F}^-$

$$E(\text{Li}^+/\text{Li}) = E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{1}{[\text{Li}^+]} \right) = -3,10 \text{ V} / \text{ENH} \quad (11)$$

$$E(\text{F}_2/\text{F}^-) = E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{[\text{F}^-]^2 \times P^\circ}{c^\circ \times P_{\text{F}_2}} \right) = 2,93 \text{ V} / \text{ENH} \quad (12)$$

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

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

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  $298 \text{ K}$ ,  $K(298 \text{ K}) = \exp(460)$