LC19 - Oxydoréduction.

GIAUSSERAND Laura & TROLLIET Thibaud

Éduquer, ce n'est pas remplir des vases mais c'est allumer des feux.
Montaigne

Commentaires du jury

Pas de commentaires dans le book.

Commentaires personnels

Une autre manière de faire cette leçon est de parler de thermodynamique ; j'ai décidé de rester ici à plus bas niveau (mais il y a déjà des choses à dire !), il faut par contre savoir répondre aux questions derrière (ce qui ne sera pas mon cas ^^), notamment apparemment savoir démontrer la formule de Nernst à l'aide des potentiels thermo.

Suite à une répétition "un peu" trop longue, bon nombre de parties prévues présentes dans le poly vont être sabrées durant la présentation ; je n'ai cependant pas eu le goût de les retirer du poly, car je me suis dit qu'elles pouvaient servir soit pour quelqu'un faisant une leçon plus dynamique, soit pour pouvoir faire des choix différents. Je résume ici les principales notions présentes dans le poly mais pas à l'oral :

- la définition de dismutation ;
- la partie sur le nombre d'oxydation sera fortement condensée, l'équilibrage à l'aide du NO sera enlevé ;
- la définition de l'ESH, l'ENH ;
- le calcul du potentiel standard apparent ;
- la pile à combustible ;
- le calcul de K^0 sera fait avec la réaction du dosage cérium/fer.

Bibliographie

- ✍ ***DUNOD PCSI*, Fosset** ⟶ Tout est là.
- ✍ ***JFLM 1*** ⟶ pour l'exp d'intro, la pile Daniell.
- ✍ ***Notice de la pile à combustible*** ⟶ euh... pour quoi déjà ?
- ✍ ***Florilège*** ⟶ pour le dosage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+}.

Prérequis

- ➢Electronégativité,
- ➢ Structure de Lewis,
- ➢ Activité,
- ➢ Acide-base.

Expériences

- Zinc solide dans Cu^{2+},
- Pile Daniell,
- Pile à combustible,
- Dosage du fer II par les ions cérium IV.

Table des matières

1 Présentation des réactions d'oxydoréduction **2**
- 1.1 Vocabulaire . . . 2
- 1.2 Equilibrage . . . 3
- 1.3 Nombre d'oxydation . . . 3

2 Applications pratiques **4**
- 2.1 Etude des piles . . . 4
- 2.2 Prévision du sens d'une réaction . . . 6
- 2.3 Titrage par réaction d'oxydo-réduction . . . 8

Introduction

– ☕

La réaction Zinc/Cuivre II

✍ JFLM1 p.51 ⏲

On introduit du zinc solide dans une solution de Cu^{2+} : la solution se décolore, les ions Cu^{2+} ont disparu. On montre la présence d'ions Zn^{2+} : on prélève un peu de la solution surnageante limpide, dans laquelle on introduit de la soude concentrée : on a formation d'un précipité blanc (le $Zn(OH)_2$), qui disparait ensuite quand on rajoute encore de la soude.

Cette expérience montre que l'on a réaction entre le zinc solide introduit et les ions cuivres qui disparaissent ; la réaction mise en jeu ici est une réaction d'oxydoréduction : nous allons essayer d'expliquer ce phénomène au cours de cette leçon, et d'en dégager l'intérêt ainsi que d'étudier diverses applications de celui-ci.

1 Présentation des réactions d'oxydoréduction

L'expérience d'introduction peut s'expliquer par un transfert d'électrons entre les différentes espèces présentes. Nous allons essayer d'expliquer ce phénomène à l'aide de la notion d'oxydoréduction.

1.1 Vocabulaire

✍ Dunod

Commençons par introduire les définitions importantes.

Un oxydant (ou espèce oxydée) est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons ; un réducteur (ou forme réduite) est une espèce susceptible de fournir un ou plusieurs électrons. On représente ce transfert électronique sous une demi-équation de la forme :

$$Ox + ne^- = Red \tag{1}$$

Un couple oxydant-réducteur, ou couple Ox/Red est un couple dont les membres sont liés par une relation d'échange électronique. On parle souvent de couple redox, mais il faut faire attention car cette appellation peut induire en erreur.

On dit que l'espèce oxydée subit une réduction lors de la transformation, alors que la forme réduite subit une oxydation.

