Chapitre III.

Les Équilibres d’oxydoréduction

Référence : Chimie Tout en un PCSI. H prepa book © Hachette Livre, Paris. 2010. www.hachette-education.com

I. Équilibres d'oxydoréduction

I.1 Couple oxydant-réducteur

- Un réducteur est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

- Un oxydant est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

Ces deux définitions sont complémentaires : à tout oxydant **Ox** correspond un réducteur **Red** selon le schéma formel, appelé demi-équation d'oxydoréduction ou demi-équation électronique :

$$\mathbf{Ox + ne^- = Red}$$

Exp :

$$Al^{3+}(aq) + 3\,e^- = Al\,(s)$$
$$Fe^{3+}(aq) + e^- = Fe^{2+}(aq)$$
$$I_2\,(aq) + 2\,e^- = 2\,I^-\,(aq)$$
$$Cl_2\,(g) + 2\,e^- = 2\,Cl^-\,(aq)$$
$$S_4O_6^{2-}(aq) + 2\,e^- = 2\,S_2O_3^{2-}\,(aq)$$
$$2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = H_2\,(g)$$

Ces écritures formelles de couples rédox ou demi-équations d'oxydo-réduction appelées aussi Demi-équations électroniques.

Cette écriture traduit la possibilité de passage de Ox à Red et réciproquement par transfert d'électrons. Cette écriture est formelle puisque les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse.

L'oxydant et le réducteur ainsi reliés sont dits conjugués : ils forment un **couple rédox**, noté **Ox / Red.**

Une réduction correspond à un gain d'électrons alors qu'une oxydation correspond à une perte d' électrons.

Pour savoir si, au cours d'une réaction, une espèce a été réduite ou oxydée, on peut:

- Chercher son espèce conjuguée et écrire l'équation formelle d'échange d'électrons;
- Utiliser **les nombres d'oxydation.**

I.2 Nombres d'oxydation

1.2.1. Définitions

Le **nombre d'oxydation** (noté **n.o.**) ou **degré d'oxydation** permet de déterminer L'état d'oxydation d'un élément, que cet élément soit seul ou engagé dans un édifice moléculaire ou ionique.

Le nombre d'oxydation est un **nombre entier algébrique**, noté en chiffres romains. Précisons les règles qui permettent de le déterminer.

Première règle : **Le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce monoatomique est égal à la charge algébrique de cette espèce.**

Exemples : Pour le métal Na, n.o.(Na) = 0 ; pour l'ion Fe^{3+} , n.o.(Fe) = + III
pour l'ion Cl^{-}, n.o.(Cl) = – I ; pour l'ion O^{2-} , n.o.(O) = – II .

Deuxième règle : **Quand deux éléments sont unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif (*Tableau1*). Le nombre d'oxydation de chaque élément est alors égal au nombre de charge fictif qui lui est ainsi attribué.**

Tableau 1: Électronégativité de Pauling χP de quelques éléments.

élement	χ	élement	χ
F	4,0	C	2,5
O	3,5	H	2,2
Cl	3,2	Fe	1,8
N	3,0	Al	1,6
Br	2,9	Mg	1,3
I	2,7	Li	1,0
S	2,6	Na	0,9

Pour déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans un édifice, il faut :

– établir la représentation de Lewis(*) de cet édifice ;

– attribuer le (ou les) doublet(s) de liaison à l'atome le plus électronégatif ;

– faire le bilan des charges.

Ainsi :

• Le nombre d'oxydation des éléments d'un corps simple est nul.

• Dans la molécule d'eau, le nombre d'oxydation de l'hydrogène est + I, celui de l'oxygène est de – II.

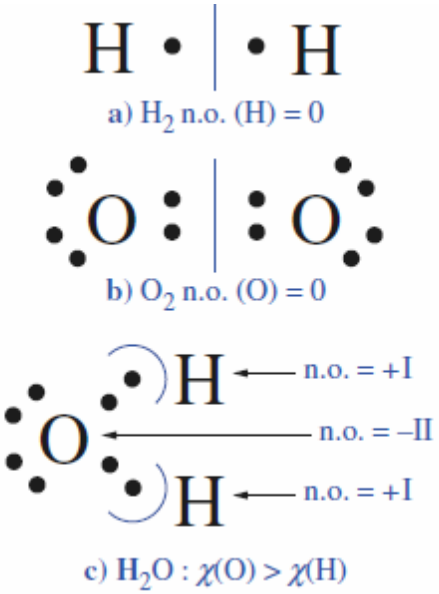


Figure : Nombre d'oxydation de O et H dans les corps simples (a) et (b) et dans l'eau (c).

- Dans la plupart des composés oxygénés, l' oxygène, élément divalent, est lié à des atomes moins électronégatifs que lui (voir figure a) ; son nombre d' oxydation vaut alors n.o.(O) = ‑ II .

En revanche, dans le peroxyde d' hydrogène H2O2 ou eau oxygénée, comme dans tous les peroxydes, n.o.(O) = ‑ I.

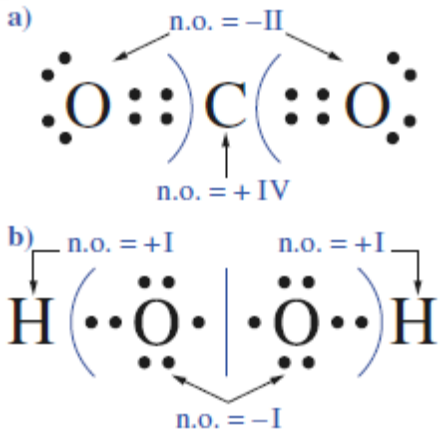


Figure : Nombre d'oxydation de l'oxygène dans le dioxyde de carbone **(a)**, dans le peroxyde d'hydrogène
(b).

- Dans la plupart des composés hydrogénés, l'hydrogène, élément monovalent, est lié à des atomes plus électronégatifs que lui (voir figure a) ; son nombre d'oxydation vaut alors n.o.(H) = + I.

En revanche, dans les hydrures métalliques (LiH, NaH), l'hydrogène est lié à des éléments moins électronégatifs que lui, alors n.o.(H) = ‑ I (voir figure b).

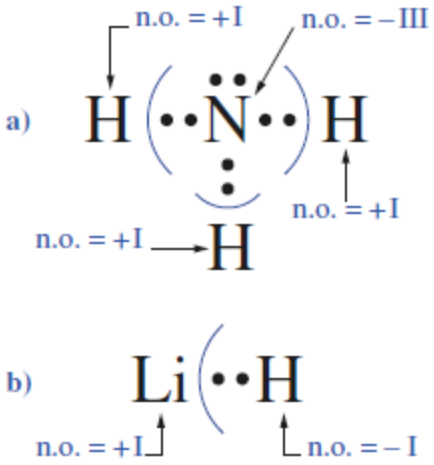


Figure. Nombre d'oxydation de l'hydrogène dans l'ammoniac (a), l'hydrure de lithium (b).

Troisième règle : Dans un édifice polyatomique, la conservation de la charge impose que la somme algébrique des nombres d'oxydation multipliés par le nombre des atomes de l'élément présent dans la formule de l'édifice soit égale à la charge globale de l'édifice.

Exemples :

Dans CO: n.o.(C) + n.o.(O) =0 avec n.o.(O) = – II, n.o.(C) = II .

Dans CO_2 : n.o.(C) + 2 n.o.(O) =0 avec n.o.(O) = – II, n.o.(C) = IV .

Dans $C_2O_4^{2-}$: 2 n.o.(C) + 4 n.o.(O) = – II avec n.o.(O) = – II, n.o.(C) = III .

Suivant le composé considéré, un élément peut prendre de très nombreuses valeurs de nombre d'oxydation (*figure.* 6).

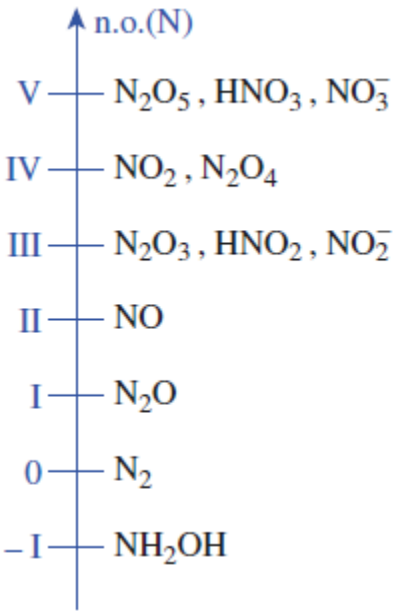
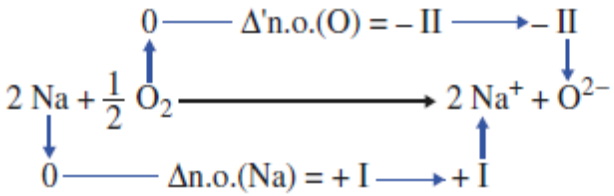


Figure 6. Nombre d'oxydation de l'azote dans divers dérivés azotés.

1.2.2. Propriétés des nombres d' oxydation

■ L'équation de la combustion du sodium dans le dioxygène s'écrit :



Le sodium est oxydé, son nombre d'oxydation augmente ; l'oxygène est réduit son nombre d'oxydation diminue. Ce résultat est général : **Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation croît ; celui-ci diminue lorsque l'élément est réduit.**

Cette propriété peut être utilisée pour savoir si une espèce a subi une oxydation ou une réduction.

■ Les demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples mis en jeu dans cette réaction s'écrivent

$$Na^+ + e^- = Na \qquad \frac{1}{2} O_2 + 2\,e^- = O^{2-}$$

$$n(e^-) = |\Delta n.o.| = +I \qquad n(e^-) = |\Delta' n.o.| = +II$$

:

Pour chaque couple, $n(e^-) = |\Delta n.o.|$, ce résultat est général :
Pour chaque élément, la valeur absolue de la variation globale du nombre d'oxydation est égal au nombre d'électrons transférés.

■ Dans l'équation ci-dessus, le nombre d'électrons échangés entre les deux couples devant être le même, il vient : $2\ \Delta n.o.(Na) + \Delta' n.o.(O) = 0$
Ce résultat est général :

Dans une réaction d'oxydoréduction, la somme des variations des n.o. des éléments affectés de leur nombre stœchiométrique est nulle.

Cette propriété peut être utilisée pour écrire les équations des réactions d'oxydoréduction.

1.3 Couples oxydant-réducteur de l'eau

Dans la molécule d'eau H_2O, les nombres d'oxydation respectifs des éléments hydrogène et oxygène sont + I et - II (*figure3*). Il est donc possible d'envisager deux cas, suivant l'élément considéré.

■ **L'eau H2O peut être oxydante :** elle subit alors une réaction de réduction au cours de laquelle le nombre d'oxydation de l'élément hydrogène diminue (celui de l'oxygène ne peut plus diminuer). On obtient en général l'élément hydrogène au degré 0, c'est-à-dire le corps simple dihydrogène **H_2** . Le couple rédox alors mis en jeu est le couple **H_2O / H_2**.

