Chimie des Solutions Aqueuses Diluées

Partie 2 : Réactions d'Oxydo-Réduction.

Licence L1 PC

Année universitaire 2020-2021

Plan du cours de la partie 2

Chapitre 4 : Réactions d'oxydo-réduction en solution aqueuse

4.1. Notion d’oxydant, de réducteur et de couples Ox/Red.

4.2. Potentiel de Nernst d’un couple Ox/Red – force oxydante d’un couple en solution aqueuse.

4.3. Equilibre d’oxydo-réduction en solution aqueuse – calcul de la constante thermodynamique associée.

4.4. Potentiel de Nernst d’une électrode.

4.5. Piles et accumulateurs.

4.6. Titrages potentiométriques.

Chapitre 4 : Réactions d'oxydo-réduction en solution aqueuse

4.1. Notion d'oxydant, de réducteur et de couples Ox/Red

Pour donner une idée de l'importance des réactions d'oxydi-réduction, on peut s'intéresser aux deux cas suivants, tirés de journaux à grande diffusion :

Le rapport définitif du Bureau enquêtes-accidents (BEA) est sans ambiguïté : le naufrage de l'Erika est dû à une politique, établie depuis de longues années, de manque d'entretien du pétrolier. D'où un vieillissement prématuré du navire.
Mar 19 Décembre 2000 - ©Ouest-France

La phrase clé du rapport de 200 pages rédigé par le Bureau enquêtes-accidents met en avant l'incurie de l'armateur maltais Tevere Shipping et du gestionnaire, la société Panship, qui décidaient de la vie maritime et économique du pétrolier. « C'est bien l'insuffisance d'entretien et corrélativement le développement rapide de la corrosion qui sont à l'origine de l'affaiblissement de la structure de l'Erika », affaiblissement qui s'est traduit par des ruptures en chaîne jusqu'à la ruine totale de l'ensemble.

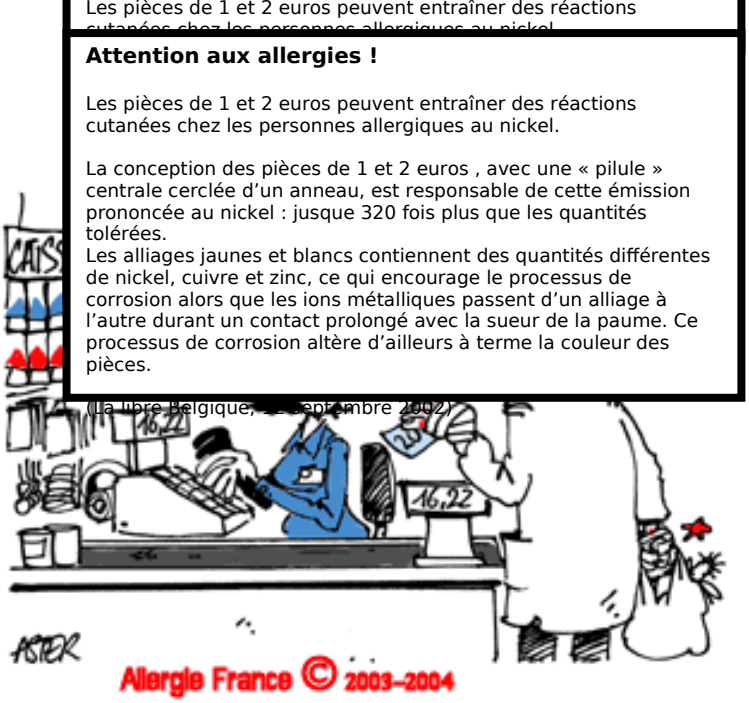
Attention aux allergies !

Les pièces de 1 et 2 euros peuvent entraîner des réactions cutanées chez les personnes allergiques au nickel.

La conception des pièces de 1 et 2 euros , avec une « pilule » centrale cerclée d'un anneau, est responsable de cette émission prononcée au nickel : jusque 320 fois plus que les quantités tolérées.
Les alliages jaunes et blancs contiennent des quantités différentes de nickel, cuivre et zinc, ce qui encourage le processus de corrosion alors que les ions métalliques passent d'un alliage à l'autre durant un contact prolongé avec la sueur de la paume. Ce processus de corrosion altère d'ailleurs à terme la couleur des pièces.

(La libre Belgique, 12 septembre 2002)

Attention aux allergies !



Les phénomènes d'oxydo-réduction sont responsables de la corrosion des métaux et sont donc impliqués dans de nombreuses problématiques industrielles et sociétales. Cette classe de réaction est donc particulièrement importante à étudier. Tandis que les réactions acide-base correspondaient au transfert d'un proton entre deux molécules, les réactions d'oxydo-réduction impliquent le transfert d'une autre particule, l'électron. Ainsi :

Une oxydation d'un élément chimique correspond à une perte d'un ou plusieurs électrons de cet élément.

Une réduction d'un élément chimique correspond à un gain d'un ou plusieurs électrons par cet élément.

Une espèce susceptible d'oxyder un composé est appelé "**oxydant**", tandis qu'une espèce susceptible de réduire un composé est appelé "**réducteur**". Un même composé pourra être qualifié de réducteur ou d'oxydant selon l'autre composé avec lequel il réagit.

Exemples :

1) $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-$ oxydation du fer métallique en ions Fe^{2+}
2) $Ag^+ + 1\,e^- \rightarrow Ag$ réduction du cation Ag^+ en argent métallique.

Les équations 1) et 2) montrent que par analogie avec les réactions acide-base, il est possible de parler de "**couple redox**" : par convention, on place à gauche l'espèce la plus oxydante du couple, et l'on écrit ainsi :

le couple Ag^+/Ag
le couple Fe^{2+}/Fe

Les équations 1) et 2) sont alors appelées « **demi-équation électronique** du couple Ox/Red ».

<u>A tout oxydant correspond donc nécessairement un réducteur associé</u>. On définit ainsi un couple « Ox/Red » tel que :

$$Ox + n\,e^- = Red \qquad (n = \text{nb. d'électrons échangés}),$$

où **la réaction directe correspond à une réduction** et **la réaction inverse correspond à une oxydation**.

Une réaction d'oxydo-réduction correspond à une oxydation d'un réducteur Red1 d'un couple Ox1/Red1 couplée à la réduction d'un oxydant Ox2 d'un second couple Ox2/Red2.

Comme les charges doivent être équilibrées dans la solution, si l'on écrit les demi-équations de chaque couple et que l'on suppose ici que Red_1 est oxydé en Ox_1 par Ox_2 qui se réduit en Red_2, on peut écrire :

$$\begin{array}{lll} [\ Red_1 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Ox_1 + n_1 e^- \ ] & \times n_2 \\ [\ Ox_2 + n_2 e^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Red_2 \ ] & \times n_1 \\ \hline n_2\, Red_1 + n_1\, Ox_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} n_2\, Ox_1 + n_1\, Red_2 & \end{array}$$

Le bilan global correspond à la réaction d'oxydoréduction entre Red_1 et Ox_2.

Prenons l'exemple d'une plaque de zinc dont la surface présente habituellement un aspect grisâtre, et plongeons-la dans une solution contenant des ions cuivre II Cu^{2+} responsables de la couleur bleue de cette solution. Après quelques instants, on constate un dépôt rouge de cuivre qui recouvre la plaque de zinc et une décoloration progressive de la solution. L'expérience est représentée figure 1 :

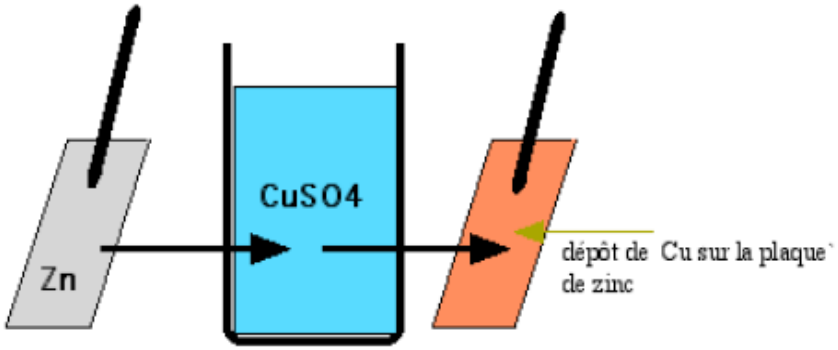


Figure 1 : lame de zinc plongée dans une solution de sulfate de cuivre.

Le zinc semble donc avoir transformé les ions Cu^{2+} en cuivre métallique Cu.
L'interprétation de cette expérience est la suivante :
Les ions Cu^{2+} de la solution au contact du zinc métallique Zn ont capturé des électrons à la plaque de zinc pour former du cuivre métallique (dépôt rouge) selon l'équation :

$$Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu$$

La solution s'est donc appauvrie en ions Cu^{2+}, d'où la décoloration progressive. De ce fait, le zinc métallique en surface de la plaque a perdu des électrons pour donner des ions Zn^{2+} et la solution s'est donc enrichie en ions Zn^{2+} (incolores) :

$$Zn = Zn^{2+} + 2\,e^-$$

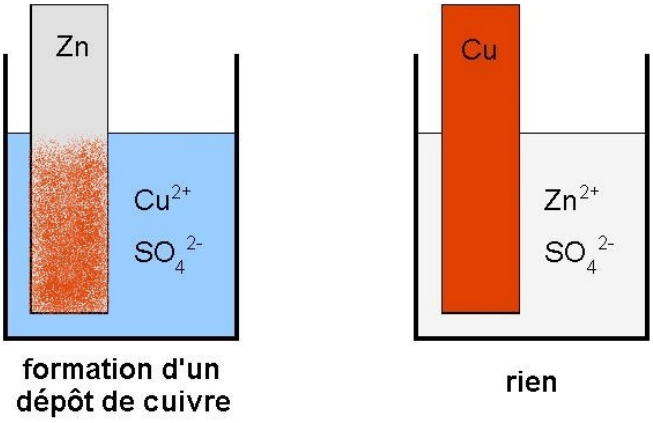
L’équation globale (bilan) de la réaction est :

$$3)\ Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$$

(on a simplifié les 2 $e^{\}}$ figurant à gauche et à droite du signe =).