Par exemple, l'existence de l'échange suivant :

$$2H^+ + 2e^- = H_{2(g)} \tag{2}$$

met en jeu le couple $H^+/H_{2(g)}$; l'ion H^+ est l'oxydant et subit une réduction, tandis que le dihydrogène correspondant au réducteur, subit une oxydation dans la transformation suivante :

$$H_{2(g)} = 2H^+ + 2e^- \tag{3}$$

Prenons un second exemple : l'expérience d'introduction mettait en jeu les échanges électroniques suivants :

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu_{(s)} \tag{4}$$

$$Zn_{(s)} = Zn^{2+} + 2e^- \tag{5}$$

Les couples mis en jeu sont donc les couples $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$ et $Zn^{2+}/Zn_{(s)}$; le zinc solide subit une oxydation alors que les ions cuivre II subissent une réduction.

Ces demi-équations écrites ne sont qu'une forme symbolique : en pratique, les électrons ne restent que peu de temps en solution, et on écrit plutôt une réaction d'oxydo-réduction entre deux couples ; cette réaction prend la forme suivante :

$$aOx_1 + bRed_2 = aRed_1 + bOx_2 \tag{6}$$

Cette réaction est la combinaison de deux demi-équations électroniques faisant intervenir les couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2. Pour reprendre l'exemple de l'expérience d'introduction, la réaction d'oxydo-réduction est :

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu_{(s)} \tag{7}$$

Les électrons ne possédant qu'une très faible durée de vie en solution aqueuse ; le transfert de charge en solution est assuré par l'intermédiaire d'ions. Le processus d'échange électronique reste localisé à l'interface métal/solution.

Introduisons enfin quelques définitions liées à des réactions particulières. Il arrive qu'une espèce se comporte à la fois comme un donneur d'électrons dans un couple et un accepteur d'électrons dans un autre couple ; une telle espèce est qualifiée de ampholyte. Par exemple, l'ion fer(II) intervient dans les couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et $Fe^{2+}/Fe_{(s)}$, c'est donc un ampholyte.

Une réaction qui fait intervenir deux fois le même élement en réactif en temps qu'oxydant et que réducteur est appelée réaction de dismutation. C'est le cas par exemple de la réaction suivante :

$$Cu^+ + Cu^+ = Cu^{(s)} + Cu^{2+} \tag{8}$$

La réaction inverse est appelée médiamutation.

Le vocabulaire nécessaire à la compréhension étant introduit, nous allons voir maintenant comment équilibrer une réaction d'oxydoréduction en pratique à partir des demi-équations électroniques.

1.2 Equilibrage

Nous allons voir au cours de cette leçon deux méthodes d'équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction ; une première ici consiste à équilibrer à partir de la conservation des éléments O et H, la seconde utilisant le nombre d'oxydation sera vu dans la sous-partie suivante.

Pour voir la méthode d'équilibrage, nous allons nous appuyer sur un exemple pratique : l'oxydation des ions fer(II) par les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$. Les couples envisagés sont les suivants : Fe^{3+}/Fe^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$.

La première étape est d'écrire et équilibrer les demi-équations. Cela se fait en trois étapes :
- écrire l'oxydant d'un côté, le réducteur de l'autre, et équilibrer l'espèce commune ;
- compléter l'équation avec des ions H^+ et molécules d'eau pour équilibrer les O et les H ;
- équilibrer les charges en rajoutant le nombre d'électrons nécessaires.

Dans notre exemple, les deux demi-équations associées sont :

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^- \tag{9}$$

$$6e^- + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O \tag{10}$$

Une fois ces demi-équations écrites, il faut maintenant écrire la réaction d'oxydoréduction totale. Pour cela, il suffit d'additionner les deux demi-équations, en ayant pris garde à multiplier chaque demi-équation par le bon coefficient pour faire disparaitre les électrons. On notera qu'il existe plusieurs écritures possibles, on privilégiera celle donnant des coefficients stochiométriques entiers les plus petits possible. On peut ensuite dans certains cas simplifier l'équation en enlevant des ions H^+ ou des molécules H_2O de chaque coté de l'équation.

Dans notre exemple, la demi-équation associée au fer a un électron, tandis que la seconde en a 6 ; on va donc mulitplier la première par 6, et additionner les deux ; on obtient :

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \tag{11}$$

Enfin, il ne reste plus qu'à vérifier si les éléments chimiques sont bien équilibrés.

