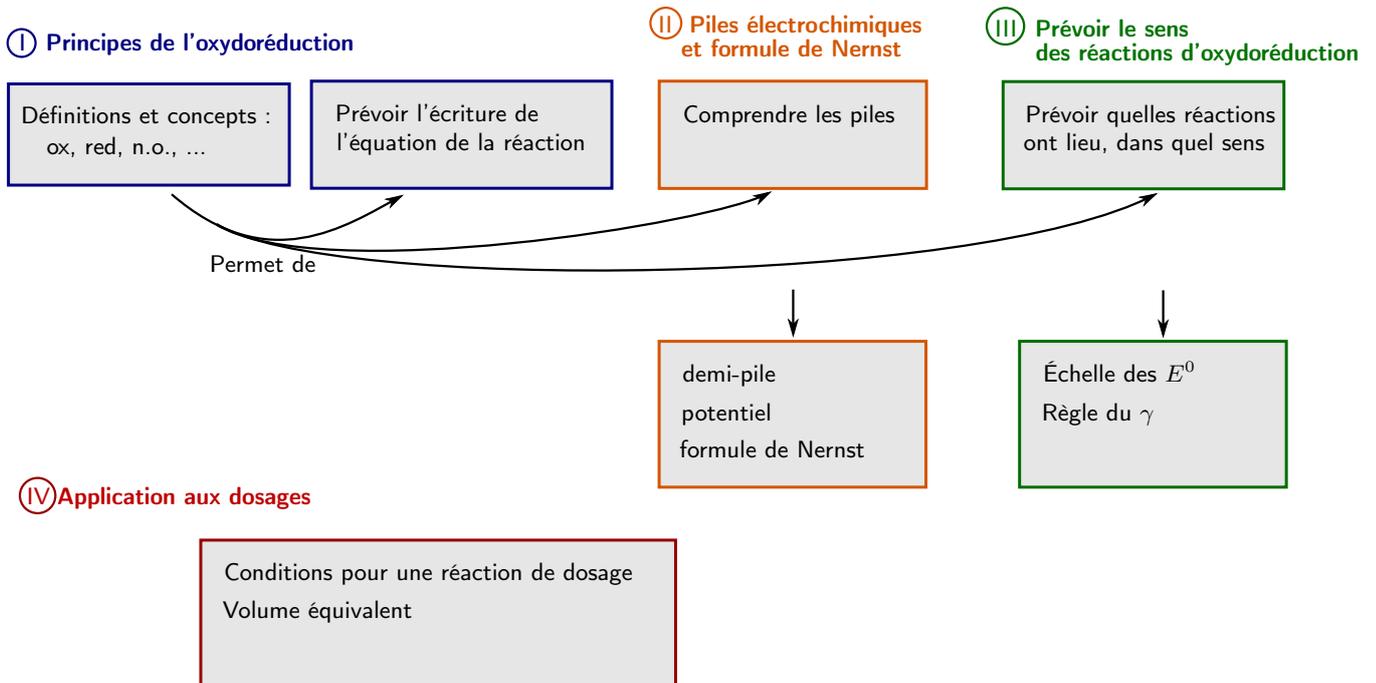


# Oxydoréduction

(et quelques rappels sur les acides et bases)

Ce document résume certains points du programme de 1<sup>re</sup> année concernant les réactions d'oxydoréduction. Il ne contient certainement pas tout, et votre cours de 1<sup>re</sup> année reste donc précieux.

**Consignes :** Lire ce document chez vous. À certains endroits, repérés par une flèche  $\rightsquigarrow$ , il est demandé de réfléchir à une question. Ces questions constituent le DM 13.



## Ce qu'il faut connaître

- <sub>1</sub> Définition d'un oxydant et d'un réducteur. Notation Ox/Red pour un couple. Demi-équation électronique pour un couple :  $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$ .
- <sub>2</sub> La formule de Nernst.
- <sub>3</sub> Le vocabulaire des piles : sur un schéma savoir placer anode/cathode, -/+ , dire ce qu'est une demi-pile, etc.
- <sub>4</sub> Le principe des diagrammes de prédominance. Le principe de l'échelle des couples. La règle du  $\gamma$ .

## Ce qu'il faut savoir faire

- <sub>5</sub> Étant donné un couple oxydant/réducteur, écrire la demi-équation correspondante.
- <sub>6</sub> Écrire et localiser les réactions ayant lieu dans une pile.
- <sub>7</sub> Déterminer la capacité d'une pile.
- <sub>8</sub> Déterminer le nombre d'oxydation (n.o.) d'un élément dans une espèce chimique.
- <sub>9</sub> Étant donné les  $E^0$ , construire le diagramme de prédominance d'un élément présent à différents n.o. dans différentes espèces chimiques.
- <sub>10</sub> Utiliser les diagrammes de prédominance de deux éléments différents pour prédire des réactions chimiques.
- <sub>11</sub> Étant donné les  $E^0$  de différents couples, construire l'échelle des couples, et savoir l'utiliser pour prédire des réactions entre couples.