N.B. : l'échange d'électrons implique une collision entre atomes en surface des plaques entre atomes, et **à aucun moment les électrons ne se retrouvent libres en solution**.

Il est remarquable que si l’on plonge un morceau de cuivre dans une solution de zinc, il ne se passe rien ! La réaction inverse de la réaction 3) n’est donc pas favorable thermodynamiquement, le sens spontané étant celui indiqué par 3).



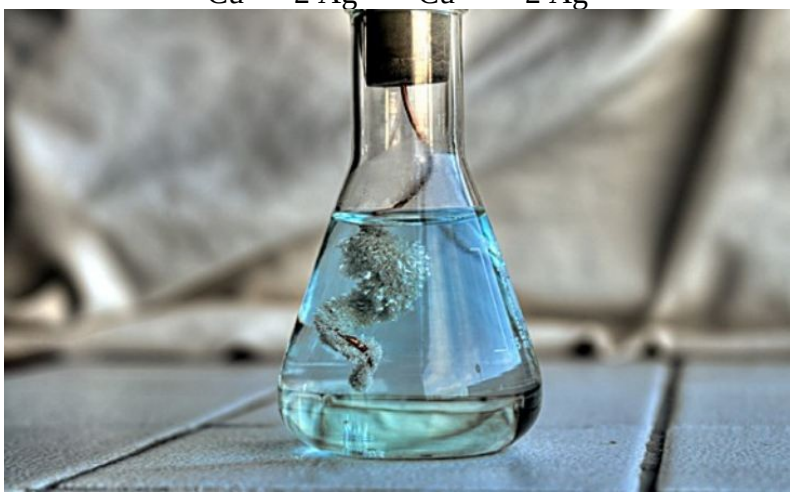
b) Si l'on place un fil de cuivre dans une solution contenant des ions Ag^+, on constate au cours du temps un magnifique dépôt d'argent métallique sur le fil de cuivre et une teinte bleutée de la solution initialement incolore qui caractérise les ions Cu^{2+} (expérience dite de l'arbre de Diane).

Dans cette expérience, les deux demi-équations électroniques sont les suivantes :

$$Ag^+ + 1\ e^{\}} = Ag$$
$$Cu = Cu^{2+} + 2\ e^{\}}$$

Pour l’équation-bilan suivante :

$$Cu + 2\ Ag^+ = Cu^{2+} + 2\ Ag$$



L'expérience de l'arbre de Diane (dépôt d'argent métallique sur un fil de cuivre et formation d'une teinte bleutée dans la solution initialement incolore)

Pour garantir le bilan des atomes dans l'écriture d'une demi-équation électronique, certain couple Ox/Red doivent impliquer des échanges atomiques avec le solvant, en particulier pour équilibrer le bilan des atomes d'oxygène et/ou d'hydrogène.

Dans notre cas, nous serons systématiquement dans l'eau. En fonctions des conditions acides ou basiques employées, nous équilibrerons la matière avec le couple H^+/H_2O en milieu acide ou H_2O/OH^- en milieu basique.

Exemple : couple MnO_4^-/MnO_2.

Demi-équation électronique équilibrée en milieu acide :

$$MnO_4^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow MnO_2 + 2\ H_2O$$

Demi-équation électronique équilibrée en milieu basique :

$$MnO_4^- + 2\ H_2O + 3\ e^- \rightarrow MnO_2 + 4\ OH^-$$

Les couples qui nécessitent l'intervention du solvant dans leur demi-équation électronique sont les couples dont au moins l'une des espèces chimiques comporte des atomes d'oxygène.

Nous voyons par ailleurs que les demi-équations électroniques sont des équations « comptables » qui ne nous renseignent en rien sur les mécanismes précis à l'échelle moléculaire. Dans l'exemple précédent, des liaisons Mn-O sont brisées consécutivement au départ d'électrons de l'atome central (ici le manganèse), tandis que des liaisons O-H sont créées en milieu acide par exemple. ***De nombreuses réactions élémentaires consécutives se cachent donc derrière la demi-équation électronique***.

Il s'agit d'une différence importante avec les réactions acide-base. Le transfert de proton est quasi immédiat et correspond à un processus chimique élémentaire. L'équation d'oxydo-réduction est une équation-bilan pouvant nécessiter de nombreuses étapes élémentaires. Ainsi la cinétique des réactions d'oxydo-réduction est souvent plus lente que celle des réactions acide-base.

Avant d'aborder le prochain paragraphe, résumons ce que nous avons vu jusqu'à présent :

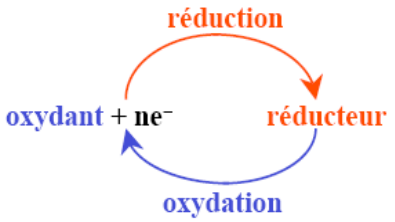
Oxydation : **perte d'électrons**
$Cu_{(s)} \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$

Réduction : **gain d'électrons**
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$

Oxydant : **espèce susceptible de gagner des électrons**

Réducteur : **espèce susceptible de perdre des électrons**

Une réaction d'oxydo-réduction ou "redox" est le siège d'une transformation avec échange d'électrons :



➡ A chaque oxydant correspond un réducteur, et inversement. Ils forment ensemble **un couple oxydo - réducteur** ou couple redox noté oxydant/réducteur.

exemple :

I_2 / I^-

oxydant ou forme oxydée — **réducteur ou forme réduite**

7

4.2. Potentiel de Nernst d'un couple Ox/Red – force oxydante d'un couple en solution aqueuse.

Nous avons vu qu'une lame de zinc plongée dans une solution contenant des ions Cu^{2+} se recouvre d'un dépôt de cuivre. A l'inverse, une lame de cuivre plongée dans une solution contenant des cations Zn^{2+} ne conduit pas à un dépôt de zinc. Comment expliquer le sens spontané des réactions d'oxydo-réduction ? Ceci fait appel à un classement des oxydants en fonction de leur pouvoir d'oxydation. Ce pouvoir d'oxydation est quantifié par la valeur d'une énergie potentielle appelée « **Potentiel de Nernst du couple Ox/Red** ».

Considérons un couple Ox1/Red1 nécessitant éventuellement l'emploi des molécules de solvant pour obtenir la demi-équation électronique suivante (ici donnée en milieu acide) :

$$\text{ß}_{ox}Ox1 + n\,e^- + b\ H^+ = \text{ß}_{red}\ Red1 + b/2\ H_2O$$

Le potentiel de Nernst E de ce couple sera alors donné par l'équation suivante :

$$E = E^0 + \frac{2{,}3RT}{nF}\log ¿$$

En assimilant les activités à la concentration en mole L^{-1} et en omettant par abus de notation la division par la concentration standard C° = 1 mole L^{-1}, cette équation devient :

$$\boxed{E = E^0 + \frac{2{,}3RT}{nF}\log ¿}$$

Dans cette équation (issue de la thermodynamique) :

→ E^0 est le potentiel standard d'oxydo-réduction du couple Ox1/Red1. Lorsque les concentrations sont égales à 1 mole L^{-1} (conditions standards) pour toutes les espèces en solution, alors $E = E^0$. La valeur de E^0 est tabulée pour de nombreux couple Ox/Red dans des tables de référence internationales.

→ F = 96492 Coulombs est le Faraday, soit la quantité de charges en C apportée par 1 mole d'électrons ($1\ F = N_A \times e = 6{,}02\times10^{23} \times 1{,}6\times10^{-19}$ C).

→ R = 8,314 kJ K^{-1} est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue en Kelvin. Le produit RT correspond à l'énergie d'agitation thermique d'une mole de matière à la température T.

→ Le facteur 2,3 provient d'une conversion du logarithme Népérien en logarithme décimal (cf. cours de thermodynamique)

→ n est le nombre d'électrons échangés au sein du couple Ox1/Red1.

Il faut bien veiller à mettre en exposant les coefficients stœchiométriques des espèces et ne pas se tromper dans l'ordre de la fraction : [oxydant]/[réducteur].

L'intérêt de la valeur du potentiel de Nernst E d'un couple Ox/Red dans des conditions données de concentrations des espèces en solution est la suivante :

Plus le potentiel de Nernst d'un couple est élevé, plus l'oxydant de ce couple est fort

Plus le potentiel de Nernst d'un couple est faible, plus le réducteur de ce couple est fort.

Dans un bécher où se trouve un mélange d'oxydants et de réducteurs :

La réaction prépondérante sera la réaction de l'oxydant le plus fort sur le réducteur le plus fort.

Il y a donc une analogie évidente avec l'échelle des pK_A des acides et le fait que dans un mélange d'acides et de bases, la réaction prépondérante correspond à l'acide le plus fort sur la base la plus forte !

Les valeurs de potentiels de Nernst permettent donc de classer la force des oxydants et des réducteurs et de prévoir le sens des réactions d'oxydo-réduction. C'est l'objet du paragraphe suivant !

4.3. Equilibre d'oxydo-réduction en solution aqueuse – calcul de la constante thermodynamique associée

Les potentiels de Nernst vont nous permettre de prédire le sens spontané d'une réaction d'oxydo-réduction et d'en calculer sa constante thermodynamique. Mais avant cela, nous devons équilibrer les demi-équations électroniques et l'équation-bilan. Pour cela, on peut utiliser une notion (qui n'est pas obligatoire d'ailleurs mais qu'il est bon de connaître) : la notion de nombre d'oxydation d'un élément.

4.3.1. Nombre d'oxydation (n.o.).

Il n'est parfois pas immédiat d'écrire une réaction d'oxydo-réduction :

- lorsque l'on ne connaît que les réactifs et produits de cette réaction - voire seulement certains d'entre eux - sans nécessairement connaître les réactifs additionnels nécessaires à cette réaction ;
- lorque l'espèce oxydée ou réduite se retrouve au sein d'un composé un peu complexe tel un ion polyatomique, ou peut se retrouver dans plusieurs états d'oxydation ou de réduction simultanés.