Notons enfin que l'on a ici équilibré avec des H^+, on a donc supposé être en milieu acide ; dans le cas où on est en milieu basique, il suffit d'équilibrer avec des ions OH^-, soit en le faisant directement lors de l'écriture des demi-équations, soit en ajoutant à l'équation finale autant d'ions OH^- qu'il y a de H^+ de chaque coté de l'équation, et de les transformer en H_2O.

Nous avons vu ici une manière d'équilibrer une réaction d'OR ; nous allons introduire maintenant le nombre d'oxydation qui nous permettra de mieux comprendre à quoi correspond une réaction d'OR et pourquoi l'équilibrage se fait ainsi.

1.3 Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation (noté NO dans la suite) caractérise l'état d'oxydation d'un élément chimique engagé dans un ion ou une molécule. Il s'agit de la charge que porterait un atome de cet élément si les électrons de chaque liaison étaient attribués à l'atome le plus électronégatif. Une réaction d'OR étant une réaction de transfert d'électrons, celle-ci s'accompagne de la variation du NO des éléments chimiques associés à cette réaction.

Une première manière de déterminer le NO d'un élément est d'écrire sa structure de Lewis, et de "découper" les liaisons en donnant les électrons des liaisons à l'élément le plus électronégatif ; par exemple dans le cas de l'eau, en écrivant sa structure de Lewis, on voit que NO(H)=+I et NO(O) = -II.

On peut aussi déterminer le NO en s'appuyant sur les propriétés suivantes :

- le NO d'un ion simple est égal à la charge algébrique de cet ion (NO(Cl^-)=-I) ;
- Pour une molécule ou un ion complexe, la somme des NO des différents éléments est égale à la charge totale. On vérifie par exemple : NO(H_2O) = NO(O) + 2 NO(H) = -II + I + I = 0.
- Enfin, on peut remarquer que pour certains éléments, leur forte ou faible électronégativité va faire qu'ils auront la plupart du temps le même NO ; par exemple, la plupart du temps NO(O) = -II et NO(H)=+I. Attention cependant aux exceptions (O_2, H_2O_2, ...). Cela permet de trouver le nombre d'oxydation d'un élément au sein d'une molécule ; par exemple, dans l'exemple précédent, on avait l'élément Cr dans la molécule $Cr_2O_7^{2-}$; son NO était de :

$$NO(Cr_2O_7^{2-}) = -II = 2NO(Cr) + 7NO(O) \tag{12}$$

Donc NO(Cr) = +VI ; la réaction d'OR étudiée faisait donc passer le chrome d'un NO de +VI à +III.

Une réaction d'oxydation s'accompagne de l'augmentation du NO, tandis qu'une réduction s'accompagne d'une réduction du NO. La variation du NO est égale au nombre d'électrons échangés. Il est ainsi possible d'équilibrer les réactions d'OR en s'appuyant sur les NO. La méthode (que l'on appuyera sur le même exemple que précédemment) est la suivante :

Etape 1 : équilibrer les demi-équations :

- Ecrire réactifs et produits et assurer la conservation de l'élément commun à l'oxydant et au réducteur ;
- Déterminer les NO relatifs aux atomes subissant une oxydation ou subissant une réduction ;
- Calculer la variation du NO, et équilibrer le nombre d'électrons échangés (c'est le même que la variation du NO) ;
- Equilibrer les charges avec des ions $H+$ puis les atomes d'oxygène avec H_2O.

Les deux étapes qui suivent sont similaires à précédemment : écrire la réaction totale, puis vérifier.

Les réactions d'OR introduites dans cette première partie sont très importantes car communes en chimie, on les rencontrera souvent ; elles ont de plus de nombreuses applications pratiques ; l'une d'elle que nous allons introduire ici correspond à la fabrication de piles.

2 Applications pratiques

2.1 Etude des piles

Pile Daniell

✍ JFLM1

La classique, avec un voltmètre directement entre les demi-piles pour mesurer la tension : on attend 1.1V théorique dans le cas où les deux solutions sont à la même concentration.

Nous nous appuyerons pour introduire les piles sur l'étude la pile Daniell : nous avons ici deux compartiments contenant respectivement des solutions de Zn^{2+} et Cu^{2+} de même concentrations, dans lesquels plongent des plaques de zinc et cuivre solides. Les deux bechers sont reliés par un pont salin et par un voltmètre. On constate une tension continue : nous allons tenter d'expliquer ce phénomène.