Le caractère oxydant de l'eau est lié à la présence de l'élément **hydrogène** avec un nombre d'oxydation égal à **+ I** ; il en est de même dans les ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^-. Aussi, suivant le pH pourra-t-on envisager les couples :

H_3O^+ / H_2, H_2O / H_2, HO^- / H_2

Ainsi, en milieu acide, on écrit la demi-équation d'oxydoréduction :

$$2\ H_3O^+(aq) + 2\ e^- = H_2\ (g) + 2\ H_2O$$

ou plus simplement : $2\ H^+\ (aq) + 2\ e^- = H_2\ (g)$

alors qu'en milieu basique, on écrit plutôt :

$$2\ H_2O + 2\ e^- = H_2\ (g) + 2\ HO^-\ (aq)$$

■ **L'eau H2O peut être réductrice :** elle subit alors une réaction d'oxydation aucours de laquelle le nombre d'oxydation de l'élément oxygène augmente (celui de l'hydrogène ne peut plus augmenter). On obtient en général l'élément oxygène au degré 0, c'est-à-dire le corps simple dioxygène O2 (L'oxygène peut également

apparaître au degré – I, dans l'eau oxygénée ; le couple redox alors mis en jeu est **H_2O_2 / H_2O**). Le couple rédox alors mis en jeu est le couple **O_2 / H_2O**.

Le caractère réducteur de l'eau est lié à la présence de l'élément **oxygène** avec un nombre d'oxydation égal à – II ; il en est de même dans les ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde $HO^–$. Aussi, suivant le pH pourra-t-on envisager les couples :

O2 / H_3O^+ O_2 / H_2O O_2 / HO^-

Ainsi, en milieu acide, on écrit la demi-équation d'oxydoréduction :

O_2 (g) + 4 H_3O^+ (aq) + 4 e– = 6 H_2O

ou plus simplement :

alors qu'en milieu basique on écrit plutôt :

O_2 (g) + 2 H_2O + 4 e– = 4 $HO^–$ (aq)

alors qu'en milieu basique on écrit plutôt :

O_2 (g) + 2 H_2O + 4 e– = 4 $HO^–$ (aq)

En solution aqueuse, l'eau participe à :

– deux couples acide-base : **H_3O^+** / **H_2O** et **H_2O** / **$HO^–$**

– deux couples redox : **O2** / **H_2O** et **H_2O** / **H_2**

1.4 Réaction d'oxydoréduction par transfert direct d'électrons

1.4.1. Oxydation du zinc par les ions cuivre (II)

■ Expérience

Dans une solution bleue de sulfate de cuivre (II), Cu^{2+} + SO_4^{2-}, introduisons du zinc en fine grenaille et agitons. Observons l'évolution de ce système.

La grenaille de zinc se recouvre d'un dépôt rouge de cuivre métallique alors que la solution se décolore progressivement. Un ajout d'hydroxyde de sodium à un extrait de cette solution en fin de décoloration fait apparaître un précipité blanc d'hydroxyde de zinc Zn(OH)2 caractéristique de la présence d'ions zinc (II) Zn2+ dans la solution.

Interprétation

Le système considéré a été le siège de la réaction d'oxydoréduction d'équation

$$Cu^{2+} (aq) + Zn (s) = Cu (s) + Zn^{2+} (aq)$$

Et

$$Cu^{2+} (aq) + 2 e– = Cu (s)$$

$$Zn^{2+} (aq) + 2 e– = Zn (s)$$

Sont demi-équations d'oxydoréduction des couples mis en jeu.

1.4.2. Généralisation

L'interprétation faite pour la réaction entre les couples Cu^{2+} / Cu et Zn^{2+}/ Zn peut être généralisée :

Soit un système constitué de deux couples Ox1/Red1 et Ox2/Red2 tels que :
Ox1 + *n*1 e– = Red1 et Ox2 + *n*2 e– = Red2
Au sein de ce système s'établit un équilibre d'oxydoréduction d'équation :
***n*2 Ox1 + *n*1 Red2 = *n*2 Red1 + *n*1 Ox2**
traduisant le *transfert direct* d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant de l'autre couple.

L'écriture de l'équation de la réaction d'oxydoréduction se fait en combinant les demi-équations électroniques (*cf. doc.* 1) de telle façon que **les électrons transférés n'apparaissent pas dans le bilan**. Exemple de réaction d'oxydoréduction:

2 Fe3+ (aq) + 2 I– (aq) = 2 Fe2+ (aq) + I2 (aq)
2 S2O32– (aq) + I2 (aq)= S4O62– (aq) + 2 I– (aq)
6 H+ (aq) + 2 Al (s)= 3 H2 (g) + 2 Al3+ (aq)

L'établissement des demi-équations électroniques peut parfois s'avérer complexe, il convient alors de procéder avec méthode.

1.4.3. Établissement des demi-équations d'oxydoréduction

Deux méthodes peuvent être envisagées pour écrire la demi-équation d'oxydoréduction du couple $Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+}.

■ Sans utiliser les nombres d'oxydation

– Écrire la demi-équation électronique Ox + *n* e– = Red : $Cr2O_7^{2-}$ + *n* e– = Cr3+
– Assurer la conservation des éléments autres que H et O :
Cr**2**O_7^{2-} + *n* e– = **2** Cr^{3+}
– Assurer la conservation de **l'élément oxygène** avec des molécules d'eau :
Cr2**O7**$^{2-}$ + *n* e– = 2 Cr 3+ + **7** H2**O**
– Assurer la conservation de **l'élément hydrogène** avec des protons hydratés :
$Cr_2O_7^{2-}$ + *n* e– + **14 H+**(aq) = 2 Cr3+ + **7 H2**O

– Assurer la conservation de la charge avec les électrons :

$Cr_2O_7^{2-}$ + **6 e–** + **14 H+**(aq) = **2** Cr **3+** + 7 H_2O

■ En utilisant les nombres d'oxydation

– Écrire la demi-équation électronique Ox + *n* e– = Red :

$Cr_2O_7^{2-}$ + *n* e– = Cr^{3+}

– Assurer la conservation des éléments autres que H et O :

Cr**2**O_7^{2-} + *n* e– = **2** Cr 3+

– Calculer la variation du nombre d'oxydation de l'élément mis en jeu :

$Cr_2O_7^{2-}$ + *n* e– = 2Cr 3+

2 × (+ VI))=(Δ n.o.(Cr) = 2 × – III = – VI) c 2 × (+ III)

– En déduire le nombre d'électrons mis en jeu par *n* (e–) = |Δn.o | = **+ VI** :

$Cr_2O_7^{2-}$ + **6** e– = 2 Cr 3+

– Assurer la conservation de la charge avec des protons hydratés :

$Cr_2O_7^{2-}$ + **6 e–** + **14** H**+**(aq) = **2** Cr **3+**

– Assurer la conservation de l'élément hydrogène avec des molécules d'eau et vérifier qu'elle assure aussi la conservation de l'élément oxygène :

Cr2**O7**$^{2-}$ + 6 e– + 14 H+(aq) = 2 Cr 3+ + **7** H_2**O**

Il est alors par exemple possible d'écrire l'équation de l'oxydation des ions iodure I^- par les ions dichromate Cr2O72–, en milieu acide, en combinant les demi-équations électroniques de telle façon que les électrons n'apparaissent pas dans le bilan :

$Cr_2O_7^{2-}$ (aq) + 6 e– + 14 H+(aq) = 2 Cr 3+ (aq) + 7 H_2O **(x 1)**

I_2 (aq) + 2 e– = 2 I– (aq) **(x – 3)**

soit : Cr2O72– (aq) + 6 I– (aq) + 14 H+(aq) = 2 Cr3+ (aq) + 3 I_2 (aq) + 7 H_2O

Lorsque la réaction d'oxydoréduction étudiée s'effectue en milieu basique, domaine de prédominance des ions hydroxyde HO–, l'établissement des demi-équations d'oxydoréduction peut se faire :

– soit en assurant la conservation de l'élément oxygène avec des ions **HO–**et celle de l'élément hydrogène avec de l'eau **H_2O** ;

– soit en combinant la demi-équation d'oxydoréduction obtenue en milieu acide avec l'équation :

H+(aq) + HO– = H2O de telle façon que les ions H+(aq) n'apparaissent pas dans le bilan.

2.Piles électrochimiques

2.1 Étude expérimentale d'une pile : la pile Daniell

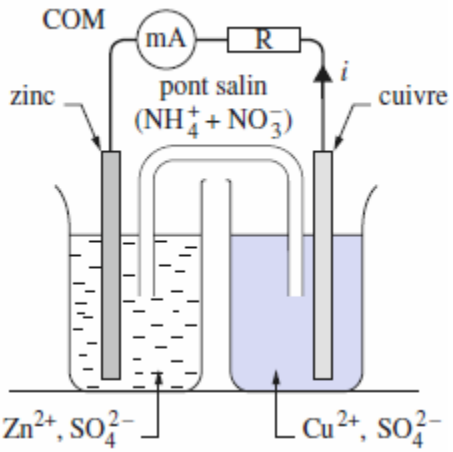
2.1.1. Observation expérimentale

Réalisons le montage représenté à la *figure*, la borne **COM** du milliampèremètre étant reliée à la plaque de zinc.

Lors de la fermeture du circuit nous constatons **qu'un courant circule de la plaque de cuivre vers la plaque de zinc**.

Au bout d'un temps suffisamment long, nous constatons un **dépôt de cuivre** sur la plaque de cuivre alors que **l'épaisseur de la plaque de zinc a diminué**.

En remplaçant l'ensemble milliampèremètre-résistance par un voltmètre électronique, il est possible de mesurer une tension $U \approx 1{,}1$ V, la plaque de cuivre constituant le pôle +.



2.1.2. Interprétation

Le courant traverse la résistance et l'ampèremètre en allant de la plaque de cuivre vers la plaque de zinc (*figure*) : les parties métalliques du circuit sont parcourues par des électrons qui se déplacent en sens inverse du sens du courant.

D'où proviennent ces électrons ?

La réaction libérant des électrons que l'on peut envisager au niveau de la plaque de zinc est **l'oxydation du zinc** métallique selon : Zn (s) = Zn^{2+} (aq) + 2 e–

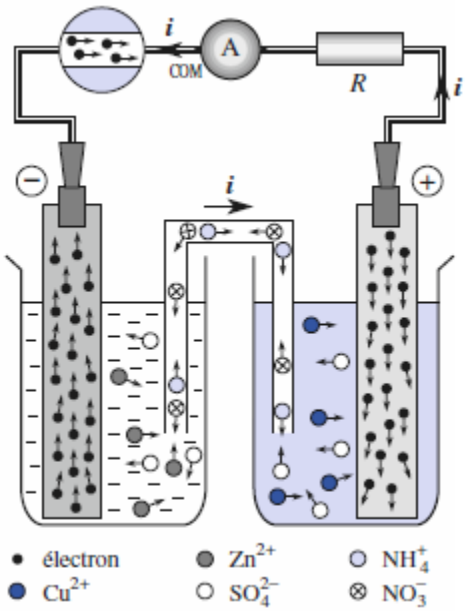


Figure : Nature et circulation des différents porteurs de charges.

Qu'advient-il des électrons qui arrivent dans la plaque de cuivre ?

Les électrons, n'existant pas en solution aqueuse et ne pouvant pas s'accumuler dans la plaque, sont consommés à l'interface métal-solution par la réduction des ions cuivre (II) en cuivre métallique :

Cu2+ (aq) + 2 e– = Cu (s)

Il y a donc eu **transfert d'électrons** entre le zinc métallique et les ions cuivre (II) de façon indirecte par l'intermédiaire du circuit extérieur.