Le concept de nombre d'oxydation (n.o.) d'un élément facilite l'écriture de telles réactions. Le nombre d'oxydation fixe à l'aide de certaines règles l'état d'oxydation d'un élément, soit à l'état atomique, soit inclus dans un ion ou une molécule. Il n'est pas facile à définir simplement à l'aide d'une phrase, mais les définitions académiques suivantes peuvent être données :

"le nombre d'oxydation désigne le nombre d'électrons que l'élément a dû perdre ou perdrait (n.o. > 0), ou a dû gagner ou gagnerait (n.o. <0), pour posséder l'état d'oxydation ou de réduction qui est le sien" ;

plus simplement, ***"le nombre d'oxydation désigne en quelque sorte la <u>valence électronique</u> que l'élément possède (ou possèderait) si toutes les liaisons qu'il établit se ramenaient à des liaisons ioniques".***

L'idée directrice qui est à l'origine de la notion de "nombre d'oxydation" est de trouver un quantificateur de l'état plus ou moins oxydé d'un élément dans un corps (simple ou composé) permettant ensuite de trouver facilement le nombre d'électrons échangés au sein d'un couple redox donné de cet élément. S'il y a des cas triviaux, parfois nous verrons que cette notion est assez subtile. Elle est néanmoins très efficace pour permettre d'équilibrer les équations redox, mais il est vrai que l'on peut aussi s'en passer... Son usage étant encore répandu, nous nous devons d'en dire quelques mots !

Tout d'abord, voici **les grandes règles pour assigner un nombre d'oxydation à un élément dans un ion ou une molécule** :

(1) **Le nombre d'oxydation (no) de tout corps pur est nul**. Ainsi : no(Ag) = 0, no(Cu) = 0 et no(H) = 0 dans la molécule H_2. De même, no(S) = 0 dans la molécule S_8.

(2) **Le nombre d'oxydation d'un ion monoatomique est égal à sa charge**. Ainsi : no(Cu^{2+}) = + II, no(Cl^-) = - I.

(3) **La somme des no des éléments est nulle s'il s'agit d'une molécule (neutre) et égale à la charge globale s'il s'agit d'un ion** (principe de conservation de la charge).
(4) Quelques axiomes simples :

=> le no de H est + I en général, sauf dans H_2 (où il est nul) et les hydrures de type NaH ou LiH pour lesquels l'hydrogène est plus électronégatif que l'alcalin ou l'alcalino-terreux. Dans ce dernier cas, no(H) = - I.

=> le no du fluor est toujours de I1 sauf pour F_2.

=>le no de l'oxygène est généralement de -II, sauf dans O_2 (où il est nul) et dans les composés de type "peroxydes" impliquant une liaison simple O-O. Dans ce dernier cas (ex : H_2O_2, Na_2O_2), no(O) = - I. Remarquons que dans OF_2, la règle précédente stipule no(F) = -I, donc no(O) = + II, car le fluor est plus électronégatif que l'oxygène.

=> le no des alcalins est de + I et celui des alcalino-terreux de + II (no(Na) = + I dans Na_2O_2 par exemple)

(5) Pour trouver les no des autres éléments dans une entité polyatomique, la règle de sommation (3) permet en générale de s'en sortir :

NO(g) donne : no(O) = -II, donc no(N) = +II par la règle (3).

NO_2(g) possède deux atomes O pour lesquels no(O) = -II. Donc [no(N) + 2.(-2)] = 0, soit no(N) = +IV.

SO_4^{2-} possède deux oxygènes avec no(O) = -2. Donc no(S) + 4(-2) = -2., soit no(S) = +VI.

$K_2Cr_2O_7$ possède un alcalin avec no(K) = +1 donc nous sommes en présence de l'anion $Cr_2O_7^{2-}$. Comme dans cet anion no(O) = -2, on a : 2 no(Cr) + 7(-2) = -2, ce qui donne no(Cr) = +VI.

Une fois déterminé le nombre d'oxydation d'un élément présent dans un couple redox, on peut en déduire facilement les nombre d'électrons échangés et ainsi équilibrer les demi-équations électroniques. Ce sera l'objet du paragraphe suivant.

4.3.2. Equilibre des réactions d'oxydo-réduction en phase aqueuse diluée.

Procédure exploitant les nombres d'oxydation

La démarche à suivre, relativement mécanique, est la suivante :

(1) Repérer les deux couples redox mis en jeu dans la réaction.
(2) Repérer les éléments oxydés et réduits et calculer leur no. Dans un même couple, l'oxydant est celui ayant le no le plus élevé.
(3) Grâce à la détermination des no, calculer le nombre d'électrons échangés entre oxydant et réducteur de chaque couple redox. Ce faisant vous écrivez les deux demi-équations électroniques.
(4) Ajuster les coefficients multiplicatifs de façon à ce que le **nombre d'électrons** mis en jeu dans chaque demi-équation **soit le même**
(5) Ecrire la réaction globale en additionnant les deux équations de demi-réaction (les électrons doivent disparaître).
(6) Equilibrer les charges de la réaction globale, si nécessaire, avec des ions H_3O^+ (milieu acide) ou OH^- (milieu basique) et compléter avec H_2O afin d'assurer la conservation du nombre d'atomes de H et O à gauche et à droite du signe « = » de l'équation.
Rem : l'équilibrage des charges par ajout d'ions H_3O^+ ou OH^- peut être réalisé dès la fin de l'étapes (3) (cette opération devient alors l'étape (4), l'ancienne étape (6) disparaissant)
Exemples : cf. TDs !

Procédure exploitant la conservation des atomes (apprise en classe Terminale).

Cette dernière reste proche de la précédente mais les étapes sont dans un ordre quelque peu différent et il n'y a plus nécessité de calculer les nombres d'oxydation. Voici comment procéder :

(1) Repérer les deux couples redox mis en jeu dans la réaction.
(2) Grâce à la conservation des atomes H et O, équilibrer chacune des demi-équations électroniques du point de vue des atomes, si nécessaire avec des ions H_3O^+ (milieu acide) ou OH^- (milieu basique), et

compléter avec H_2O. Ici en définitive on ne se préoccupe guère de repérer l'oxydant ou le réducteur, c'est un simple bilan de matière.
(2) Equilibrer les charges des demi-équations en ajoutant du bon côté des équations le nombre d'électrons nécessaires.
(4) Ajuster les coefficients multiplicatifs de façon à ce que le **nombre d'électrons** mis en jeu dans chaque demi-équation **soit le même**
(5) Ecrire la réaction globale en additionnant les deux équations de demi-réaction (les électrons doivent disparaître).
(6) Simplifier éventuellement les ions H_3O^+ (milieu acide), OH^- (milieu basique) ou les molécules d'eau excédentaires.

Exemples : cf. TDs !

4.3.3. Potentiel de Nernst, constante thermodynamique d'oxydo-réduction et sens spontané de ces réactions.

Lorsque l'on obtient le potentiel de Nernst d'un couple Ox/Red, on obtient un critère objectif du pouvoir oxydant de Ox et réducteur de Red. Ainsi on rappelle ce que l'on a vu au paragraphe 4.2:

plus	$E_{Ox/Red}$	est élevé, plus l'oxydant Ox est fort et plus le réducteur Red est faible.
plus	$E_{Ox/Red}$	est bas, plus l'oxydant Ox est faible et plus le réducteur Red est fort.

Remarque : si l'on se trouve dans les conditions standard (toutes les concentrations des espèces en solution égales à 1 mole L^{-1}), on peut simplement comparer les potentiels standards E° !

La figure ci-dessous propose une table de classification de quelques couples Ox/Red en donnant leurs potentiels standard E^0. On voit que le fluor F_2 est l'oxydant le plus fort de ce tableau, tandis que le lithium Li est le réducteur le plus fort (tiens, songeons au batteries Lithium/Ion : ce réducteur puissant sera intéressant pour les applications de type piles/accumulateur, et le Lithium est devenu un enjeu stratégique international …).

Par convention internationale, la référence de cette échelle de potentiel standard est donnée par le couple H^+/H_2 pour lequel on a arbitrairement fixé le potentiel standard à 0 V.

Pouvoir oxydant ↑

Couple rédox	E°(volts)
F_2/F^-	2,87
$HClO/Cl_{2(g)}$	1,63
Cl_2/Cl^-	1,36
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	1,33
$O_{2(g)}/H_2O$	1,23
$Ag^+/Ag(s)$	0,8
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,77
$Cu^{2+}/Cu_{(s)}$	0,34
Cu^{2+}/Cu^+	0,17
H^+/H_2	0
$Sn^{2+}/Sn_{(s)}$	-0,14
$Fe^{2+}/Fe_{(s)}$	-0,44
$Zn^{2+}/Zn_{(s)}$	-0,76
$Li^+/Li_{(s)}$	-3,03

Exemple d'une table de classification des couples ox/red selon leur potentiel standard d'oxydo-réduction

Cette classification aboutit à la règle dite "**règle du gamma**" pour réaliser une prédiction thermodynamique sur **le sens de réaction spontané** d'une réaction d'oxydoréduction entre deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 :

Si $E_{Ox1/Red1} > E_{Ox2/Red2}$ **, l'oxydant Ox_1 va réagir avec le réducteur Red_2 pour donner respectivement Red_1 et Ox_2**

A noter en particulier qu'un potentiel de Nernst négatif signifie que le réducteur d'un tel couple Ox/Red réagit en milieu acide avec les protons pour conduire à un dégagement gazeux de H_2, puisque le potentiel du couple H^+/H_2 est nul. Par exemple, du zinc placé dans une solution d'acide chlorhydrique conduit à un dégagement de H_2 selon la réaction :

$Zn + 2\ H^+ = Zn^{2+} + H_2$

A contrario, le cuivre participant à un couple Cu^{2+}/Cu dont le potentiel standard est supérieur à 0 V ne conduit pas à ce dégagement gazeux dans une solution d'acide chlorhydrique.

Ce qui précède permet également, en d'autres termes, de prédire si une réaction, entre la forme oxydée d'un couple redox et la forme réduite d'un autre couple, peut avoir lieu : **une telle réaction se produira**

si le potentiel du couple redox auquel appartient la forme oxydée est supérieur au potentiel du couple redox auquel appartient la forme réduite.