(Remarque : toute cette partie s'illustre entre chaque définition avec la pile Daniell).

Une pile est un dispositif chimique susceptible de fournir de l'énergie électrique (circulation d'électrons) à un circuit extérieur. Elle est composée de deux demi-piles contenant chacune un couple oxydant-réducteur. On appelle électrode un système constitué de deux phases condutrices en contact pouvant être le siège d'un transfert de charges.

Lorsque la réaction de transfert d'électron dans une demi-pile correspond à une réduction, l'électrode est qualifiée de cathode, et d'anode dans le cas d'une oxydation.

Que se passe-t-il maintenant si, à la place du voltmètre, on met une résistance ? Nous avons déjà remarqué dans l'expérience d'introduction que plonger une lame de zinc dans une solution de Cu^{2+} amenait la disparition de celui-ci et l'apparition de Zn^{2+}. Cela se fait selon la réaction d'OR :

$$Cu^{2+} + Zn_{(s)} = Zn^{2+} + Cu_{(s)} \tag{13}$$

C'est la même réaction que l'on est en train de considérer ici, mais en ayant "séparé" les couples dans chaque demi-pile. Dans la demi-pile associée au zinc, la demi-équation se produit, libérant deux électrons qui vont passer à travers les fils pour se retrouver dans la seconde demi-pile et permettre la seconde demi-équation associée au cuivre. Le pont salin est quant à lui présent pour permettre de fermer le circuit et conserver l'électroneutralité dans les solutions. La plaque de zinc va donc, avec le temps, finir par grossir et la solution de cuivre se décolorer. L'anode est ici lié à la demi-pile de zinc, la cathode à celle de cuivre.

Nous venons de voir schématiquement le fonctionnement, mais quel est l'intérêt pratique ? Nous venons de voir qu'au sein de notre résistance passe une circulation d'électrons ; cela nous permet de justifier l'appellation de pile pour la pile Daniell : on a bien, à partir d'un dispositif chimique, fourni de l'énergie électrique.

Si on remet notre voltmètre, dont la résistance est très élevée, les électrons ne passent (presque) plus ; on observe la présence d'une différence de tension entre les deux demi-piles. D'où vient-elle ? Nous ne rentrerons pas dans les détails compliqués justifiant cela mais nous contenterons d'admettre qu'une différence de potentiel apparait entre deux demi-piles différentes, et cette différence de potentiel dépend des demi-piles utilisées. Nous allons pour mieux comprendre cela parler de potentiel d'OR.

Rappellons que seule la notion de différence de potentiel est pertinente ; un potentiel absolu n'a pas de sens. Pour pouvoir manipuler de manière plus compréhensible et commune ces notions, on choisit une électrode de convention dont on posera le potentiel nul, afin de définir chaque potentiel à partir de celui-ci. Cette électrode est l'électrode standard à hydrogène (ESH). Cette électrode fait intervenir le couple $H^+/H_{2(g)}$. L'électrode est constituée de platine, au contact d'une solution contenant des ions H^+, d'activité égale à 1, et dans laquelle barbote du dihydrogène à la pression partielle de 1 bar. On prend donc par convention le potentiel de cette électrode égal à zéro, quelle que soit la température.

Le potentiel relatif d'électrode, ou potentiel d'oxydoréduction est ainsi défini par la force électromotrice (ou tension à vide) de la pile dont le pole de droite est l'électrode considérée et celle de gauche est l'électrode standard à hydrogène.

Notons ici que l'ESH est une électrode théorique qui n'a pas de sens physique ; on construit donc en pratique une électrode normale à hydrogène (ENH). Cette dernière est cependant peu pratique, et on lui préfère d'autres électrodes (comme l'électrode au calomel saturé) dont le potentiel relatif d'électrode sera fixe et fixé : utiliser cette électode en pratique plutôt que l'ENH ne fait donc qu'introduire une constante connue. Nous ne rentrerons pas plus dans les détails ici.

Il est temps maintenant d'introduire une équation fondamentale (dans le sens où fortement utile et utilisée) : l'équation de Nernst. Celle-ci est admise ici. Elle fournit une expression du potentiel d'OR pour un couple oxydant-réducteur (et donc en pratique pour une demi-pile) : pour un couple Ox/Red au contact d'une électrode dont la demi-réaction est :

$$\alpha Ox + ne^- = \beta Red \tag{14}$$

le potentiel d'OR au contact de cette électrode est :

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red}(T) + \frac{RT}{nF} ln(\frac{a^\alpha_{Ox}}{a^\beta_{Red}}) \tag{15}$$

où R est la constante des gaz parfaits, T en Kelvin, F la constante de Faraday : $F = 96500 C mol^{-1}$, et E^0 est le potentiel standard relatif au couple considéré : c'est une constante à température donnée, tabulée et caractéristique du couple considéré.