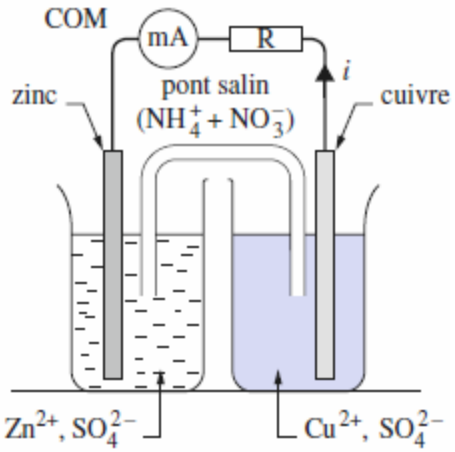
Le bilan de ce transfert peut s'établir en prenant en compte simultanément les réactions d'oxydation et de réduction : Cu2+ (aq) + Zn (s) = Cu (s) + Zn2+ (aq)

Connaissant le sens du courant et donc le **sens des électrons,** il est possible de définir la **nature des pôles** de la pile et les **équations des réactions** qui s'y déroulent.

L'évolution spontanée de ce système se fait dans le sens direct de l'équation ci-dessus. C'est le même sens d'évolution que celui du système étudié précédemment.

Le dispositif étudié : est un générateur électrique appelé **pile électrochimique (**Le nom de **pile** attribué à de tels dispositifs est dû à l'italien **A. Volta** qui présenta, en 1800, le premier générateur électrochimique constitué par un em**pile**ment de disques d'argent et de zinc séparés par des feutres imbibés d'eau salée).

Cette pile résulte de l'association par un pont salin des **deux demipiles** formées à partir des couples Cu2+/Cu et Zn2+/Zn . La plaque de zinc siège d'une **oxydation** est appelée **anode**, celle de cuivre ou s'effectue une **réduction** est la **cathode**.



Comme cela a été vu en Terminale, la quantité d'électricité *Q* qui a parcouru le circuit pendant une durée Δ*t* et la quantité d'électrons mis en jeu peuvent être reliées en utilisant, lorsque l'intensité *i* est constante, la relation :

$$\mathbf{Q = i \,.\, \Delta t = n\,(e^-)\,.\,F} \qquad \textbf{avec } F = \mathbf{96{,}5 \,.\, 10^3\ C \,.\, mol^{-1}}$$

La tension mesurée aux bornes de la pile avec un voltmètre électronique est sa force électromotrice (f.é.m) ; sa valeur et son signe seront retrouvés à l'aide de la relation de Nernst quand va la voir en détaille par la suite. De nombreux couples redox peuvent être utilisés pour réaliser des demi-piles, les résultats ci-dessus peuvent alors être généralisés.

2.2 Définitions et conventions

2.2.1. Demi-pile et électrode

Une **demi-pile** est l'ensemble constitué par les deux espèces Ox et Red d'un couple rédox et un électrolyte en contact avec un conducteur. Le conducteur peut être l'une des espèces Ox ou Red du couple considéré ; les deux espèces constituant le couple rédox peuvent être des solides, des gaz ou des espèces dissoutes dans l'électrolyte.

Exemples :

- Lame d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent (couple Ag+ / Ag).
- Fil de platine plongeant dans une solution contenant des ions Fe3+ et des ions Fe2+ (couple Fe3+ / Fe2+).
- Lame de platine platiné (c'est-à-dire recouvert de platine pulvérulent) plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique dans laquelle barbote du dihydrogène (couple H3O+ /H2(g)).

On appelle **électrode**, le conducteur assurant la jonction avec le circuit extérieur. Par extension, certaines demi-piles sont aussi appelées *électrodes* ; c'est le cas de l'électrode à hydrogène (*voir la suite*), de l'électrode au calomel (*voir la suite*).

Par définition :

- **Une électrode siège d'une oxydation est une anode.**
- **Une électrode siège d'une réduction est une cathode.**

réduCtion
cathode

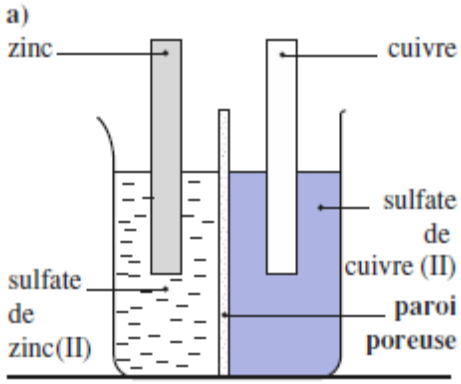
oxydAtion
anode

RéduCtion à la Cathode, et oxydAtion à l'Anode.

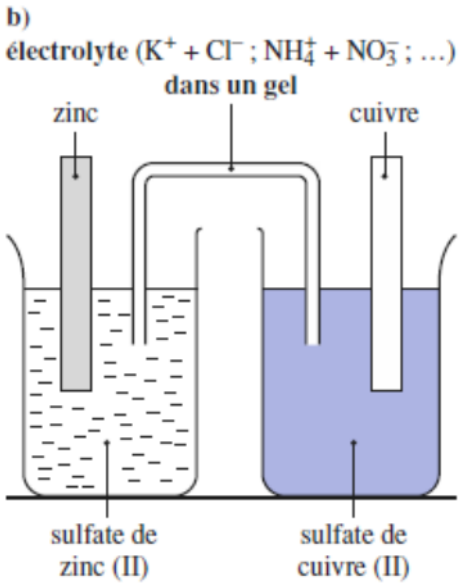
2.2.2. Cellule galvanique, pile

Une *cellule galvanique* ou *cellule électrochimique* est l'ensemble constitué par deux demi-cellules reliées par une jonction électrolytique. La jonction électrolytique peut être une paroi poreuse ou un électrolyte fixé dans un gel (*figure suivante*). Le terme de *pile* est généralement réservé à une cellule galvanique fonctionnant en générateur électrique.

Une cellule est schématisée en écrivant la suite des conducteurs rencontrés en allant de l'électrode écrite à gauche à l'électrode écrite à droite. Une barre verticale représente une jonction entre deux phases différentes ; une double barre verticale en tirets représente une jonction électrolytique ne présentant pas de *tension de jonction* (les deux phases séparées par cette jonction sont au même potentiel).



Exemple de cellule galvanique : la pile Daniell avec paroi poreuse.

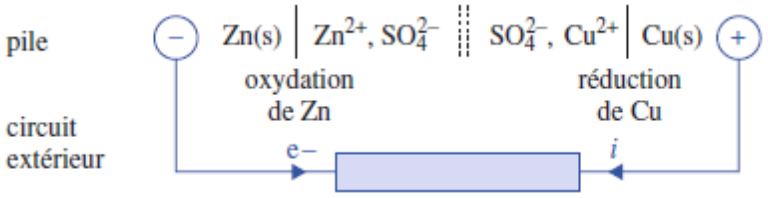


Exemple de cellule galvanique : la pile Daniell avec électrolyte dans un gel.

La pile Daniell est ainsi schématisée par :

2.2.3. Sens conventionnel de la réaction électrochimique

Pour une pile, le **sens conventionnel** de représentation est tel que les électrons vont de l'électrode de gauche à l'électrode de droite à travers un conducteur les reliant **à l'extérieur** de la cellule. L'électrode de gauche, pôle - de la pile, est ainsi le siège d'une oxydation, celle de droite, pôle + de la pile, d'une réduction. Ainsi, pour la pile Daniell, la représentation conventionnelle est :



2.3 Force électromotrice d'une cellule galvanique

La force électromotrice *F.é.m.* d'une cellule galvanique est par définition :

$$F.é.m. = (VD - VG)\ i = 0$$

où *V*D et *V*G sont respectivement les potentiels électriques des électrodes de **D**roite et de **G**auche de la cellule en circuit ouvert ($i = 0$). Ainsi définie, *F.é.m.* est une grandeur algébrique.

En pratique, *F.é.m.* se mesure à l'aide d'un voltmètre à haute impédance. Lorsque tous les constituants de la cellule galvanique sont dans les conditions standard(Lorsqu'un système est dans les conditions standard, les activités de tous ses constituants sont égales à l'unité.), *F.é.m.* est la force électromotrice standard de la cellule, notée $F.é.m.^0$.

2.4 Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction

2.4.1. Électrode standard à hydrogène E.S.H.

Seules les différences de potentiel (d.d.p.) sont mesurables. Le potentiel d'une électrode ne peut être mesuré que par rapport à celui d'une électrode de référence. Elle est constituée d'une lame de platine platiné plongeant dans une solution de pH = 0, mais se comportant comme une solution infiniment diluée, et dans laquelle barbote

du dihydrogène gazeux, à la pression *P*0 = 1,00 bar (*figure suivante*). On la note souvent **E.S.H.**

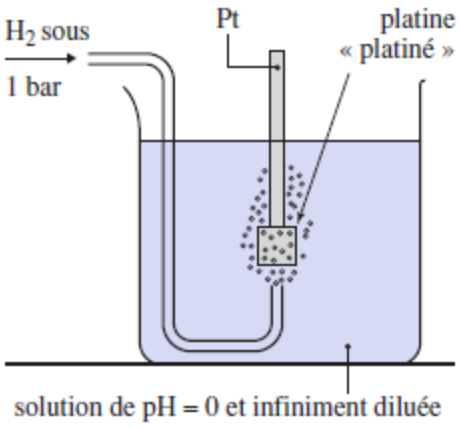
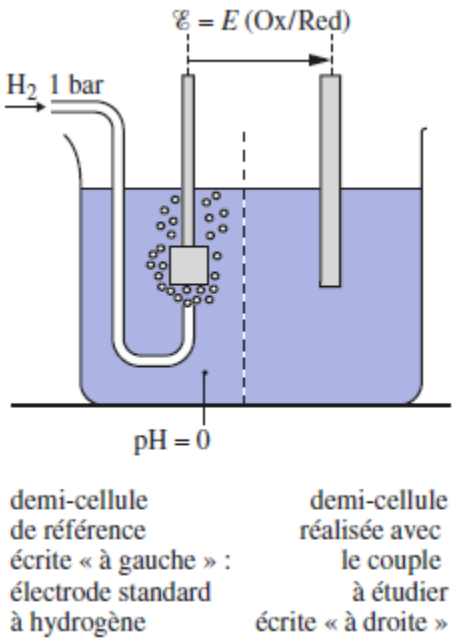


Figure : Représentation schématique d'une électrode standard à hydrogène.

Une telle électrode n'existe pas ; on peut en donner des réalisations approchées. L'impossibilité de réaliser matériellement une électrode standard à hydrogène explique que l'on utilise d'autres électrodes de référence, dites secondaires (voir la suite).

2.4.2. Définition du potentiel d'oxydoréduction ou potentiel d'électrode

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple rédox, aussi appelé potentiel d'électrode ou potentiel rédox, est égal à la f.é.m. d'une cellule électrochimique dans laquelle l'électrode de gauche est l'*électrode standard à hydrogène* ; la demi-pile considérée est donc à droite dans le diagramme représentatif de la cellule (*figure suivante).*



Le potentiel d'oxydoréduction ainsi défini est un potentiel d'oxydoréduction relatif puisque relié à celui de l'électrode standard à hydrogène ; c'est une grandeur algébrique.