Calcul des constantes d'équilibres en solution aqueuse

Considérons deux couples d'oxydoréduction :

$Ox_1 + n_1 e^- = Red_1$ de potentiel standard E_1^0

$Ox_2 + n_2 e^- = Red_2$ de potentiel standard $E_2^0 < E_1^0$

On multiplie la première équation par n_2 et la seconde par n_1, il s'échange donc ($n = n_1 n_2$) électrons et l'on obtient le bilan global :

$$n_2 \mathrm{Ox}_1 + n_1 \mathrm{Red}_2 = n_2 \mathrm{Red}_1 + n_1 \mathrm{Ox}_2$$

Le lien fondamental entre la thermodynamique chimique et l'électrochimie est établi *via* l'équation suivante (que nous admettrons) :

$$\text{III.9)} \quad \Delta G = -nF\,\Delta E$$

où :

→ ΔG est la variation d'enthalpie libre de la réaction électrochimique
→n est le nombre total d'électrons échangés (ici $n = n_1 n_2$)
→ ΔE est la différence de potentiel électrochimique entre les deux couples en solution.
→F est le Faraday (96492 C).

Lorsque la réaction se déroule dans les conditions thermodynamiques standards, on peut écrire :

$$\Delta G^0 = -nF\,\Delta E^0 = -n_1 n_2 F\left(E_1^0 - E_2^0\right)$$

Or nous savons par le cours de thermodynamique chimique que dans ces conditions :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0$$

avec K^0 la constante thermodynamique de la réaction.

De ce fait :

$$RT \ln K^0 = n_1 n_2 F\left(E_1^0 - E_2^0\right)$$

Et comme nous préférons le logarithme décimal :

$$2{,}3\,RT \log K^0 = n_1 n_2 F\left(E_1^0 - E_2^0\right)$$

Finalement la constante thermodynamique de la réaction est reliée à la différence des potentiels électrochimiques standards par :

$$K^0 = 10^{\frac{n_1 n_2 F (E_1^0 - E_2^0)}{2{,}3 RT}}$$

On constate que si $E_1^0 > E_2^0$, K^0 peut être grand et l'équilibre devenir très fortement déplacé vers la droite (réaction totale) : c'est une expression quantitative de la "règle du gamma".
Un exemple de ce type de calcul est donné dans les feuilles de TDs.

4.4. Potentiel de Nernst d'une électrode.

Une réaction d'oxydo-réduction consiste à placer dans un récipient commun un oxydant d'un couple avec un réducteur d'un autre couple de manière à laisser la réaction se dérouler naturellement dans le sens thermodynamique favorable. Les électrons sont donc échangés entre espèces moléculaires et l'expérimentateur se contente de récupérer les produits de la réaction dans ce même récipient.
Cependant, nous avons vu que l'espèce active en oxydo-réduction est l'électron. Or nous savons depuis nos leçons de physique du Lycée que les électrons sont des porteurs de charge très intéressants dans les circuits électriques : les électrons des métaux tels que le cuivre, l'argent ou le platine sont en effet susceptibles de se déplacer dans un fil fait de l'un de ces matériaux, à condition que l'on établisse une différence de potentiel électrique en chacune des extrémités du fil. Il s'établit ainsi un courant, que l'on peut utiliser pour des applications technologiques.
Une idée ingénieuse pourrait donc consister à concevoir une expérience d'oxydo-réduction autrement que dans un récipient unique, avec un médiateur qui serait un fil électrique collecteur des échanges d'électron. Nous aurions ainsi deux récipients, reliés par exemple par une membrane ou un pont salin afin d'assurer la jonction électrique entre les deux récipients, et nous ferions plonger un fil relié à un ampèremètre et à un voltmètre pour obtenir la circulation d'un courant et mesurer une différence de potentiel. Cependant, à la différence d'un circuit électrique, on parlera non pas de potentiel électrique mais de « **potentiel électrochimique** ». Ainsi, toute réaction qui impliquera une interface entre une solution d'un oxydant ou d'un réducteur et un conducteur métallique sera appelée « **réaction électrochimique** ». Par ailleurs, le conducteur métallique plongeant dans le solution et à la surface duquel se dérouleront les réactions d'oxydo-réduction sera appelé « **électrode** ». Par définition, et ce quel que soit le système électrochimique considéré :

l'ANODE sera l'électrode où se déroulera une réaction d'OXYDATION.
la CATHODE sera l'électrode où se déroulera une réaction de REDUCTION.

(Note mnémotechnique : Consonnes =**C**athode/**R**éduction, Voyelles =**A**node/**O**xydation)
(Mnémotechnie sonore : *"oxydation anodique, réduction cathodique"*)

La solution dans laquelle baigne l'électrode est appelée "**solution électrolytique**" et les espèces oxydantes ou réductrices (qui sont généralement ioniques dans les piles) sont appelées "**électrolytes**".

En fonction du système étudié, on distingue deux types d'électrodes :

• **Electrode de première espèce** : L'électrode est constituée du même métal que celui engagé dans le couple redox (exemple : une électrode d'argent pour le couple Ag^+/Ag ou de zinc pour le couple Zn^{2+}/Zn).
• **Electrode de seconde espèce** : L'électrode est constituée d'un fil de platine trempant dans la solution où sont présents l'oxydant et le réducteur du couple étudié. On peut ainsi étudier les couples pour lesquels la forme réduite n'est pas solide (exemple : Fe^{3+}/Fe^{2+}).

Remarque : On notera qu'il existe dans certain cas une électrode de type intermédiaire, notamment si le réducteur du couple n'est ni solide ni soluble. C'est, par exemple le cas du couple Hg_2^{2+} /Hg. Un fil de platine plonge alors dans une nappe de mercure reposant au fond du récipient contenant une solution de sels mercureux Hg_2^{2+} . Ce système est notamment utilisé dans l'électrode de référence au calomel (voir TP).

Par ailleurs, on appellera "**électrode à gaz**" une électrode pour laquelle l'une des formes du couple est un gaz barbotant dans la solution. Nous verrons que l'électrode de référence internationale est une électrode à gaz.

Commençons par exprimer le potentiel d'une électrode de seconde espèce : un fil de platine plonge dans une solution contenant un couple redox Ox/Red dont les deux formes sont solubles et dont la demi-équation électronique est donnée par :

$$\nu_{ox}Ox1 + n\,e^{-} + b\,H^{+} = \nu_{red}\,Red1 + b/2\,H_2O$$

On peut alors montrer que l'électrode va prendre un potentiel électrochimique qui est justement le potentiel de Nernst du couple Ox/Red :

$$\boxed{E = E^0 + \frac{2{,}3RT}{nF}\log ¿}$$

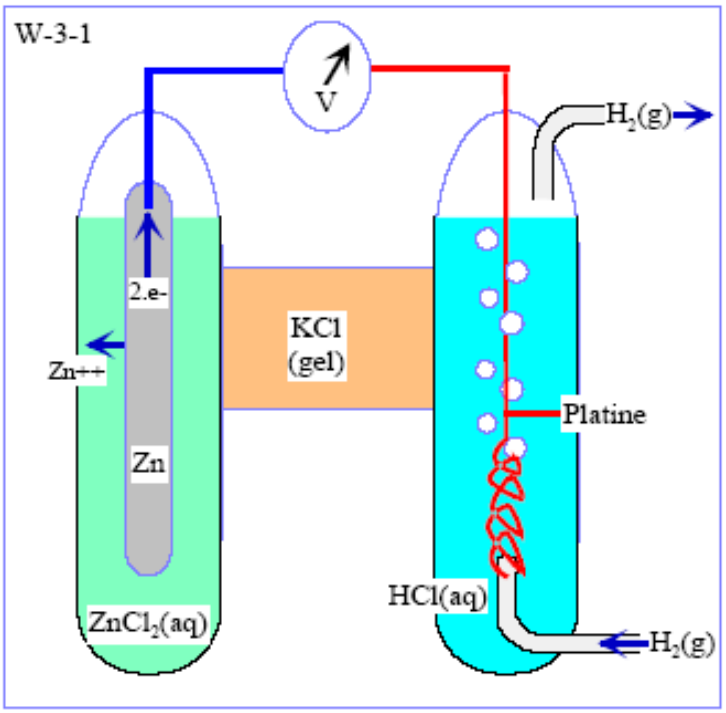
Si l'électrode est désormais une électrode de première espèce, c'est-à-dire un métal M plongeant dans une solution de son cation M^{z+}, on a alors un couple M^{z+}/M dont l'équation de Nernst s'écrit :

$$\boxed{E = E^0 + \frac{2{,}3RT}{zF}\log ¿}$$

En effet les solides ne doivent pas intervenir dans l'expression du potentiel en phase aqueuse car l'activité du solide M est égale à 1.

Peut-on mesurer le potentiel d'une électrode tel que l'exprime l'équation de Nernst ? En fait, comme en mécanique pour l'énergie potentielle, on ne peut mesurer que des variations de potentiels d'électrode et il y a donc nécessité de fixer une origine : le potentiel électrique ne peut être directement mesuré, on réalise toujours la mesure d'une différence de potentiel électrochimique entre deux électrodes. Il faut définir une référence de potentiel, et en électrochimie nous aurons besoin de concevoir une électrode particulière qui sera conventionnellement considérée comme électrode de référence et dont nous fixerons arbitrairement le potentiel à zéro. Cette électrode est l'électrode normale à hydrogène (ENH).

L'électrode de référence internationale est donc l'électrode normale à hydrogène (ENH), dont la figure ci-dessous indique le principe de fonctionnement. Brièvement, un fil de platine plonge dans une solution molaire (C^0 = 1 mol L-1) d'acide chlorhydrique HCl. Le fil de platine est mis en contact avec de la mousse de platine ou une grille de platine (afin d'augmenter l'aire de contact) et cette mousse est baignée par un flux de gaz dihydrogène H_2 à la pression standard P^0=1 Bar. Ce sont bien ces petites bulles de H_2 qui vont au contact du platine qui assurent la réaction électrochimique à l'électrode, et non le gaz dihydrogène légèrement dissous dans la solution.