Cette équation se réecrit, à T=25°C :

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red}(T) + \frac{0.059}{n} log(\frac{a^\alpha_{Ox}}{a^\beta_{Red}})(enV) \tag{16}$$

Revenons à notre pile Daniell : lorsque celle-ci est reliée au voltmètre d'impédance très grande, elle ne débite pas la différence de potentiel est égale à la tension à vide de la pile, qui vaut donc :

$$E = E_2 - E_1 = (E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0.06}{2} log[Cu^{2+}]) - (E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0.06}{2} log[Zn^{2+}]) \tag{17}$$

Et si $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}]$:

$$E = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn} \tag{18}$$

On a (valeurs tabulées) : $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34V$ et $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76V$; on obtient donc U = 1.1 V : on retrouve notre résultat expérimental.

Notons que nous nous sommes pour l'instant toujours intéressés à des demi-équations de la forme :

$$\alpha Ox + ne^- = \beta Red \tag{19}$$

Or, il arrive que celles-ci introduisent des ions H^+ :

$$\alpha Ox + \gamma H^+ ne^- = \beta Red \tag{20}$$

L'équation de Nernst s'écrit dans ce cas :

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red}(T) + \frac{0.059}{n} log(\frac{a^\alpha_{Ox} a^\gamma_{H+}}{a^\beta_{Red}}) \tag{21}$$

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red}(T) - \frac{0.06}{n}\gamma pH + \frac{0.059}{n} log(\frac{a^\alpha_{Ox}}{a^\beta_{Red}}) \tag{22}$$

L'expression :

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red}(T) - \frac{0.06}{n}\gamma pH \tag{23}$$

est une constante à pH donné ; on parle de potentiel standard apparent.

Pile à combustible

✍ Notice de la pile

Déjà toute faite, le fonctionnement est expliqué dans la notice.

Nous venons de voir ici une première pile d'intérêt plutôt pédagogique ; voyons maintenant le principe d'une pile au centre de nombreuses recherches actuelles, et fonctionnant sur le même principe : la pile à combustible. Celle-ci est basée sur les deux demi-piles suivantes :

- A l'anode, oxydation du dihydrogène selon :

$$H_{2(g)} = 2H^+ + 2e^- \tag{24}$$

- A la cathode, réduction du dioxygène selon :

$$\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- = H_2O_{(l)} \tag{25}$$

La réaction finale est donc :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \tag{26}$$

L'alimentation de la pile se fait en continue d'un côté avec du dioxygène de l'air, de l'autre avec du dihydrogène gazeux. Elles rejettent de l'eau, ce qui n'est pas le produit chimique le plus compliqué à gérer en sortie. Un autre avantage est qu'elles possèdent un rendement élevé (non soumis à la limite du cycle de Carnot). Le principal inconvénient de celle-ci et la nécessité d'alimenter en continu en dihydrogène, qui est un gaz dangereux car explosif.

Nous en avons fini avec notre étude des piles. Nous avons pour la pile Daniell accepté que c'était la demi-pile de zinc qui était siège de l'oxydation ; et pourquoi cela ne serait pas l'inverse ? Cela peut se voir à l'aide des potentiels standards d'OR, c'est ce que nous allons voir maintenant.

2.2 Prévision du sens d'une réaction

Cette idée de prévoir le sens d'une réaction ne nous est pas étranger : nous avions déjà fait de même lors des réactions acide-base (AB). En fait, il est intéressant de faire l'analogie entre les réactions AB et celles d'OR. Prenons par exemple la relation de Nernst dans le cas d'une demi-équation ne faisant pas intervenir de composés autre que l'oxydant et le réducteur :

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red}(T) + \frac{0.059}{n} log(\frac{a^\alpha_{Ox}}{a^\beta_{Red}}) \tag{27}$$

Cette équation est très proche de celle vue dans le cours acide-base :

$$pH = pKa + log(\frac{[A^-]}{[AH]}) \tag{28}$$

On peut ainsi de la même façon définir un diagramme de prédominance/d'existence (dans le cas de corps liquides/solides) : en effet, la relation de Nernst nous montre que pour $E > E^0$, on a l'activité de l'oxydant dominant

celle du réducteur, et inversement si $E < E^0$. On peut donc écrire les diagrammes de prédominance et d'existence dont nous avions pris l'habitude en AB avec les couples oxydant-réducteur (exemple des couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et $Fe^{2+}/Fe_{(s)}$). Nous verrons en deuxième année que l'on peut en fait relier le potentiel avec le pH pour faire des diagrammes de prédominance/existence en deux dimensions, potentiel en fonction du pH.