E (Cu^{2+} / Cu) représente le potentiel d'oxydoréduction du couple Cu^{2+} / Cu. Si les constituants de la demi-pile de droite sont dans leur état standard, la f.é.m. est le **potentiel standard d'oxydoréduction** du couple Ox/Red considéré, à une température donnée ; on le note ***E*⁰(Ox / Red)**.

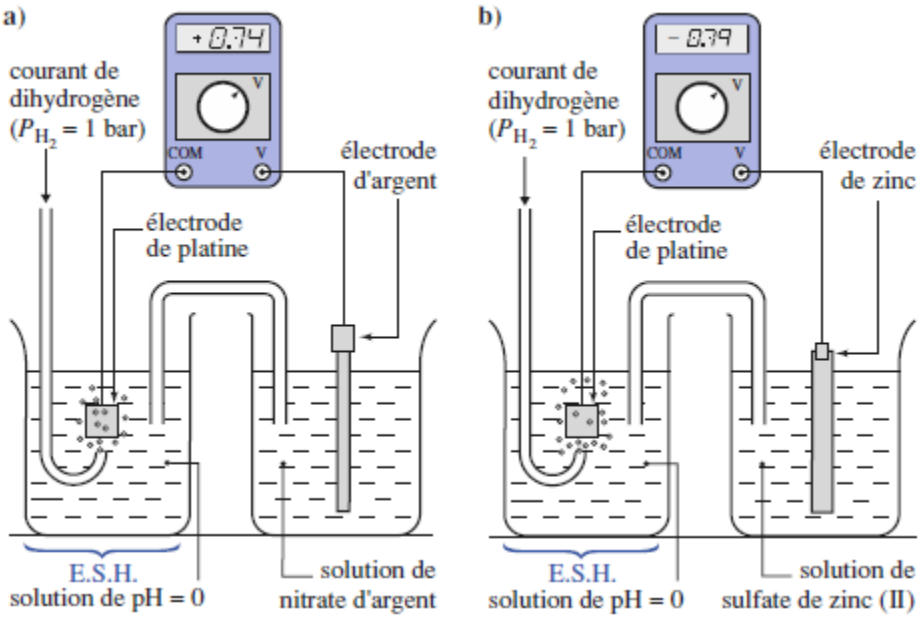
Ainsi, E^0(Cu2+ / Cu) = 0,34 V à 25 ° C.

De la définition du potentiel d'oxydoréduction, il résulte que :

À toute température : E_0 (H_3O^+ / H_2(g)) = 0,00 V

Considérons une demi-pile faisant intervenir le couple Ox/Red ; associons-la à une électrode standard à hydrogène, cette dernière constituant l'électrode de gauche. Si l'électrode de la demi-pile étudiée constitue effectivement le pôle (+) de la pile, *E* (Ox/Red) est **positif** (*figure suivante(*a)).

En revanche, si elle constitue **effectivement** le pôle (-) de la pile, *E* (Ox/Red) est **négatif** (*figure suivante* b).



Suivant la nature du pôle constitué par l'électrode de la demi-pile associée à l'électrode standard à hydrogène, *E (Ox / Red)* peut être positif **(a)** ou négatif **(b)**. **a)** Pile hydrogène-argent ; l'électrode de platine constitue le pôle négatif : *E*(Ag+ / Ag) > 0. **b)** Pile zinc-hydrogène ; l'électrode de platine constitue le pôle positif :

E(Zn2+ / Zn) < 0.

Une table des valeurs de E^0 des principaux couples rédox figure tableau 2.

oxydant	réducteur	E° (V)
F_2 (g)	F^-	2,87
O_3 (g)	O_2 (g)	2,08
$S_2O_8^{2-}$	SO_4^{2-}	2,01
H_2O_2	H_2O	1,77
Ce^{4+}	Ce^{3+}	1,71
MnO_4^-	MnO_2	1,69
BrO_3^-	Br_2 (ℓ)	1,52
MnO_4^-	Mn^{2+}	1,51
Cl_2 (g)	Cl^-	1,36
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	1,33
MnO_2	Mn^{2+}	1,23
O_2 (g)	H_2O	1,23
IO_3^-	I_2 (aq)	1,19
Br_2 (ℓ)	Br^-	1,09
NO_3^-	NO (g)	0,96
Hg^{2+}	Hg_2^{2+}	0,91
Hg^{2+}	Hg (ℓ)	0,85
Ag^+	Ag	0,80
Hg_2^{2+}	Hg(ℓ)	0,79
Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,77
O_2 (g)	H_2O_2	0,68
I_2 (aq)	I^-	0,62
Cu^{2+}	Cu	0,34
SO_4^{2-}	SO_2 (g)	0,17
Sn^{4+}	Sn^{2+}	0,15
S	H_2S	0,14
$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	0,09
CH_3COOH	C_2H_5OH	0,05
H^+	H_2 (g)	0,00
Pb^{2+}	Pb	– 0,13
Sn^{2+}	Sn	– 0,14
Ni^{2+}	Ni	– 0,26
Cd^{2+}	Cd	– 0,40
Fe^{2+}	Fe	– 0,44
CO_2 (g)	$H_2C_2O_4$	– 0,49
Zn^{2+}	Zn	– 0,76
Al^{3+}	Al	– 1,68
H_2 (g)	H^-	– 2,26
Mg^{2+}	Mg	– 2,36
Na^+	Na	– 2,71
Li^+	Li	– 3,04

2.4.3. Potentiel d'oxydoréduction, potentiel électrique

Considérons la cellule représentée à la figure suivante; sa f.é.m. peut s'exprimer enfonction des potentiels électriques V_M , $V_{M'}$ et VS des électrodes M et M' et dela solution S. Comme les potentiels électriques sont des grandeurs additives :

Fem $= V_M - V_{M'} = (V_M - V_S) - (V_{M'} - V_S) = E_{(Ox\ /\ Red)D} - E_{(Ox\ /\ Red)G}$

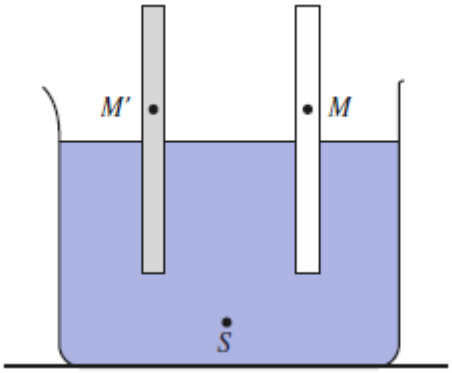


Figure : Cellule de mesure et potentield'électrode.

Le potentiel d'oxydoréduction est donc égal à la différence de potentiel lectrodesolution, à une constante additive près (figure suivante)

$$E_{(Ox\ /\ Red)} = V_M - V_S + \text{cte}$$

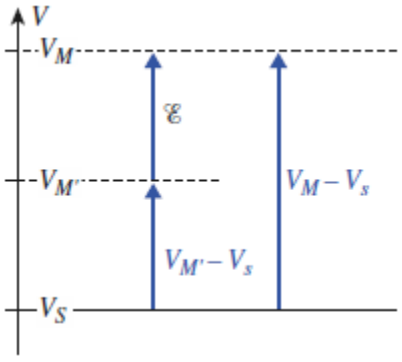
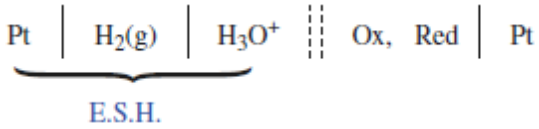


Figure : Potentiels électriques et f.é.m.

3. Formule de Nernst

Considérons la pile définie par le schéma suivant :



constituée par l'association :

- d'une demi-pile ou électrode standard à hydrogène : *P*(H2) = 1,00 bar et pH = 0
- d'une électrode mettant en jeu le couple Ox/Red, tel que :

α Ox + n e– = β Red

Comme *E*0 (H3O+ / H2) = 0 V, la f.é.m. de cette pile est égale au potentiel d'oxydoréduction *E*(Ox/Red) du couple Ox/Red considéré. La valeur de ce potentiel d'oxydoréduction est donnée par la formule de Nernst, encore appelée *relation de Nernst* :

$$E(\mathrm{Ox/Red}) = E^0(\mathrm{Ox/Red}) + \frac{R \cdot T}{n \cdot \mathcal{F}} \ln\left(\frac{(a(\mathrm{Ox}))^{\alpha}}{(a(\mathrm{Red}))^{\beta}}\right)$$

expression dans laquelle :

– E^0(Ox/Red) est le potentiel standard d'oxydoréduction du couple considéré à la température *T* ;

– *R,* la constante des gaz parfaits (R = 8,314 J **.** K^{-1}**.** mol^{-1}) ;

– *T,* la température exprimée en kelvin (K) ;

– *F,* la constante de Faraday (F = 96485 C **.** mol^{-1}) ;

– *a*(Ox), l'activité de l'espèce Ox et *a*(Red), celle de l'espèce Red.

Rappelons ce que valent les activités, *a*(Ox) et *a*(Red), **grandeurs sans dimension**, suivant la nature des espèces oxydantes et réductrices:

• pour le solvant, ici l'eau : *a*(H2O) = 1,00

• pour un solide *X* ou un liquide *X* seul dans sa phase : *a*(*X*) = 1,00

• pour un gaz *X*, supposé parfait : *a*(*X*) = avec P^0 = 1,00 bar

• pour un soluté *X* dilué : *a*(*X*) = avec *c*0 = 1,00 mol **.**L^{-1}

Lorsque la demi-équation électronique fait intervenir d'autres constituants que les espèces Ox et Red, en particulier des ions hydronium H_3O^+, celles-ci figurent aussi dans la relation de Nernst.

3.2 Expressions de la relation de Nernst

3.2.1. Valeurs numériques

Les logarithmes décimaux étant très utilisés en Chimie, la formule de Nernst est souvent utilisée sous la forme suivante :

$$E\,(\mathrm{Ox/Red}) = E^0(\mathrm{Ox/Red}) + \frac{R\,.\,T}{n\,.\,\mathscr{F}}\,.\ln(10)\,.\log\left(\frac{(a(\mathrm{Ox}))^{\alpha}}{(a(\mathrm{Red}))^{\beta}}\right)$$

À 25 °C, soit 298,1 K :

$$\frac{R\,.\,T}{n\,.\,\mathscr{F}}\,.\ln(10) = \frac{8{,}314\ \times 298{,}1}{96\,485} \times 2{,}303 = \mathbf{0{,}059\ 16\ V}$$

La valeur approchée de 0,060 V est souvent utilisée, alors :

$$\boldsymbol{E(\mathrm{Ox/Red}) = E°(\mathrm{Ox/Red}) + \frac{0{,}060}{n}\ \log\left(\frac{(a(\mathrm{Ox}))^{\alpha}}{(a(\mathrm{Red}))^{\beta}}\right)}$$

3.2.2. Exemples d'écritures

Pour alléger l'écriture, nous omettrons, dans l'expression de la formule de Nernst, les grandeurs c^0 et P^0, **mais les concentrations seront toujours exprimées en mol . L^{-1} et les pressions en bar**.