Electrode normale à hydrogène (à droite) associée à une électrode de zinc

Le platine dans cette électrode ne joue que le rôle de transmetteur d'électrons et n'intervient pas directement dans la réaction électrochimique. Pour cette électrode, la réaction électrochimique est :

$$H^+ + e^- = \frac{1}{2} H_2$$

Le potentiel de cette électrode va valoir :

$$E_{\text{ENH}} = E^0_{\text{ENH}} + \frac{\text{RT}}{2{,}3 \times F} \log\left(\frac{\left(P_{H_2}/\text{P}^0\right)^{1/2}}{[H^+]/\text{C}^0} \right)$$

Notons que dans cette expression nous avons de nouveau fait figurer la pression P^0 et la concentration C^0 de référence, nécessaires à l'absence de dimension du rapport figurant dans le logarithme. Cependant si la pression est exprimée en bar et la concentration en mole L^{-1}, nous ne ferons ensuite plus figurer ces références par un abus de notation simplificateur ...

Comme le gaz dihydrogène est sans cesse fourni au système par barbotage, on a toujours $P_{H_2} = P^0 = 1$ Bar et $[H^+] = C^0 = 1$ mole L^{-1}. De ce fait, même lorsque cette électrode débite :

$$E_{ENH} = E^0_{ENH}$$

Par convention, on a décidé internationalement que :

$$E^0_{ENH} = 0 \text{ Volt}$$

Cette **décision** est certes **arbitraire** mais repose sur l'impossibilité de mesurer un potentiel d'électrode isolé, **l'expérience** ne permettant d'avoir accès qu'à des **différences de potentiel**. L'électrode normale à hydrogène est donc la référence standard des potentiels électrochimiques en solution. Si l'on

associe à l'ENH un second compartiment formé d'une électrode d'un métal M plongeant dans la solution de son cation M^{z+}, on est alors capable en reliant ces deux électrodes par un voltmètre de haute résistance interne de mesurer la différence de potentiel électrochimique entre les deux électrodes.

Comme l'ENH a par définition un potentiel nul (à 25°C), on mesure ainsi directement le potentiel E de la seconde électrode. Un exemple est donné à la figure 16 où l'on mesure le potentiel d'électrode d'une électrode de zinc. Bien sûr les deux compartiments de la pile ainsi formée doivent être reliés par un pont salin afin que les ions K^+ et Cl^- assurent l'électroneutralité des deux compartiments. Dans le cas de la figure 15, on a:

$$V = E_{Zn^{2+}/Zn} - E_{ENH} = E_{Zn^{2+}/Zn}$$

Le potentiel d'électrode de l'électrode de zinc est donné par la loi de Nernst selon :

$$E_{\mathrm{Zn}^{2+}/\mathrm{Zn}} = E^0_{\mathrm{Zn}^{2+}/\mathrm{Zn}} + \frac{2{,}3\times \mathrm{RT}}{2\times F}\log\left(\left[\mathrm{Zn}^{2+}\right]\right)$$

Si par ailleurs on se place dans le cas d'une solution standard avec $[Zn^{2+}] = 1$ mol L^{-1}, à 25 °C et P = 1 Bar, comme alors $E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn}$ la mesure de la différence de potentiel V au voltmètre fournit directement **le potentiel standard d'oxydoréduction** du couple Zn^{2+}/Zn :

$$V = E^0_{Zn^{2+}/Zn}$$

Notons que, pour un couple quelconque Ox/Red dont les deux formes Ox et Red sont en solution, l'électrode associée peut être par exemple un fil de platine plongeant dans une solution molaire de ces formes Ox et Red ; la mesure de V fournit alors le potentiel standard de ce couple.

L'électrode normale à hydrogène n'est pas pratique à utiliser, et les électrochimistes ont choisi de la remplacer par des électrodes de potentiel constant dites "électrode de référence secondaires". La figure ci-dessous montre par exemple l'électrode au calomel saturée, qui est très largement répandue dans les applications où les ions chlorures ne posent pas de problème d'interférence avec le système étudié.

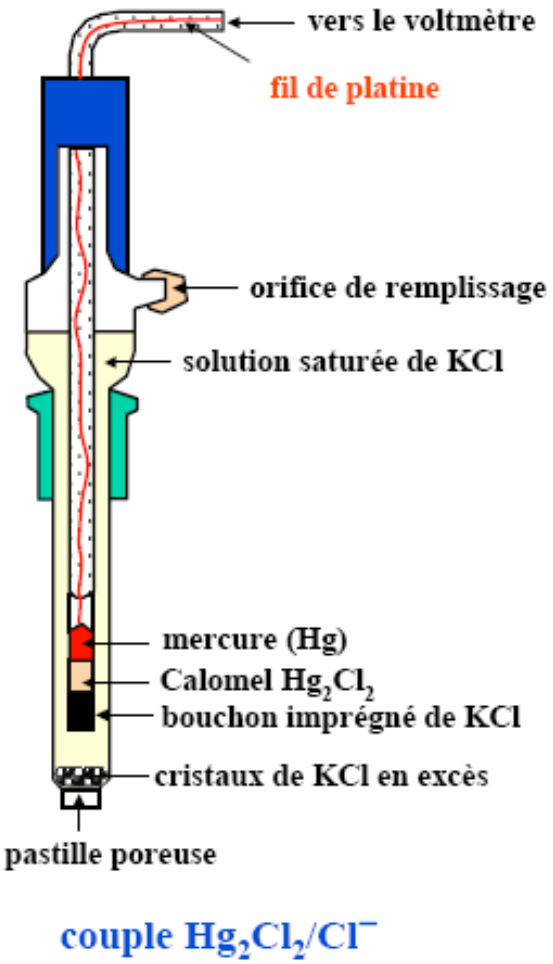


Figure 17 : électrode de référence secondaire au calomel saturé

Le fonctionnement de cette électrode est expliqué dans les feuilles de TPs « Chimie Expérimentale II ».

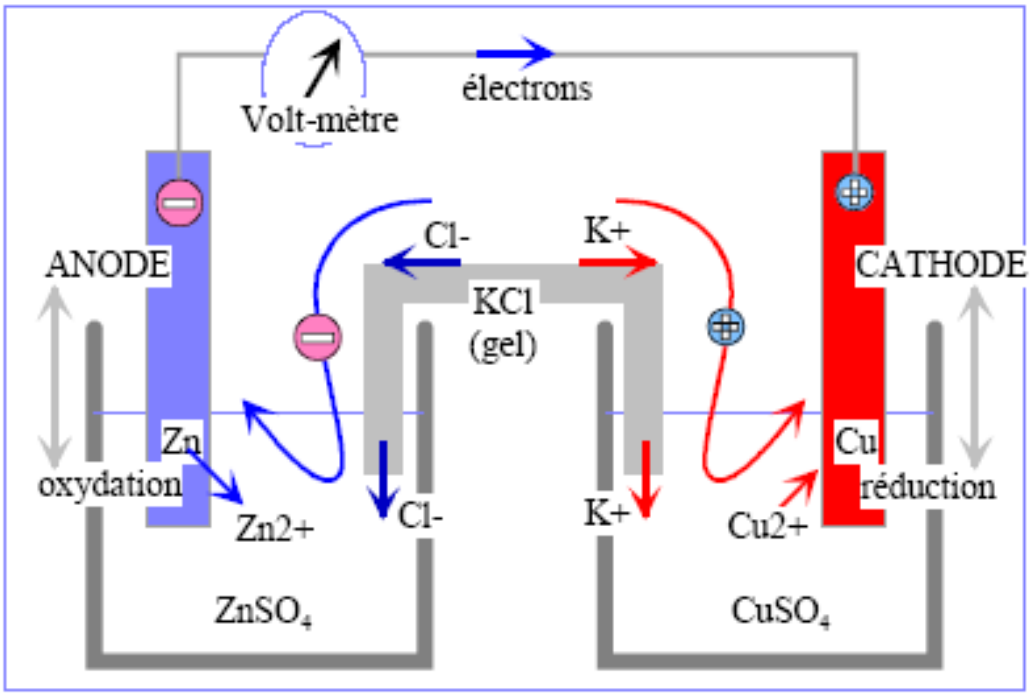
4.5. Piles et accumulateurs.

4.5.1. Une pile historique et pédagogique : la pile Daniell

C'est en 1836 que Daniell réalise un générateur chimique d'électricité connu sous le nom de pile Daniell, à partir de zinc et de cuivre plongés respectivement dans une solution de sulfate de zinc et une solution de sulfate de cuivre.

La figure ci-dessous donne une image de la pile mise au point par Daniell en 1836, puis une traduction moderne et montre les deux électrodes plongeant dans leurs solutions électrolytiques respectives.

la pile mise au point par Daniell en 1836.



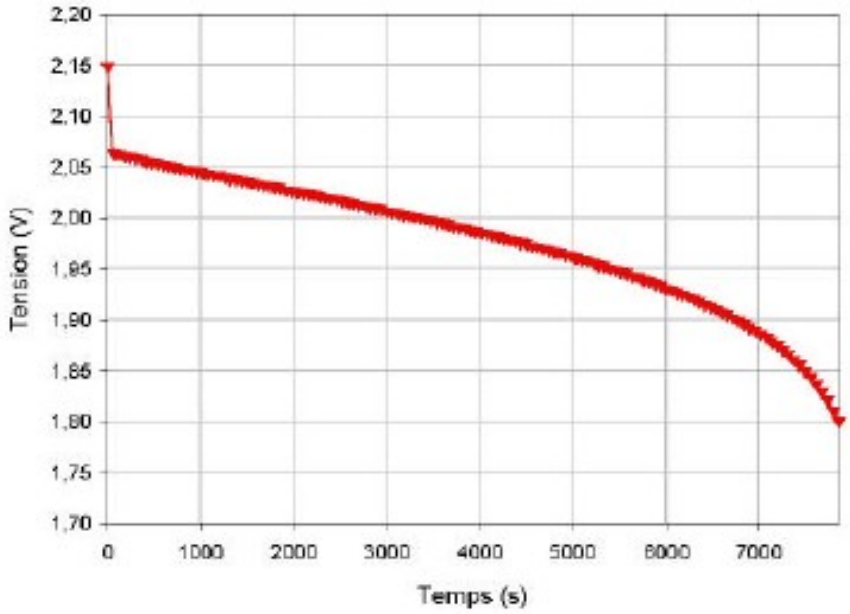
Electrochimie de la pile Daniell.