Un transparent résume les différentes analogies faites à l'instant.

Nous pouvons aussi, toujours comme en AB, prévoir le sens de la réaction à l'aide d'une échelle de potentiel. Nous cherchons ici à prévoir le sens dans lequel une réaction d'OR peut avoir lieu de façon spontanée. On considère deux couples d'OR, de potentiels standards respectifs E_1^0 et E_2^0 et de potentiels E_1 et E_2 donnés par la formule de Nernst. Si l'on fabrique une pile avec pour chaque demi-pile chacun des couples, le tout relié à un voltmètre, on va observer une différence de potentiel $E = E_2 - E_1$ non nulle aux bornes du voltmètre ; le signe de la tension nous permet de connaitre les poles positif et négatif de la pile. On sait que, si on remplace le voltmètre par une résistance, les électrons vont aller du pole moins au pole plus : le pole moins va donc libérer des électrons, c'est donc le siège de la réduction (la cathode). Nous venons de voir qu'en comparant les potentiels des électrodes, on pouvait en déduire le sens de réaction spontané de l'équation d'OR ; cela peut s'écrire à l'aide d'une échelle de potentiel. En pratique, le second terme de l'équation de Nernst ne va que peu souvent influencer sur le signe de la différence de potentiel ; on écrit donc plutôt une échelle des potentiels standards. Sur cette échelle, l'oxydant dont le potentiel standard est le plus élevé va réagir avec le réducteur dont le potentiel standard est le plus bas : on retrouve la règle du γ.

Prenons l'exemple des couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ que nous avons vu précédemment. La réaction associée était :

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \tag{29}$$

On a, à 25°C : $E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1.33V$ et $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77V$. On a donc $E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} > E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$, et la réaction précédente aura donc lieu dans le sens direct.

Une autre manière de voir cela est de superposer les deux diagrammes de prédominance des couples oxydant-réducteur ; la superposition de ceux-ci montrent que l'on ne peut avoir stabilité à la fois de $Cr_2O_7^{2-}$ et de Fe^{2+} ; ces deux espèces sont donc amenées à réagir pour fournir les ions pour lesquels il existe effectivement un domaine de stabilité.

Le sens de réaction est prévisible à priori ; voyons cela de manière plus quantitative : il est en effet possible de calculer numériquement la valeur de la constante d'équilibre associée à une équation d'oxydoréduction à partir de la connaissance des valeurs numériques des potentiels standards de chaque couple. En effet, en considérant une pile associée aux deux couples, celle-ci a atteint son équilibre lorsque la pile cesse de débiter, c'est-à-dire lorsque la différence de potentiel entre les deux demi-pile est nulle : on a donc, à l'équilibre, $E_1 = E_2$. C'est de cette égalité que l'on peut extraire la constante d'équilibre en réecrivant les potentiels à l'aide de la formule de Nernst.

Appuyons-nous sur l'exemple précédent. Les deux potentiels de Nernst sont :

$$E_1 = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0.06}{6} log(\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}) \tag{30}$$

$$E_2 = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0.06}{1} log(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}) \tag{31}$$

Puisqu'on a égalité des potentiels :

$$E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0.06}{6} log(\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}) = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0.06}{1} log(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}) \tag{32}$$

$$E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} - E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \frac{0.06}{6} log(\frac{[Fe^{3+}]^6}{[Fe^{2+}]^6}) - \frac{0.06}{6} log(\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}) \tag{33}$$

$$E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} - E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \frac{0.06}{6} log(\frac{[Fe^{3+}]^6}{[Fe^{2+}]^6} \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}) \tag{34}$$

On reconnait ici l'expression de K^0 associée à notre équation bilan :

$$E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} - E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \frac{0.06}{6} log(K^0) \tag{35}$$

$$K^0 = 10^{\frac{6}{0.06} E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} - E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} \tag{36}$$

Ce procédé est bien sur généralisable. Dans notre cas, l'application numérique donne : $K^0 = 10^{56}$. Pointons du doigt le fait que cette égalisation des potentiels est fréquemment utilisé puisque l'on s'intéresse fréquemment à ce qu'il se passe à l'équilibre.