- Couple Fe^{3+} / Fe^{2+} :

Fe^{3+} (aq) + e^- = Fe^{2+} (aq)

$E(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) + 0{,}060 \log [Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$

- Couple Cu^{2+} / Cu :

Cu^{2+} (aq) + 2 e^- = Cu(s)

$E(Cu^{2+} / Cu) = E^0(Cu^{2+} / Cu) + 0{,}06/2 \ \log [Cu2+]$

- Couple Cl_2 / Cl^- :

Cl_2(g) + 2 e^- = 2 Cl^- (aq)

$$E(\mathrm{Cl_2(g)} / \mathrm{Cl^-}) = E^0(\mathrm{Cl_2(g)} / \mathrm{Cl^-}) + \frac{0{,}060}{2}\ \log\left(\frac{P(\mathrm{Cl_2})}{[\mathrm{Cl^-}]^2}\right)$$

- Couple MnO^{-4} / Mn^{2+} :

MnO^{-4} (aq) + 8 H_3O+ (aq) + 5 e^- = Mn^2+ (aq) + 12 H_2O

$$E(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0,060}{5}\log\left(\frac{[MnO_4^-]\cdot[H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}\right)$$

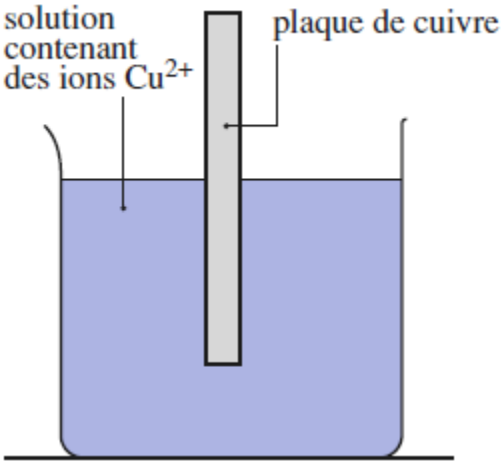
3.3 Exemples d'électrodes

Suivant la nature du conducteur métallique et des espèces oxydante et réductrice considérées, on distingue différents types d'électrodes.

3.3.1. Électrodes de première espèce

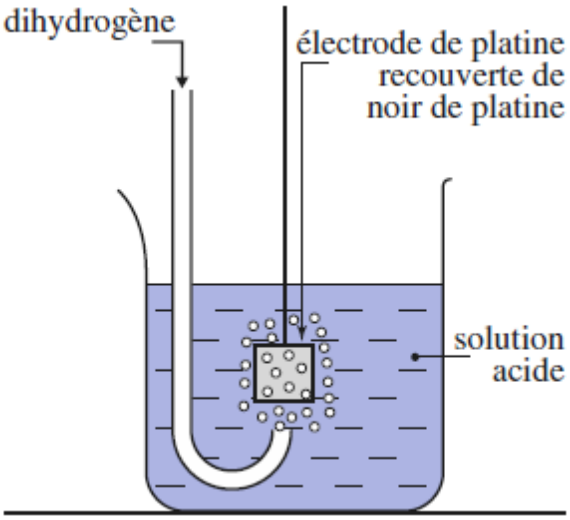
Cette dénomination désigne :

- soit un métal *M* plongeant dans une solution contenant ses cations M^{n+} formant ainsi la demi-pile M^{n+} / *M* : c'est le cas, par exemple, d'une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre;



Pour l'électrode de cuivre (couple Cu^{2+} / Cu) *:* E = 0,34 + 0,030 log $[Cu^{2+}]$

- soit une lame de platine platiné plongeant dans une solution contenant l'une des formes réduite ou oxydée d'un couple, l'autre forme étant un gaz barbotant dans la solution : c'est le cas de l'électrode à hydrogène, par exemple.



Pour l'électrode à hydrogène (couple H_3O^+ / $H_2(g)$) :

$$E = 0{,}030 \log \left(\frac{[H_3O^+]^2}{P(H_2)} \right)$$

car : $E^0(H_3O^+ / H_2(g)) = 0\ V$

3.3.2. Électrodes de deuxième espèce

Une telle électrode est constituée d'un métal *M* en contact avec un composé ionique peu soluble contenant l'un de ses ions formant ainsi la demi-pile $M_x A_y$ (s) / *M*.

- **L'électrode (ou demi-pile) au calomel** est la plus connue ; elle met en jeu le couple Hg_2Cl_2 (s) / Hg (l) : Hg_2Cl_2 (s) + 2 e^- = 2 Hg (l) + 2 Cl^-

Le calomel Hg2Cl2 étant solide et le mercure Hg liquide pur, la formule de Nernst relative à cette électrode s'écrit :

$E_{cal} = E(Hg_2Cl_2 / Hg) = E^0(Hg_2Cl_2 / Hg) + 0{,}030 \log 1/[Cl^-]$

Si la concentration en ions chlorure est constante, alors $E(Hg_2Cl_2 / Hg)$ = cte, ce qui explique l'utilisation de cette électrode comme électrode de référence secondaire.

À 25 ° C : E_{cal} = 0,337V si $[Cl^-] = 0{,}100$ mol . L^{-1}

E_{cal} = 0,283V si $[Cl^-] = 1{,}00$ mol . L^{-1}

Ecal = 0,244V si $[Cl^-]$ est fixée par une solution saturée de chlorure de potassium.

- L'électrode « au chlorure d'argent », qui fait intervenir le couple AgCl (s) / Ag (s) est également utilisée comme électrode de référence secondaire, en particulier dans les sondes de pH combinées.
- L'électrode de référence mettant en jeu le couple Hg_2SO_4 (s) / Hg (l) est aussi utilisée.

3.3.3. Électrode de troisième espèce

Une telle électrode est constituée d'un métal inerte, généralement le platine, plongeant dans une solution contenant les espèces Ox et Red du couple. C'est le cas d'un fil de platine plongeant dans une solution contenant des ions fer (II) Fe^{2+} et fer (III) Fe^{3+} ou dans une solution contenant des ions permanganate MnO^{-4} et manganèse (II) Mn2+.

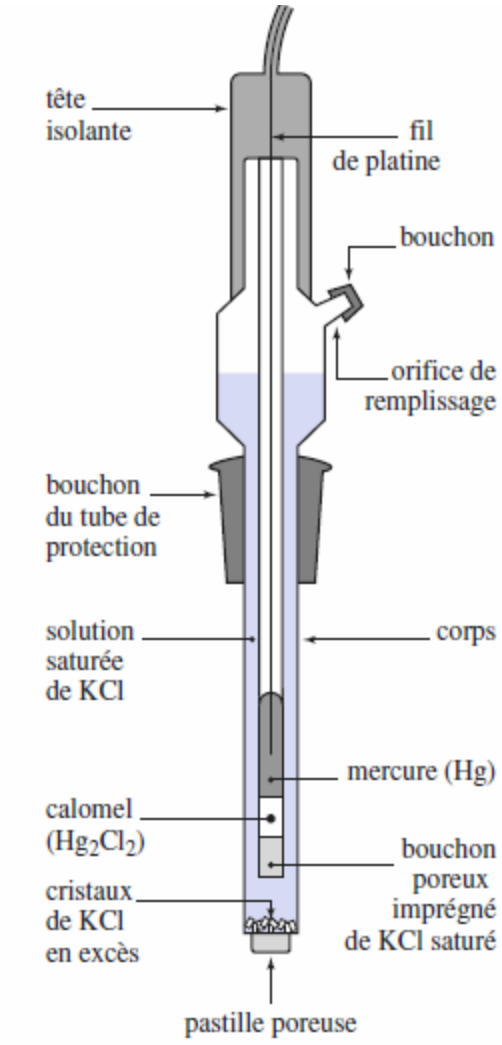


Figure : Schéma d'une électrode au calomel.

4. Prévision des réactions d'oxydoréduction

4.1 Évolution d'un système

Soit un couple Ox_1 / Red_1, de potentiel d'oxydoréduction $E1$, et un couple Ox_2 / Red_2 , de potentiel d'oxydoréduction E_2 :

$Ox_1 + n_1\ e^- = Red_1$ et $Ox_2 + n_2\ e^- = Red_2$

À l'aide de ces deux couples, réalisons une pile et mesurons sa f.é.m. ; soit $F.é.m = E_2 - E_1$, la valeur mesurée.

Suivant les valeurs respectives de E_1 et E_2, trois cas se présentent :

■ ***F.é.m.* > 0 , soit *E*2 > *E*1**

Lorsque l'on ferme le circuit, il y a transfert d'électrons de l'électrode ① vers l'électrode ② (*voir figure suivante à gauche*) :

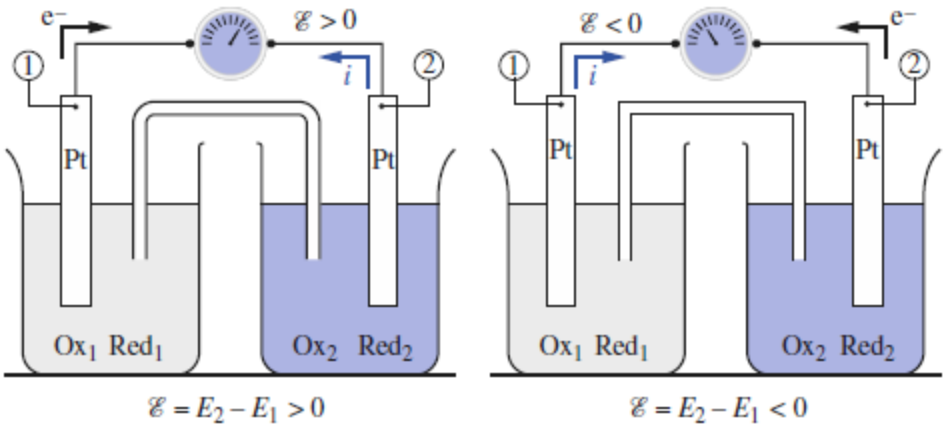


Figure : Lorsque *E*2 > *E*1 , il y a transfert d'électrons de l'électrode ① vers l'électrode ②. Lorsque *E*2 < *E*1 , il y a transfert d'électrons de l'électrode ② vers L'électrode ①.

Le réducteur Red_1 est oxydé alors que l'oxydant Ox_2 est réduit :

$Red1 = Ox1 + n1\ e^-$ et $Ox2 + n2\ e^- = Red2$

D'où le bilan (*voir figure suivante*) : $n_1\ Ox_2 + n_2\ Red_1 = n_1\ Red_2 + n_2\ Ox_1$

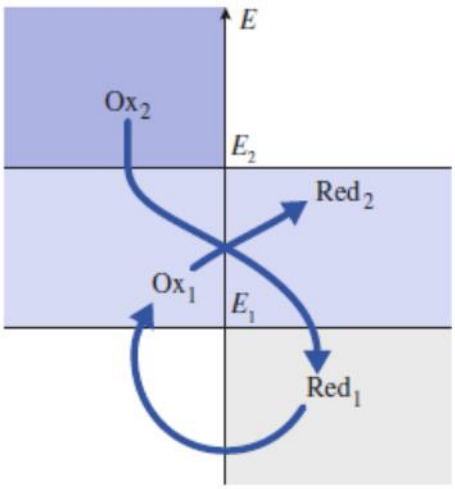


Figure. *E*2 > *E*1 *: Ox*2 oxyde spontanément Red1.