Pour cette pile, deux métaux, cuivre et zinc, sont plongés chacun dans une solution électrolyte qui contient un de leurs ions métalliques : le zinc plonge dans une solution d'ions Zn^{2+}, le cuivre dans une solution d'ions Cu^{2+}. Ces deux solutions sont reliées par un "pont salin", c'est-à-dire un tube rempli d'une solution de chlorure de potassium KCl dans un gel d'agar-agar (sorte de gélatine). L'objectif du pont salin est de laisser passer un courant électrique, porté par les ions K^+ et Cl^-, entre les deux solutions d'électrolytes.
Comme l'indique le signal du volt-mètre, la pile est parcourue par un courant électrique qui, dans sa partie métallique (électrodes et circuit externe), est porté par les électrons. Par contre, dans la partie aqueuse de la pile, les électrons ne peuvent pas jouer ce rôle de porteurs de charge : dans un électrolyte, **le courant électrique est porté par des ions qui se déplacent en direction des électrodes (figure 6)**.

4.5.2. Quelques exemples de piles et accumulateurs

Tout d'abord, rappelons qu'**une pile peut simplement être déchargée** (lorsque les réactifs des réactions d'oxydoréduction à l'anode et à la cathode sont consommés) mais n'est absolument pas prévue pour fonctionner en mode réversible (électrolyse). Ainsi **il ne faut surtout pas remettre à charger des piles non rechargeables**, elles peuvent "couler" et endommager gravement le chargeur et ensuite l'utilisateur !!
Un accumulateur est au contraire **prévu pour fonctionner de manière réversible**, soit en mode décharge (comme une pile), soit en mode charge.
Une batterie est un ensemble de piles ou accumulateurs montés en série afin d'augmenter la différence de potentiel. La batterie d'une automobile est un montage série d'accumulateurs. La pile plate de 4,5 V est un montage série de 3 piles salines 1,5 V, c'est donc une petite batterie.

Remarquons également que **tout couple de métaux plongeant dans un liquide ionique peut constituer une pile**: par exemple une lame de cuivre et une lame de zinc piqués dans une pomme de terre ou un citron.
Notons enfin que le voltage d'une pile ou d'un accumulateur est indépendant de la taille de la pile, de celle des électrodes et des volumes des électrolytes ; en revanche, ces paramètres influent sur la quantité de courant électrique que pourra produire la pile, ou, en d'autres termes, sur sa durée de fonctionnement.
La figure ci-dessous donne une courbe de décharge typique d'une pile ou d'un accumulateur (batterie).



Exemple de courbe de décharge d'une pile ou d'un accumulateur.

<u>N.B. : Ecriture standardisée d'une pile :</u>

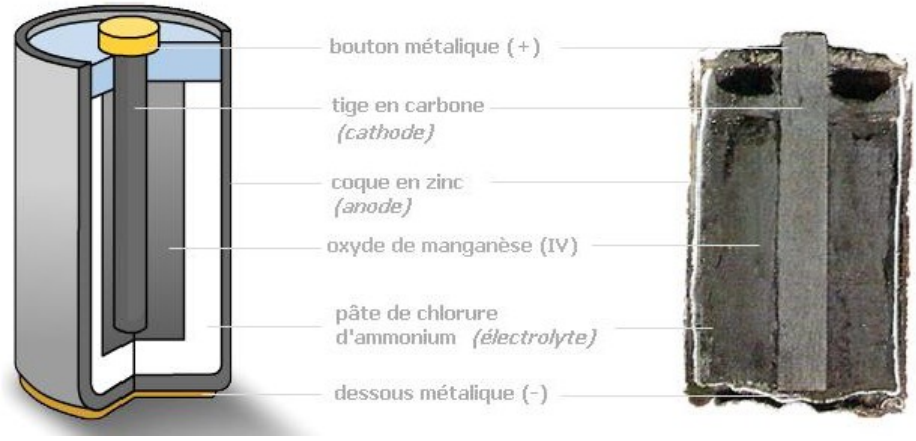
Une pile (on dit aussi "cellule") électrochimique peut être décrite simplement par une formule du type :

$$Zn_{(s)} \,|ZnSO_{4(aq)}\, ||\, CuSO_{4(aq)} \,|\, Cu_{(s)}$$

où la barre simple | indique un contact direct entre les deux phases, et la barre double || la présence d'un pont salin, ici entre $ZnSO_4$(aq) et $CuSO_4$(aq).
On peut déduire de cette formule les équations des réactions opérant dans la pile: **par convention, l'équation de la ½ réaction de la partie gauche de la formule doit être une réaction d'oxydation, celle de la partie droite, une réaction de réduction.**

La pile Leclanché et la pile alcaline :

La pile Leclanché est une pile saline sèche dont voici la constitution :



Les deux couples oxydant / réducteur de cette pile sont : MnO_2/MnO_2H et Zn^{2+}/Zn. L'électrolyte est constitué de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium. Georges Leclanché met au point en Belgique, en 1867, la première pile au dioxyde de manganèse. Récompensée à l'Exposition universelle de Paris la même année, elle est rapidement utilisée par l'administration belge des télégraphes et par les chemins de fer néerlandais. Après 1871, Georges Leclanché fonde à Paris avec Ernest Barbier la fabrique des piles Leclanché-Barbier, qui est presque l'unique producteur de piles en France. En effet, la pile Leclanché est la première pile à être fabriquée en série. Son fils et son frère améliorent les performances de cette pile en travaillant sur l'immobilisation des liquides (source : Wikipédia, article Pile Leclanché). Cette pile n'est plus usitée de nos jours, et a été remplacée par la pile alcaline.

Une pile alcaline, de type Mallory, possède les mêmes réactifs que la pile Leclanché. Seul l'électrolyte change : il s'agit d'une solution gélifiée d'hydroxyde de potassium. Cette solution très basique, du fait de l'utilisation d'un ion hydroxyde associé à un élément alcalin, a donné le terme de pile « alcaline » !

Écriture de l'équation de la réaction chimique :

$$\begin{array}{r} MnO_2 + H^+ + e^- = MnO_2H \\ Zn = Zn^{2+} + 2\ e^- \\ \hline 2\ MnO_2 + 2\ H^+_{(aq)} + Zn = 2\ MnO_2H + Zn^{2+} \end{array}$$

Cette réaction ayant lieu en milieu très basique, il convient de tenir compte de la réaction entre les ions hydrogène et les ions hydroxydes :

$$H^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = H_2O_{(\ell)}$$

en ajoutant les ions hydroxydes dans chaque membre de l'équation :

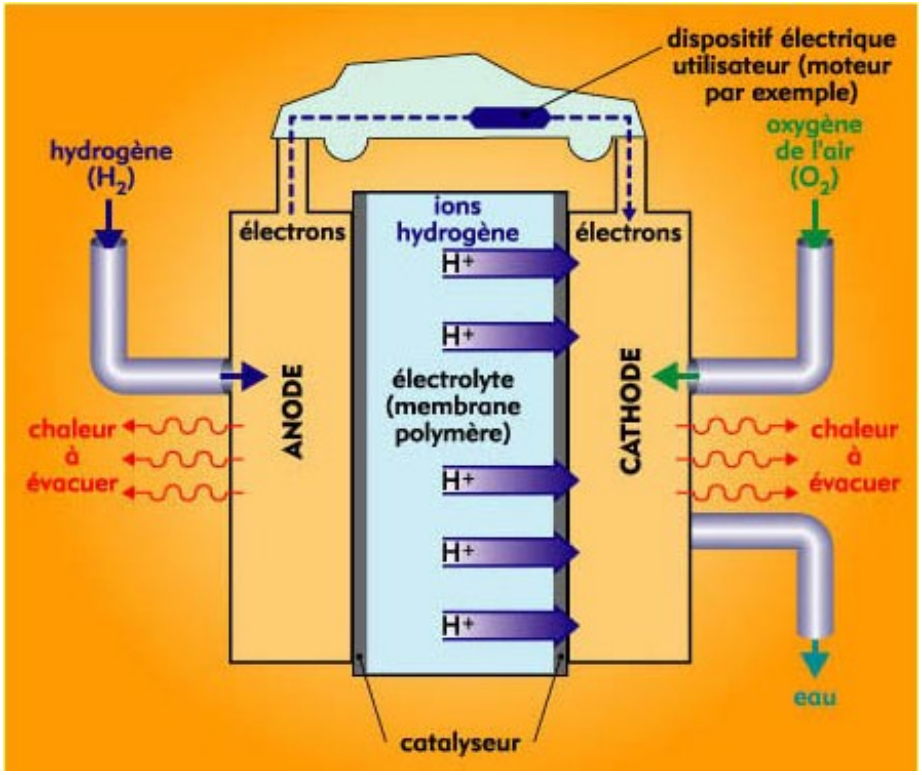
$$2\ MnO_2 + 2\ H^+_{(aq)} + 2\ HO^-_{(aq)} + Zn = 2\ MnO_2H + Zn^{2+} + 2\ HO^-_{(aq)}$$

Soit :

$$2\ MnO_2 + 2\ H_2O_{(\ell)} + Zn = 2\ MnO_2H + Zn^{2+} + 2\ HO^-_{(aq)}$$

La pile à combustible

Un schéma possible de ce type de pile est représenté ci-dessous :