Fini de rire, enfin un peu de pratique !

2.3 Titrage par réaction d'oxydo-réduction

Dosage du fer(II) par les ions cérium IV.

✍ Florilège ou JFLM ⏲

On trace E en fonction du volume versé, on en déduit le volume équivalent et la concentration du fer(II).

Commencer par mettre en pratique ce qu'on a vu précédemment : on équilibre la réaction, on regarde si on attend effectivement une réaction à l'aide des potentiels standrards : $E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1.74V$, $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77V$. On a $K^0 = 10^{17}$. La réaction est donc quantitative ; elle est de plus rapide, et peut donc servir à faire un titrage à condition que l'équivalence soit repérable. Nous allons tracer ici le potentiel en fonction du volume versé ; comment va-t-on repérer l'équivalence ?

Entre chaque volume versé, on se retrouve à l'équilibre rapidement ; on peut donc décrire le potentiel dans la solution à l'aide de la formule de Nernst et on peut le décrire indifféremment à l'aide d'un couple ou l'autre. Détaillons plusieurs cas :

- A v=0, le potentiel est difficilement exploitable théoriquement ; en effet, il va être défini à partir des impuretés présentes en Fe^{3+} ;

- A $v < v_{eq}$, on décrit le potentiel à l'aide du couple Fe^{3+}/Fe^{2+}, car c'est le couple en excès, donc les concentrations sont prévisibles bien plus précisément ; on a :

$$E_= E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0.06}{1} log(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}) \tag{37}$$

Avec :

$$[Fe^{3+}] = \frac{c_1 v}{v + v_0} \tag{38}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{c_1 v_{eq} - c_1 v}{v + v_0} \tag{39}$$

où c_1 est la concentration de la solution de césium.

- A $v > v_{eq}$, on décrit le potentiel à l'aide du couple Ce^{4+}/Ce^{3+}, pour la même raison que précédemment ; on a :

$$E_= E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + \frac{0.06}{1} log(\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}) \tag{40}$$

avec :

$$[Ce^{4+}] = \frac{c_1 v - c_1 v_{eq}}{v + v_0} \tag{41}$$

$$[Ce^{3+}] = \frac{c_1 v_{eq}}{v + v_0} \tag{42}$$

On remarque différents points particuliers intéressants.

- Pour $v = v_{eq}/2$, on a $E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$; on peut donc déterminer ainsi expérimentalement le potentiel standard de ce couple. De même, à la double équivalence : $E = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$.

- Proche de v_{eq}, on voit que l'on va passer d'une valeur proche de $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ à une valeur de potentiel proche de $E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$. On va donc avoir un saut de potentiel important, ce qui permet de mesurer l'équivalence, et en déduire ainsi la concentration initiale en Fe^{2+} : $c_0 = \frac{c_1 v_{eq}}{v_0}$.

Conclusion

En résumé, nous avons introduit la notion d'OR, que l'on a présenté comme une réaction mettant en jeu un transfert d'électrons, ou encore comme une réaction modifiant le nombre d'oxydation ; nous avons aussi introduit la notion de potentiel associé à un couple oxydant-réducteur, et la formule de Nernst qui permet de l'exprimer à l'équilibre. Nous avons aussi vu plusieurs applications de tout cela : la prévision du sens de réaction, la fabrication de piles et le dosage d'une espèce par mesure du potentiel.

En pratique, les piles sont cependant utilisées au borne d'un objet de résistance plus faible que le voltmètre afin de permettre la circulation d'électrons ; on a donc circulation d'un courant, et l'étude statique ne marche plus (la formule de Nernst notamment n'est plus valable) ; il faudra utiliser une nouvelle notion, les coubes i-E. De plus, nous avons dans la seconde partie fait l'analogie entre le pH et le potentiel ; il est possible d'étudier ces deux notions simultanément et de construire des diagrammes de prédominance en deux dimensions en fonction du pH et du potentiel : il s'agit des diagrammes E-pH que nous verrons au cours d'une autre leçon.

Commentaires