■ F.ém. **< 0, soit *E*2 < *E*1**

Il y a alors transfert d'électrons de l'électrode ② vers l'électrode ① (*figure suivante à droite*) : le réducteur Red_2 est oxydé alors que l'oxydant Ox_1 est réduit :

$Red_2 = Ox_2 + n2\ e^-$ et $Ox_1 + n_1\ e^- = Red_1$

D'où le bilan inverse (*figure suivante*) : *n*2 Ox1 + *n*1 Red2 c *n*2 Red1 + *n*1 Ox2

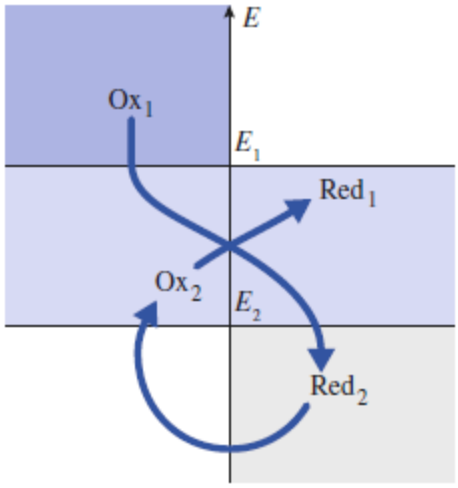


*Figure : E*1 > *E*2 *: Ox*1 oxyde spontanément Red2 .

La réaction *spontanée* qui se produit est la réaction de l'oxydant le plus fort, correspondant au potentiel d'oxydoréduction le plus élevé, avec le réducteur le plus fort, correspondant au potentiel d'oxydoréduction le plus faible.

La réaction se poursuit tant que les deux potentiels sont différents ou que l'un des réactifs, introduit en défaut, n'a pas été entièrement consommé.

■F.é.m **= 0 , soit *E*1 = *E*2**

La f.é.m. de la pile est nulle, aucun courant ne circule, aucun transfert d'électrons n'a lieu : aucune réaction rédox ne se produit ; le système est en équilibre et $E = E1 = E2$ est **le potentiel rédox commun à tous les couples présents en solution**.

En conclusion :

Soit un couple Ox_1 / Red_1 , de potentiel d'oxydoréduction *E*1 , et un couple Ox_2 / Red_2 , de potentiel d'oxydoréduction *E*2 , susceptibles de réagir selon l'équation :

$$n_1\ Ox_2 + n_2\ Red_1 \longleftrightarrow n_1\ Red_2 + n_2\ Ox_1$$

- **si *E*2 > *E*1, la réaction a lieu dans le sens 1 ou sens direct.**
- **si *E*2 < *E*1, la réaction a lieu dans le sens 2 ou sens inverse.**
- **si *E*2 = *E*1, le système est en équilibre et n'évolue pas.**

Ces résultats, obtenus lorsque les systèmes Ox1 / Red1 et Ox2 / Red2 sont séparés, sont applicables lorsque les deux systèmes sont en contact dans une même solution, le transfert d'électrons ayant alors lieu directement entre les espèces oxydantes et réductrices.

Dans un système en équilibre, tous les couples Ox / Red présents ont le même potentiel d'oxydoréduction *E* .

4.2 Étude quantitative de l'évolution d'un système : constante d'équilibre

Soit un couple Ox_1 / Red_1 tel que: $Ox_1 + n_1\ e^- = Red_1$

avec :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0{,}060}{n_1} \log\left(\frac{a(Ox_1)}{a(Red_1)}\right)$$

et un couple Ox_2 / Red_2 tel que: $Ox_2 + n_2\ e^- = Red_2$

avec :

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0{,}060}{n_2} \log \left(\frac{a(\mathrm{Ox}_2)}{a(\mathrm{Red}_2)} \right)$$

Considérons la réaction de l'oxydant Ox2 avec le réducteur Red1 ; cette réaction a pour équation :

n_1 Ox_2 + n_2 Red_1 = n_1 Red_2 + n_2 Ox_1

et pour constante :

$$K^0 = \frac{\left(a(\mathrm{Red}_2)_{éq}\right)^{n_1} \cdot \left(a(\mathrm{Ox}_1)_{éq}\right)^{n_2}}{\left(a(\mathrm{Ox}_2)_{éq}\right)^{n_1} \cdot \left(a(\mathrm{Red}_1)_{éq}\right)^{n_2}}$$

L'indice éq précisant que le système est en équilibre.

Relions K^0 aux potentiels rédox standard. À l'équilibre, tous les couples ont le même potentiel d'oxydoréduction, Eéq :

$$E_{éq} = E_{1éq} = E_{2éq}$$

$$\text{d'où :} \quad E_2^0 + \frac{0{,}060}{n_2} \log \left(\frac{a(\mathrm{Ox}_2)_{éq}}{a(\mathrm{Red}_2)_{éq}} \right) = E_1^0 + \frac{0{,}060}{n_1} \log \left(\frac{a(\mathrm{Ox}_1)_{éq}}{a(\mathrm{Red}_1)_{éq}} \right)$$

soit, en multipliant chaque membre par $n_1 n_2$:

$$n_1 n_2 E_2^0 + 0{,}060 \log \left(\frac{\left(a(\mathrm{Ox}_2)_{éq}\right)^{n_1}}{\left(a(\mathrm{Red}_2)_{éq}\right)^{n_1}} \right) = n_1 n_2 E_1^0 + 0{,}060 \log \left(\frac{\left(a(\mathrm{Ox}_1)_{éq}\right)^{n_2}}{\left(a(\mathrm{Red}_1)_{éq}\right)^{n_2}} \right)$$

$$\text{d'où :} \quad n_1 n_2 \left(E_2^0 - E_1^0\right) = 0{,}060 \left(\log \left(\frac{\left(a(\mathrm{Ox}_1)_{éq}\right)^{n_2}}{\left(a(\mathrm{Red}_1)_{éq}\right)^{n_2}} \right) - \log \left(\frac{\left(a(\mathrm{Ox}_2)_{éq}\right)^{n_1}}{\left(a(\mathrm{Red}_2)_{éq}\right)^{n_1}} \right) \right)$$

$$n_1 n_2 \left(E_2^0 - E_1^0\right) = 0{,}060 \log \left(\frac{\left(a(\mathrm{Red}_2)_{éq}\right)^{n_1} \cdot \left(a(\mathrm{Ox}_1)_{éq}\right)^{n_2}}{\left(a(\mathrm{Ox}_2)_{éq}\right)^{n_1} \cdot \left(a(\mathrm{Red}_1)_{éq}\right)^{n_2}} \right)$$

$$\text{soit :} \quad n_1 n_2 \left(E_2^0 - E_1^0\right) = 0{,}060 \log K^0$$

D'où :

$$\log K^0 = \frac{n_1 n_2 \left(E_2^0 - E_1^0\right)}{0{,}060}$$

Et :

$$K^0 = 10^{\frac{n_1 n_2 \left(E_2^0 - E_1^0\right)}{0{,}060}}$$

Pour $n_1 n_2 = 1$ (valeur la plus faible possible pour ce produit), on obtient :

· pour $(E_2^0 - E_1^0) = 0{,}25$ V, $K^0 = 1{,}5 \cdot 10^4$

· pour $(E_2^0 - E_1^0) = -0{,}25$ V, $K^0 = 6{,}8 \cdot 10^{-5}$

Soit un système ne contenant initialement que l'oxydant Ox_2 et le réducteur Red_1 ; Pour connaître le sens d'évolution spontanée du système, il faut connaître les valeurs de E_1 et E_2. Pour calculer la constante de la réaction qui se produit, il faut connaître les valeurs de E^0_1 et E^0_2 .

■ Si $(E_2^0 - E_1^0) > 0{,}25$ V, $K^0 > 10^4$: la réaction est quantitative ou quasi totale.

■ Si $(E_2^0 - E_1^0) < 0{,}25$ V, $K^0 < 10^{-4}$: le système n'évolue pratiquement pas.

■ Si $-0{,}25$ V $< (E_2^0 - E_1^0) < 0{,}25$ V : il y a réaction, mais elle n'est pas quantitative.

Remarques

Le produit $n1n2$ figurant dans l'expression de la constante résulte de la combinaison des deux demi-équations électroniques mettant en jeu l'une $n1$ électrons, l'autre $n2$ électrons. Il est donc nécessaire, pour déterminer K^0, de déterminer $n1$ et $n2$, d'écrire l'équation de la réaction considérée et d'en déduire le $n1$ et $n2$ avant d'appliquer la relation

$$K^0 = 10^{\frac{n_1 n_2 (E_2^0 - E_1^0)}{0{,}060}}$$

Exemple :

I_2 (aq) + 2 e^- = 2 I^- (aq) $\qquad E^0_2$

$S_4O_2^{-6}$ (aq) + 2 e^- = 2 $S_2O_2^{-3}$ (aq) $\qquad E^0_1$

La réaction mise en jeu dans un titrage iodométrique s'écrit :

2 $S_2O_2^{-3}$ (aq) + I_2 = $S_4O_2^{-3}$ (aq) + 2 I^- (aq)

Elle ne met en jeu que deux électrons alors que $n1 \cdot n2 = 4$, d'où :

La comparaison des valeurs de E^0_1 *et* E^0_2 permet de savoir si la réaction est quantitative ou non. Cependant, seule l'expérience permet de savoir si la réaction se produit ou non, de nombreuses réactions d'oxydoréduction étant très lentes. Ainsi l'oxydation de l'eau (couple O_2 / H_2O) par les ions permanganate (couple MnO^{-4} / Mn^{2+}) ($\Delta E^0 = 0{,}28$ V) est une réaction quantitative mais très lente, ce qui explique l'

existence de solutions aqueuses de permanganate de potassium. Toutefois, leur concentration doit être vérifiée avant tout emploi pour un titrage.

4.3 Détermination de E^0(Ox/Red)

Si :	$Y + n_1\,e^- = X$	E_1^0
	$Z + n_2\,e^- = Y$	E_2^0
alors :	$Z + (n_1 + n_2)\,e^- = X$	E_3^0
avec :	$E_3^0 = \dfrac{n_1E_1^0 + n_2E_2^0}{n_1 + n_2}$	

Présentons, sur un exemple, une méthode ne faisant intervenir que la formule de Nernst. Cette méthode fait appel à l'unicité du potentiel des couples présents dans un système à l'équilibre.

Considérons un système contenant les espèces Cu, Cu^+ et Cu^{2+}.

Sachant que E^0_1 (Cu^{2+} / Cu^+) = 0,16 V et E^0_2 (Cu^+ / Cu) = 0,52 V.

En déduire E^0_3 (Cu^{2+} / Cu).