Pile à combustible

Le principe de la pile à combustible a été démontré par le Gallois William Grove, en 1839 : il est généralement décrit comme l'inverse de celui de l'**électrolyse**. Plus précisément, il s'agit d'une combustion électrochimique et contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon une réaction chimique globale universellement connue :

$$H_2 + ½\ O_2 \Rightarrow H_2O$$

Cette réaction s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux **électrodes** (l'**anode** et la **cathode**) séparées par un **électrolyte** ; elle peut intervenir dans une large gamme de températures, de 70 à 1 000 °C (*figure*). Selon le niveau de température retenu, la nature de l'électrolyte et des électrodes, les réactions chimiques intermédiaires mises en jeu varient mais le principe général est inchangé. Pour les cinq grandes familles de piles (*tableau*), les réactions électrochimiques mises en jeu sont les suivantes :

Pile alcaline (AFC : *Alkaline Fuel Cell*) :
à l'anode : $H_2 + 2\ (OH)^- \Rightarrow 2\ H_2O + 2\ e^-$
à la cathode : $½\ O_2 + H_2O + 2\ e^- \Rightarrow 2\ (OH)^-$

4.6. Dosages potentiométriques et indicateurs colorés d'oxydo-réduction.

Pour une solution contenant un système oxydo-réducteur $Ox + ne^- \Leftrightarrow Red$ à l'équilibre, l'échange $Ox + ne^- \rightarrow Red$ se fait à la même vitesse que l'échange inverse $Red \rightarrow Ox + ne^-$. Lorsqu'on plonge un fil conducteur inattaquable (platine) dans une telle solution, un échange incessant d'électrons a lieu entre le

fil et les espèces oxydante et réductrice qui viennent frapper cette électrode, et la composition de la solution en son voisinage est invariable. Le fil prend alors un potentiel d'équilibre donné par l'équation de Nernst :

$$E_{Pt} = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad ,$$

E^0 étant le potentiel – non standard, *a priori* – associé au couple (Ox/Red).

4.6.1 Principe du dosage

Supposons la réaction redox suivante :

$$_1O\xi_2 + {}_2P\varepsilon\delta_1 \underset{\xi_2}{\overset{x_1}{\rightleftharpoons}} {}_1P\varepsilon\delta_2 + {}_2O\xi_1$$

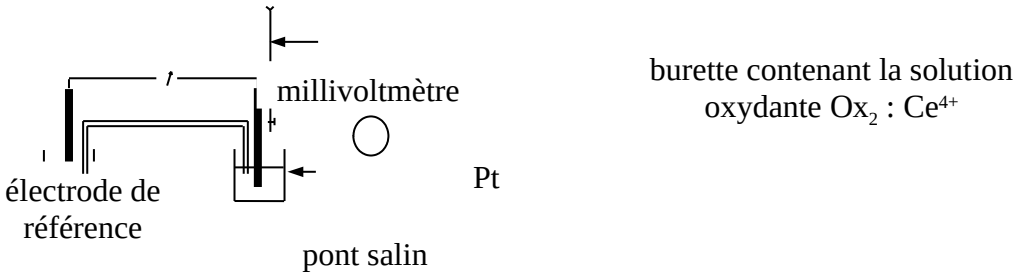
Si la réaction est pratiquement totale vers la droite (ce qui est vrai si les potentiels des couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 sont suffisamment éloignés l'un de l'autre), on pourra l'utiliser pour doser soit une solution d'espèces ioniques Ox_2 soit une solution d'espèces ioniques Red_1.
On effectue, pour ce faire, un titrage par addition à la burette de quantités connues de réactif (par exemple : Ox_2) dans un bécher contenant une prise d'essai de l'autre réactif (par exemple : Red_1). La mesure du potentiel d'une électrode inattaquable plongeant dans ce bécher permet de suivre la réaction redox et de déterminer la fin de la réaction, donc de permettre le dosage de la substance (Red_1 ou Ox_2) de concentration inconnue. En effet, la matérialisation du point d'équivalence (fin de la réaction) sera obtenue grâce à l'observation d'un saut dans la valeur du potentiel pris par un fil de métal inattaquable ; ce saut traduit le passage de la prédominance du couple redox Red1/Ox_1/Red_1 à celle du couple Ox_2/Red_2.

4.6.2. Exemple du dosage de l'ion fer(II) par l'ion cérium (IV) (réaction redox à stoechiométrie 1:1) :
Réactions mises en jeu :

$$X\varepsilon^{4+} + \Phi\varepsilon^{2+} \underset{x}{\overset{x\ 1}{\rightleftharpoons}} X\varepsilon^{3+} + \Phi\varepsilon^{3+}$$

-

<u>Montage expérimental :</u>



Courbe de titrage expérimentale :

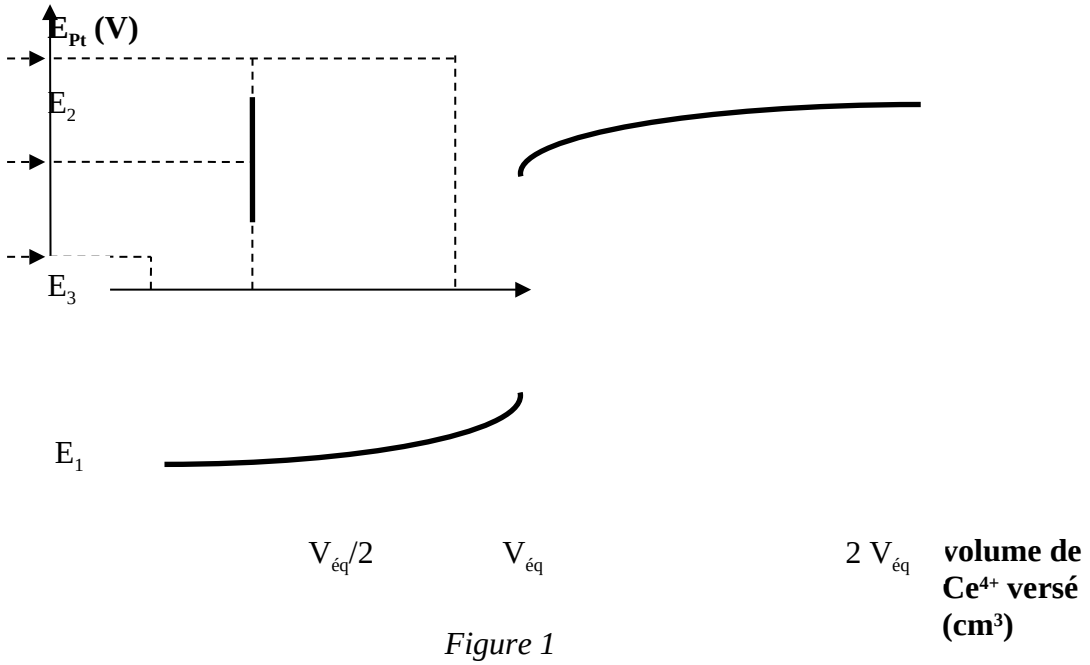


Figure 1

Plusieurs informations remarquables figurent sur cette courbe :

- pour un volume $V_{éq}$ de solution d'ions Ce^{4+} versé, on observe un saut de potentiel très important ; $V_{éq}$ est donc le volume matérialisant le point d'équivalence du dosage ; il est déterminable grâce à la méthode dite "des tangentes" ou grâce au tracé de la courbe dérivée de la présente ; on peut alors déduire, à partir de ce volume, la concentration inconnue en Fe^{2+} (ou Ce^{4+} si Fe^{2+} est le réactif de concentration connue) en appliquant la relation :

$$C_{Fe^{2+}} V_{Fe^{2+}} = C_{Ce^{4+}} V_{Ce^{4+},Eq}$$

- pour un volume $V_{éq}/2$ de solution Ce^{4+} versée, le potentiel de l'électrode de platine prend une valeur E_1, que l'on montre égale à celle du couple redox Fe^{3+}/Fe^{2+}
- pour un volume ($2V_{éq}$) de solution Ce^{4+} versée, le potentiel de l'électrode de platine prend une valeur E_2, que l'on montre égale à celle du couple redox Ce^{4+}/Ce^{3+}
- le potentiel E_3 pris par l'électode de platine est celui correspondant au point d'équivalence ; on démontre qu'il est égal à la demi-somme des potentiels E_1 et E_2 ; il peut donc, dans le cas présent, être obtenu graphiquement à l'aide de la méthode des tangentes.

Un certain nombre d'analogies peut par ailleurs être constaté entre dosages pH-métriques et potentiométriques :

- de même qu'on observe en pH-métrie un saut de pH à chaque point d'équivalence, on observe ici un saut de potentiel
- de manière analogue à sa définition en pH-métrie, on définit le coefficient de titrage f comme le rapport de la quantité de solution oxydante ajoutée sur la quantité de solution réductrice initiale, soit ici :

$$f = \frac{C_{Ce^{4+}} V_{Ce^{4+}}}{C_{Fe^{2+}} V_{Fe^{2+}}} ¿ \frac{C_{Ce^{4+}} V_{Ce^{4+}}}{C_{Ce^{4+}} V_{Ce^{4+},Eq}} = \frac{V_{Ce^{4+}}}{V_{Ce^{4+},Eq}}$$

- le coefficient de titrage f = 1 correspond au saut de potentiel, l'équivalent du saut de pH pour un dosage pH-métrique
- le potentiel varie peu au voisinage de f = 0.5, de même que le pH pour un dosage pH-métrique
- tout comme pour la solution tampon acide/base conjuguée présente pour un coefficient de titrage compris entre 0,1 et 0,9 lors d'un dosage pH-métrique, on est ici en présence d'une solution tampon redox pour cette même plage de coefficient de titrage ; le pouvoir tampon de cette solution est également maximal pour f = 0,5
- tout comme plusieurs sauts de pH peuvent exister lors du titrage d'un polyacide par une base, plusieurs sauts de potentiel, correspondant à des états de réduction successifs, peuvent théoriquement être observés moyennant le respect de certaines conditions expérimentales.