Écrivons les demi équations électroniques et les formules de Nernst relatives aux trois couples auxquels participent ces espèces :

$$Cu^{2+} + e^- = Cu^+ \quad (1) \qquad E_1 = E_1^0 + 0{,}060 \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}\right)$$

$$Cu^+ + e^- = Cu(s) \quad (2) \qquad E_2 = E_2^0 + 0{,}060 \log [Cu^+] \quad \text{car } a(Cu) = 1$$

$$Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu(s) \quad (3) \qquad E_3 = E_3^0 + 0{,}030 \log [Cu^{2+}] \quad \text{car } a(Cu) = 1$$

L'unicité du potentiel des couples présents dans le système en équilibre, dans leque coexistent les trois espèces, en équilibre impose :

$$E_1 = E_2 = E_3\text{, c'est-à-dire } E_3 = E_1 \text{ et } E_3 = E_2$$

Afin d'éliminer les concentrations des diverses espèces, utilisons la relation :

$$2\,E_3 = E_1 + E_2$$

soit :

$$2\,E_3^0 + 2 \times 0{,}03 \log [Cu^{2+}] = E_2^0 + 0{,}06 \log [Cu^+] + E_1^0 + 0{,}06 \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}\right)$$

Les termes dont on prend le logarithme s'annulant deux à deux, il vient :

$$2\,E_3^0 = E_1^0 + E_2^0$$

soit :

$$E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = 0{,}34 \text{ V}$$

Plus généralement, le potentiel standard du couple *Z*/ *X* peut être calculé à partir des potentiels standard des couples *Z*/ *Y* et *Y*/*X*

Si : $Y + n_1\,e^- = X$ E^0_1

$Z + n_2\ e^- = Y$ E^0_2

alors : $Z + (n_1 + n_2)\ e^- = X$ E^0_3

avec :

4.4 Domaines de prédominance

4.4.1. Définitions

Présentons la notion de *domaine de prédominance* à l'aide de l'exemple du couple Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Pour ce couple: $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

Et :

$$E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = 0{,}34\ \text{V}$$

- Si le potentiel des couples est tel que $E > 0{,}77$ V, alors $[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$ et Fe^{3+} est l'espèce prédominante par rapport à Fe^{2+}.
- Inversement, si $E < 0{,}77$ V, alors $[Fe^{2+}] > [Fe^{3+}]$ et Fe^{2+} est l'espèce prédominante par rapport à Fe^{2+} (figure suivante).

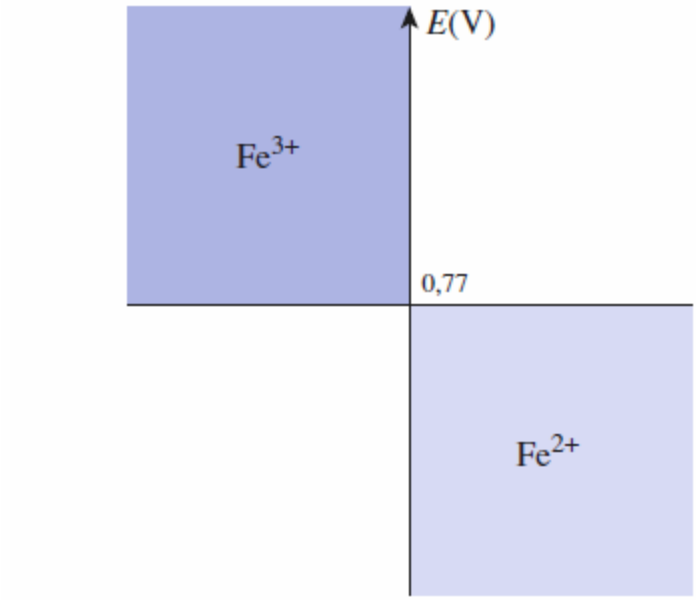


Figure : Domaines de prédominance des espèces Fe^{3+} et Fe^{2+} .

L' élément fer ayant la même atomicité (un) dans l'ion fer (II) et dans l'ion fer (III), le potentiel de la frontière (noté E_{front}) séparant les domaines de prédominance ne dépend pas de la concentration totale des espèces considérées.

Nous verrons en seconde année qu'il n'en est pas de même si l'élément considéré n'a pas la même atomicité dans les deux formes oxydées et réduites, comme par exemple : $Cr_2O_7^{2-}$/ Cr^{3+} ou $S_4O_6^{2-}$/ $S_2O_3^{2-}$.

4.4.2. Application aux prévisions des réactions

Soit les couples Ce^{4+} /Ce^{3+} (E^0_1 = 1,74 V) et Fe^{3+} / Fe^{2+} (E^0_2 = 0,77 V) ;

La figure suivante présente le domaine de prédominance de chaque espèce.

- Ce^{4+} et Fe^{2+} ont des domaines de prédominance disjoints; ils ne peuvent donc pas coexister en tant qu'espèces majoritaires et réagissent selon la réaction d'équation :

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Vu l'écart des potentiels standard (ΔE^0 = 0,97 V), cette réaction est totale ; le réactif limitant sera donc entièrement consommé.

- Ce^{3+} et Fe^{3+} ont une partie de leur domaine de prédominance commune et peuvent Coexister en solution aqueuse.

Ces résultats sont généraux :

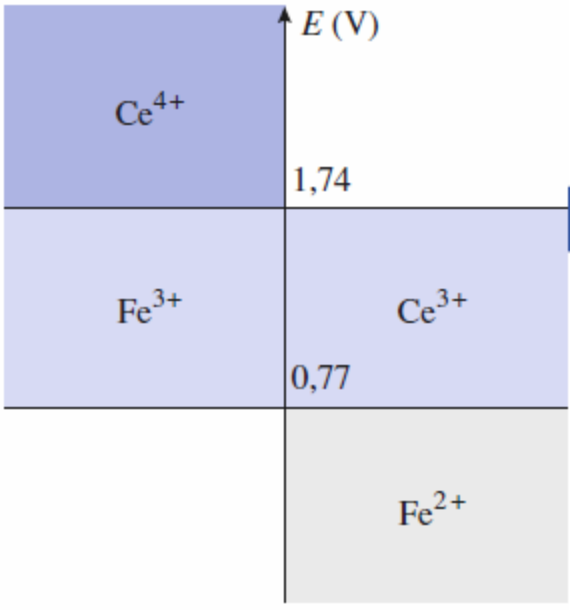


Figure : Domaines de prédominance pour les couples Ce^{4+}/Ce^{3+} et Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Deux espèces Ox_2 et Red1 qui ont des domaines de prédominance disjoints ne peuvent pas coexister en tant qu'espèces majoritaires et réagissent selon une réaction de constante d'équilibre K^0 supérieure à 1.
La réaction qui se produit peut être considérée comme totale si l'écart des potentiels standard est suffisant, soit : $\Delta E0 \geq 0{,}25$ V.

6. Titrage d'oxydoréduction

L'étude du titrage des ions fer (II) Fe^{2+} par les ions cérium (IV) Ce^{4+} permettra de dégager les bases essentielles de ce type de manipulation.

6.1 Étude de la réaction de titrage

Le titrage met en jeu les couples Ce^{4+} / Ce^{3+} et Fe^{3+} / Fe^{2+}. Les solutions de cérium (IV) Ce^{4+} sont jaune vif, celles de cérium (III) Ce^{3+} et fer (II) sont quasi incolores alors que les solutions de fer (III) sont légèrement orangées.
Les demi-équations électroniques correspondantes sont :

$$Fe^{3+}(aq) + e^- = Fe^{2+}(aq) \quad \text{avec} \quad E_1^0 = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77 \text{ V}$$
$$Ce^{4+}(aq) + e^- = Ce^{3+}(aq) \quad \text{avec} \quad E_2^0 = E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1{,}74 \text{ V}$$

Ces deux couples réagissent selon une réaction **unique** d'équation :

$$Ce^{4+}(aq) + Fe^{2+}(aq) = Ce^{3+}(aq) + Fe^{3+}(aq)$$

La constante d'équilibre K^0 de cette réaction se calcule en appliquant la relation La réaction peut donc être considérée comme **quantitative** (ou totale). Si on laisse tomber quelques gouttes de solution jaune vif d' ions cérium (IV) Ce^{4+} dans une solution d' ion fer (II), la décoloration est immédiate. Les ions fer (III) Fe^{3+} alors formés peuvent donc facilement être mis en évidence (*figure suivante*). La réaction mise en jeu est donc **rapide**.

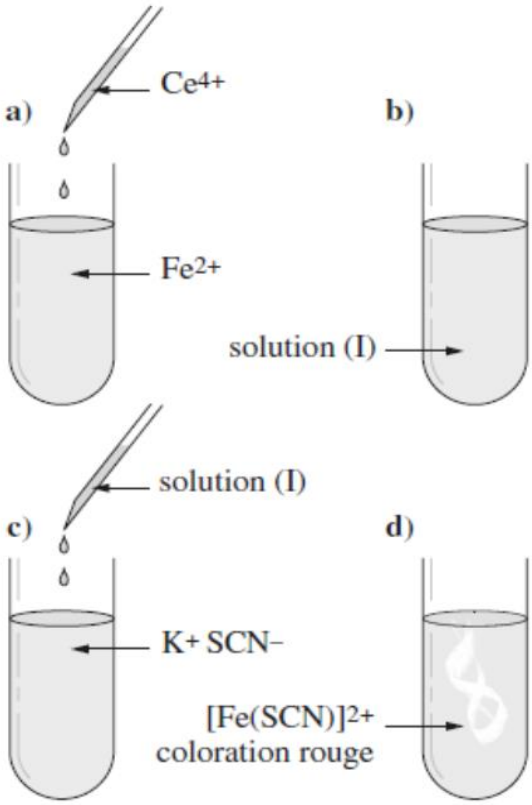


Figure : Les ions Fe^{3+} formés par action des ions Ce^{4+} sur les ions Fe^{2+} donnent un complexe rouge avec les ions thiocyanate SCN^-.

La réaction considérée possède les caractéristiques nécessaires pour être utilisée dans un titrage :

Pour être utilisée dans un titrage, une réaction doit être *unique*, *quantitative* et *rapide*.

D'un point de vue pratique, il est nécessaire, lors d'un titrage, de pouvoir repérer la fin du titrage c'est-à-dire de déterminer **l'équivalence du titrage**.

Si l'un des réactifs ou des produits est nettement coloré, le repérage est aisé. Dans les autres cas, tel que celui étudié ici, d'autres méthodes doivent être employées :

- le suivi potentiométrique ;
- l'utilisation d'indicateurs colorés d'oxydoréduction.

6.2 Suivi potentiométrique de la réaction de titrage

La méthode consiste à suivre, au cours du titrage, l'évolution de la force électromotrice *F.é.m.* d' une pile constituée de deux demi-piles:

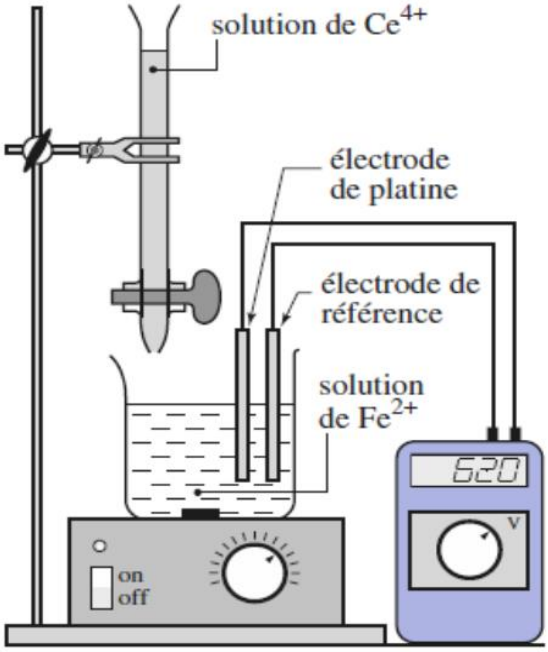


Figure. Dispositif utilisé pour le titrage des ions Fe2+ par les ions Ce4+ .

- l'une est une demi-pile de référence, ici une demi-pile (ou électrode) au calomel ;
- l'autre est la demi-pile constituée par une électrode de platine plongeant dans une solution contenant les couples Ce^{4+} / Ce^{3+} et Fe^{3+} / Fe^{2+} .