- de manière analogue à la définition pour un dosage pH-métrique de la concentration en base ajoutée, on peut également définir, en tout point du dosage, la concentration en espèce oxydante ajoutée ; soit ici, pour la concentration en Ce^{4+} ajouté :

$$\left[Ce^{4+}\right]=\frac{C_{Ce^{4+}}\cdot V_{Ce^{4+}}}{V_{Fe^{2+}}+V_{Ce^{4+}}}=\frac{C_{Ce^{4+}}\,¿\,V_{Ce^{4+}}}{C_{Fe^{2+}}V_{Fe^{2+}}}\frac{C_{Fe^{2+}}V_{Fe^{2+}}}{V_{Fe^{2+}}+V_{Ce^{4+}}}=\left[Fe^{2+}\right]_0\cdot f$$

Forts de ces divers constats et définitions, nous pouvons à présent expliciter les diverses étapes du dosage de cet exemple, et donner l'expression du potentiel pris par l'électrode de platine pour chacune d'entre elles.

<u>Analyse du déroulement du dosage :</u>

➢ <u>f = 0</u>

La solution ne comporte que l'espèce Fe^{2+}. On pourrait penser que :

$$E_{Pt}=E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+\frac{0,059}{1}\log\frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]}=E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+\frac{0,059}{1}\log\frac{0}{C_{Fe^{2+}}}=-\infty$$

En fait, les traces d'impuretés (entre autres, de Ce^{4+}) et le fonctionnement de la pile rendent $\left[Fe^{3+}\right]\neq 0$. Le potentiel initial est donc défini avec une valeur petite qu'on ne peut pas prévoir.

➢ <u>0 < f < 1</u>

En utilisant le coefficient de titrage f, en appelant n_1 la quantité d'ions Fe^{2+} contenue dans la prise d'essai et en tenant compte du fait que la réaction est rapide et quantitative, on établit le bilan suivant dans le mélange à l'équilibre :

Quantités	Ce^{4+}	+	Fe^{2+}	⇔	Ce^{3+}	+	Fe^{3+}
Introduites :	$f.n_1$		n_1		0		0
A l'équilibre :	☹		$n_1.(1-f)$		$f.n_1$		$f.n_1$

On en déduit :

$$E_{Pt}=E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+\frac{0,059}{1}\log\frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]}=E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+\frac{0,059}{1}\log\frac{n_{Fe^{3+}}}{n_{Fe^{2+}}}=E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+\frac{0,059}{1}\log\frac{f}{1-f}$$

On en déduit notamment que le potentiel de l'électrode pour f = 0,5 est le potentiel standard du couple redox représenté par la forme réduite (i.e. réductrice) initialement présente dans le bécher (ici : Fe^{2+}).

➢ <u>f =1</u>

A chaque instant du titrage, on a, d'après l'équation redox :

$$[Fe^{3+}]=[Ce^{3+}] \quad ;$$

En outre, au point d'équivalence, on a également (conservation de la matière, et définition de la concentration en Ce^{4+} ajouté) :

$$\left([Fe^{3+}]_{eq}+[Fe^{2+}]_{eq}\right)=\left([Ce^{4+}]_{eq}+[Ce^{3+}]_{eq}\right) \quad ,$$

On en déduit :

$[Fe^{2+}]_{eq} = [Ce^{4+}]_{eq}$.

On peut alors écrire :

$$E_{Pt,eq}=E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+\frac{0,059}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}}=E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+\frac{0,059}{1}\log\frac{[Ce^{3+}]_{eq}}{[Ce^{4+}]_{eq}}$$

On a également : $E_{Pt,eq}=E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}+\frac{0,059}{1}\log\frac{[Ce^{4+}]_{eq}}{[Ce^{3+}]_{eq}}$), ce qui entraîne :

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}-0,059\log\frac{[Ce^{4+}]_{eq}}{[Ce^{3+}]_{eq}}=E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}+0,059\log\frac{[Ce^{4+}]_{eq}}{[Ce^{3+}]_{eq}} \quad),$$

d'où :

$$\left(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}-E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}\right)=2.0,059\cdot\log\frac{[Ce^{4+}]_{eq}}{[Ce^{3+}]_{eq}}$$

$$\Rightarrow \quad \log\frac{[Ce^{4+}]_{eq}}{[Ce^{3+}]_{eq}}=\frac{\left(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}-E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}\right)}{2.0,059} \quad ,$$

ce qui permet de calculer le potentiel de l'électrode de platine au point d'équivalence :

$$E_{Pt,eq}=E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}+\frac{0,059}{1}\log\frac{[Ce^{4+}]_{eq}}{[Ce^{3+}]_{eq}}$$

$$= \quad E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}+0,059.\frac{\left(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}-E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}\right)}{2.0,059} \text{¿} \; E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}+\frac{\left(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}-E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}\right)}{2}$$

$$\Rightarrow E_{Pt,eq}=\frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{2}$$

Le potentiel de l'électrode au point d'équivalence est donc égal à la demi-somme des deux potentiels standard des couples redox intervenant dans le dosage
De par la symétrie en ordonnée de la courbe de titrage par rapport au potentiel de l'électrode de platine au point d'équivalence, la méthode graphique des tangentes permet d'obtenir avec précision les volume et potentiel de l'électrode de platine à ce point d'équivalence.

➢ <u>f > 1</u>

La solution de Ce^{4+} est ajoutée en excès :

Quantités	Ce^{4+}	+	Fe^{2+}	⇔	Ce^{3+}	+	Fe^{3+}
Introduites :	$f.n_1$		n_1		0		0
A l'équilibre :	$(f-1).n_1$		¿0		n_1		n_1

On en déduit :

$$E_{Pt} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + \frac{0,059}{1}\log\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + \frac{0,059}{1}\log\frac{n_{Ce^{4+}}}{n_{Ce^{3+}}}$$
$$= E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + \frac{0,059}{1}\log\frac{(f-1)\cdot n_1}{n_1}$$

d'où : $$E_{Pt} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + \frac{0,059}{1}\log(f-1)$$.

On en déduit notamment que le potentiel de l'électrode pour f = 2 est le potentiel standard du couple redox représenté par la forme oxydée (i.e. oxydante) présente dans la burette (ici : Ce^{4+}).

4.6.3 Influence éventuelle du pH au cours d'un titrage d'oxydoréduction

Il se peut parfois que dans l'un des deux équilibres en présence, des ions H_3O^+ soient nécessaires. C'est le cas, par exemple, pour la réduction de l'ion MnO_4^- en ion Mn^{2+}. Le potentiel de l'électrode de platine prend alors une expression un peu plus complexe.

Par exemple, pour l'équilibre de réduction de l'espèce Ox_2 :

$$Ox_2 + \lambda_2 e^- + aH_3O^+ = Red_2 + bH_2O$$,

on a $$E_{Pt} = E^0_2 + \frac{0,059}{\lambda_2}\log\frac{[Ox_2]\cdot[H_3O^+]^a}{[Red_2]\cdot x^b_{H_2O}}$$

avec $x_{H_2O} \approx 1$ en solution diluée, on obtient :

$$E_{Pt} = E^0_2 + \frac{a\cdot 0,059}{\lambda_2}\log[H_3O^+] + \frac{0,059}{\lambda_2}\log\frac{[Ox_2]}{[Red_2]} = E^0_{2,app} + \frac{0,059}{\lambda_2}\log\frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$,

avec $E^0_{2,\,\mathrm{app}} = E^0_2 - \frac{a \cdot 0{,}059}{\lambda_2}\mathrm{pH}$, appelé potentiel standard apparent du couple Ox_2/Red_2.

L'activité en ions H_3O^+ (et donc le pH) influence donc la valeur du potentiel de l'électrode de platine, tout au long du dosage. Toutefois, cette influence peut être considérée comme négligeable si une solution acide relativement concentrée est utilisée pour permettre la réaction redox nécessitant des ions H_3O^+.

4.6.4 Indicateurs colorés d'oxydoréduction

Ce sont des composés organiques dont les formes oxydées et réduites sont de couleurs différentes et dont le changement de couleur est rapide et sensible : ils donnent une couleur intense, et ce même fortement dilués (ce qui évite de fausser notablement le titrage) ; par exemple, la forme réduite du bleu de méthylène est incolore.

Les indicateurs colorés d'oxydoréduction sont utiles pour réaliser, sans millivoltmètre, les titrages redox pour lesquels l'oxydant et le réducteur ne changent pas de couleur. Leur emploi éventuel peut être également intéressant dans le cas présent. Un indicateur adapté à un dosage redox donné devra posséder un potentiel standard voisin du potentiel d'équivalence ou, en tout état de cause, contenu dans la partie verticale du saut de potentiel se produisant au cours du dosage. Ainsi, le titrage du Fe^{2+} ($E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77$ V à 25°C) par Ce^{4+} ($E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1{,}61$ V à 25°C) peut être réalisé sans tracer la courbe de potentiel en ajoutant de l'orthophénanthroline ferreuse ou ferroïne (E° =1,147 V : forme réduite rouge, forme oxydée bleu pâle).

Le mécanisme de changement de couleur des indicateurs redox est analogue à celui décrit pour les indicateurs acidobasiques, les potentiels standard jouant ici un rôle analogue aux pK_a. Pour un indicateur redox "Ind", aux formes oxydée et réduite désignées respectivement par les suffixes "ox" et "red", et soumis en solution à l'équilibre

Indox + ne- <=> Indred ,
l'expression de son potentiel redox s'écrit :

$$E_{\mathrm{Indox/Indred}} = E^0_{\mathrm{Indox/Indred}} + \frac{0{,}059}{n}\log\frac{[\mathrm{Indox}]}{[\mathrm{Indred}]} \quad .$$

En vertu de la loi d'action des masses, la valeur numérique de ce potentiel, et donc celle du rapport $\frac{[\mathrm{Indox}]}{[\mathrm{Indred}]}$, sont fixées par la valeur du potentiel imposé par les réactants majoritaires, c'est-à-dire ceux du dosage.
On admet que la couleur de la forme oxydée Indox (resp. Indred) est présente dans le récipient du dosage si le rapport $\frac{[\mathrm{Indox}]}{[\mathrm{Indred}]}$ est supérieur (resp.inférieur) à 10 (resp. 1/10). La couleur observée permet donc de prévoir le domaine approximatif de valeurs numériques auquel appartient le potentiel redox du mélange réactionnel en cours de dosage.