F.é.m. = $E_{platine}$ - $E_{réf}$

Pour l'étude expérimentale de ce titrage, nous avons suivi le titrage de $V1$ = 20,0 mL de solution de sulfate de fer (II) de concentration initiale en ions Fe^{2+}, C_1 = 0,050 mol . L^{-1} par une solution de sulfate de cérium (IV) de concentration initiale en ions Ce^{4+}, C_2 = 0,050 mol . L^{-1}. Afin d'éviter toute précipitation d'hydroxydes métalliques, les solutions ont été acidifiées par de l'acide sulfurique H_2SO_4.

Les mesures de *F.é.m* effectuées permettent de tracer le graphe (*figure* suivante) :

$E_{platine} = F.é.m. + E_{réf} = f(V_{Ce4+}) = f(V_2)$

À l'équivalence d'un titrage, les réactifs ont été mélangés en proportions stoechiométriques.

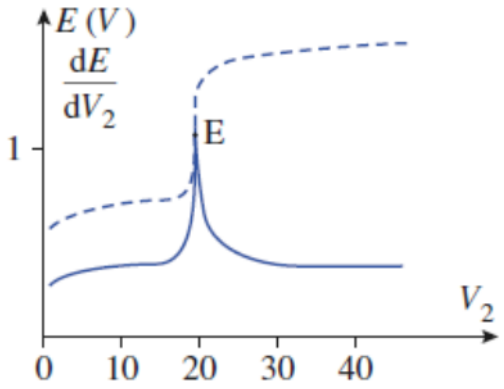
Dans le cas présent à l'équivalence : $n_0(Fe^{2+}) = n_E(Ce^{4+})$

où n_E désigne la quantité d'ions cérium (IV) introduits jusqu'à l'équivalence.

Alors : $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_{2E}$

Comme le laissaient prévoir les concentrations initiales : V_{2E} = 20,0 mL. Nous constatons qu'à l'équivalence le potentiel de l'électrode de mesure croît brutalement ; cette brusque variation peut être utilisée pour repérer l'équivalence du titrage.

Ce résultat est général :



Tracé expérimental de :$E_{Pt} = f(V_2)$ en pointillés. Le graphe tracé dE/dV (en trait plein) à l'aide d'un ordinateur permet de déterminer V_{E2} .

Lors du suivi d'un titrage par potentiométrie, le potentiel de l'électrode de mesure subit une brusque variation au voisinage de l'équivalence.

L'équivalence correspondant, comme pour les titrages suivis par pH-métrie, à unpoint d'inflexion, elle peut être déterminée en traçant le graphe dE/dV_2 et en repérant l'extremum de cette fonction. L'utilisation d'un logiciel de tracé de graphes facilite cette étude. Il est vivement déconseillé d'utiliser la méthode des tangentes pour déterminer le point équivalence E ; en effet la courbe $E = f(V_2)$ n'est généralement pas symétrique par rapport à ce point.

Afin de comparer diverses courbes de titrage, il est intéressant de tracer, non pas $E = f(V_2)$, mais $E = f(x)$ en posant :

$$x = \frac{V_2}{V_{E2}}$$

$$x = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_{2E} \cdot C_2} = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1 \cdot C_1}$$

À l'équivalence, $x = 1$.

Quatre cas sont à envisager : $x = 0$; $0 < x < 1$; $x = 1$; $x > 1$.

■ ***V2* = 0 , soit *x* = 0**

En toute rigueur, si la solution ne contenait que des ions Fe2+, le potentiel rédox des couples en solution ne pourrait être déterminé en appliquant la relation de Nernst au couple Fe^{3+} / Fe^{2+}. En fait, la solution contient des traces d'ions Fe^{3+}, résultant de l'oxydation des ions Fe^{2+} par le dioxygène dissous dans la solution ; aussi le potentiel du couple Fe^{3+} / Fe^{2+} peut-il être mesuré, mais dépend de la « fraîcheur » de la solution dosée.

■ Avant l'équivalence : 0 < *V*2 < *V*2E , soit 0 < *x* < 1

À tout instant, lors du titrage, la stoechiométrie de la réaction impose :

$$n(Ce^{3+}) = n(Fe^{3+}) \quad \text{soit} \quad [Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$$

d'où le bilan :

	Ce^{4+}	+ Fe^{2+}	= Ce^{3+}	+ Fe^{3+}
quantités introduites	C_2V_2	C_1V_1	0	0
quantités à l'équilibre	ε	$C_1V_1 - C_2V_2$	C_2V_2	C_2V_2

Le potentiel *E* des couples en solution se détermine, à tout instant du titrage, enappliquant la formule de Nernst à l'un quelconque des deux couples. Avant l'équivalence, il est plus facile d'exprimer les quantités $n(Fe^{3+})$ et $n(Fe^{2+})$; d'où

$$E = E_1^0 + 0{,}060 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

soit ici :

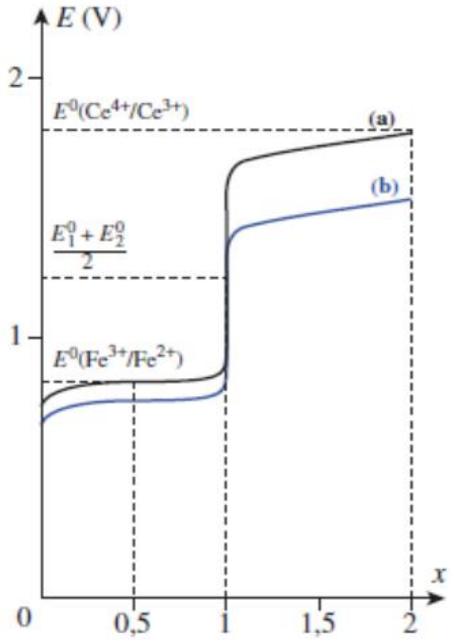
$$E = E_1^0 + 0{,}060 \log\left(\frac{C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2}\right)$$

En divisant chacun des termes sous le log par $C_1 \cdot V_1$, il vient, en utilisant la relation

$$\boldsymbol{E = E_1^0 + 0{,}060 \log\left(\frac{x}{1-x}\right)}$$

Remarque

À la demi-équivalence, $x = 0{,}5$; $E = E^0{}_1$. La lecture de la valeur de *E* pour $V = V_E / 2$ permet de connaître $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$.



Tracé $E = f(x)$ pour le titrage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} *:* **a)** tracé théorique ; **b)** tracé expérimental.

■ **À l'équivalence : $V_2 = V_{2E}$, soit $x = 1$**

À l'équivalence, les ions Ce^{4+} et Fe^{2+} ont été mélangés en égale quantité, d'où :

$n_E(Ce^{4+}) + n_E(Ce^{3+}) = n_E(Fe^{2+}) + n_E(Fe^{3+})$

à l'équivalence :

$$n_E(Ce^{4+}) = n_E(Fe^{2+}) \quad \text{soit} \quad [Ce^{4+}]_E = [Fe^{2+}]_E \qquad (1)$$

À l'équivalence : $$E_E = E_1^0 + 0{,}060 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]_E}{[Fe^{2+}]_E} \right)$$

et : $$E_E = E_2^0 + 0{,}060 \log \left(\frac{[Ce^{4+}]_E}{[Ce^{3+}]_E} \right)$$

d'où : $$2\,E_E = E_1^0 + E_2^0 + 0{,}060 \log \frac{[Fe^{3+}]_E\,[Ce^{4+}]_E}{[Fe^{2+}]_E\,[Ce^{3+}]_E}$$

Soit, $\boldsymbol{E_E = ½\,(E^0_1 + E^0_2) = 1{,}26\ V}$

Attention : tout potentiel à l'équivalence E_E n'est pas nécessairement égal à la demi-somme des potentiels redox standard. Sa valeur dépend de la nature des couples considérés, du nombre d'électrons échangés et éventuellement du pH de la solution.

Remarque

- Pour $x = 2$, $E = E^0_2$. La lecture de la valeur de E pour $V = 2\ V_E$ permet de connaître $E^0(Ce^{4+} / Ce^{3+})$

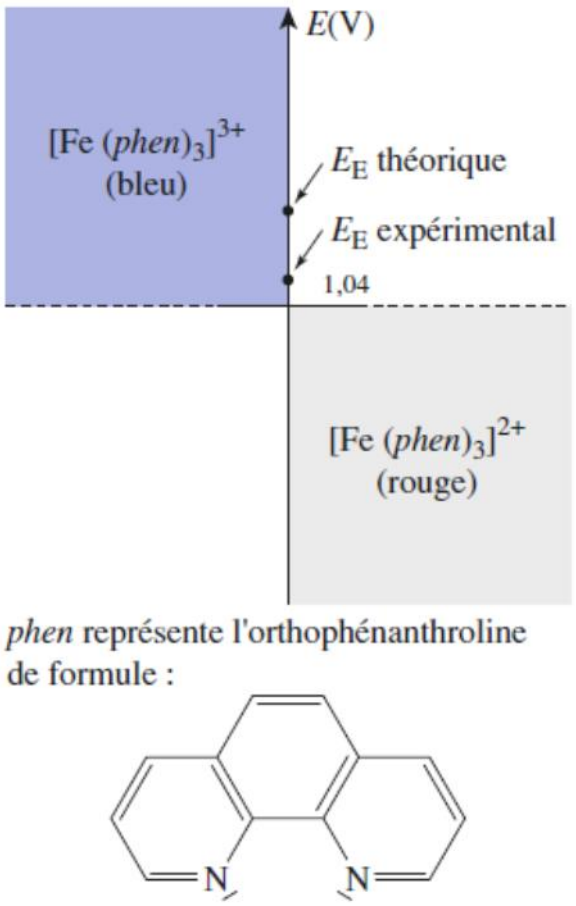
- Aux voisinages de $x = 0{,}5$ et de $x = 2$, E varie peu; les solutions correspondantes constituent des **solutions tampons d'oxydoréduction**.

- Pour établir rapidement les diverses équations, il peut être intéressant d'établir le tableau suivant :

	Ce^{4+} +	Fe^{2+} =	Ce^{3+} +	Fe^{3+}
quantités introduites	C_2V_2	C_1V_1	0	0
quantités à l'équilibre : – avant l'équivalence	ε	$C_1V_1 - C_2V_2$	C_2V_2	C_2V_2
– à l'équivalence	ε'	ε'	C_2V_{2E}	C_2V_{2E}
– après l'équivalence	$C_2V_2 - C_1V_1$	ε''	C_2V_{2E}	C_2V_{2E}

6.4 Utilisation d'indicateur coloré rédox

À l'équivalence, nous constatons un brusque saut de potentiel ; tout couple rédoxdont les espèces Ox et Red ont des teintes différentes et dont le potentiel redox standard se situe au voisinage de E_E peut être utilisé comme *indicateur de fin de titrage*. C'est le cas des complexes de l'orthophénanthroline avec les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} (Figure suivante).



phen représente l'orthophénanthroline de formule :

Figure : L'orthophénanthroline peut être utilisée comme indicateur de fin de réaction pour le titrage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+}.

Quelques gouttes d'orthophénanthroline introduites initialement dans le bécher y font apparaître une coloration rouge orangé qui y persiste jusqu'à l'équivalence. À l'équivalence, il y a virage au bleu, couleur de $[Fe(phen)_3]^{3+}$, puis au vert par superposition de la teinte bleue du complexe et la teinte jaune de Ce^{4+} qui est alors en excès.

à partir de suivis potentiométriques de titrages d'oxydoréduction, on peut déterminer :

- des potentiels redox standard de couple redox ;
- des constantes de complexations ;
- des produits de solubilité.