# I Principes de l'oxydoréduction

Les réactions d'oxydoréductions sont des réactions lors desquelles il y a un transfert d'électrons entre constituants. Il s'agit d'une classe de réactions importante dans divers domaines : pour le stockage d'énergie (piles, accumulateurs), pour les contrôles de qualité des solutions aqueuses (de l'eau potable par exemple), pour la fabrication des métaux à partir des oxydes extraits des minerais, pour la combustion (qui est une réaction d'oxydoréduction), ou encore pour la chimie organique.

Les chimistes ont développé tout un ensemble de concepts et d'outils pour étudier précisément ces réactions.

## I.1 Oxydants et réducteurs

La demi-équation d'oxydoréduction, écrite schématiquement, est à retenir absolument :



Elle permet de retrouver rapidement beaucoup de choses essentielles :

- ▶ On voit bien que *l'oxydant capte les électrons*, et que si on l'écrit dans l'autre sens ( $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$ ), *le réducteur cède les électrons*. C'est la définition d'un oxydant ou d'un réducteur.
- ▶ Écrite dans le sens  $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$ , il s'agit d'une réduction (puisque l'on produit le réducteur). Un oxydant est donc réduit (Ox est transformé en Red).
- ▶ Écrite dans le sens  $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$ , il s'agit d'une oxydation (puisque l'on produit l'oxydant). Un réducteur est donc oxydé (Red est transformé en Ox).

↪<sub>1</sub> Si on écrit  $\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$ , qui est l'oxydant ? le réducteur ? Quel est le couple qui intervient ? Écrite dans ce sens, s'agit-il d'une oxydation ou d'une réduction ?

## I.2 Le nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation d'un élément permet de connaître l'état d'oxydation de cet élément dans une espèce chimique. On parle par exemple du nombre d'oxydation de l'élément Cu dans l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ , ou dans  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , etc. Il faut connaître les règles suivantes pour déterminer le n.o. d'un élément :

- ▶ Dans une entité monoatomique, le n.o. est égal à la charge de l'entité.  
Exemple : le n.o. du fer dans  $\text{Fe}^{2+}$  est +II
- ▶ Le n.o. de H est +I, celui de O est -II.  
Il y a des exceptions :
  - dans les espèces chimiques où il y a seulement O ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) ou seulement H ( $\text{H}_2$ ), auquel cas le n.o. est 0 ;
  - dans les espèces chimiques possédant des liaisons O-O comme dans les peroxydes, où l'oxygène n'a pas un n.o. de -II (eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  par ex., où  $\text{n.o.}(\text{O}) = -I$ ).
- ▶ Dans une espèce chimique, la somme des n.o. est égale à la charge de l'espèce chimique.

Dans un couple Ox/Red, l'oxydant est celui qui a le nombre d'oxydation le plus élevé (logique, car "*l'oxydant* est celui qui a le nombre d'*oxydation* le plus grand").

Ainsi lors d'une réaction, si le n.o. d'une espèce chimique diminue, c'est qu'il est réduit (une réduction réduit le n.o.). À l'inverse, si le n.o. d'une espèce augmente, c'est qu'elle est oxydée.

↪<sub>2</sub> Dans chaque espèce chimique, trouver le nombre d'oxydation  
de Fe dans  $\text{Fe}^{3+}$

de Cl dans  $\text{Cl}^-$

de O dans  $\text{O}_2$

de H dans  $\text{H}_2$

de O puis de H dans  $\text{H}_2\text{O}$

$I_2$  et  $IO_3^-$  font partie d'un couple. Qui est l'oxydant et qui est le réducteur ? (il faut calculer les n.o. de l'élément iode I dans chacune des espèces chimiques)

Même question pour le couple  $Cr^{3+}$  et  $Cr_2O_7^{2-}$

Même question pour le couple  $Cu^+$  et  $Cu(OH)_2$

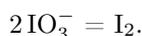
### I.3 Équilibrer une réaction d'oxydoréduction

#### I.3.1 D'abord équilibrer les demi-équations

Il faut connaître la méthode permettant d'équilibrer une demi-équation.

**Exemple :** Prenons le couple  $IO_3^-/I_2$ .

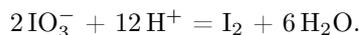
1 – On équilibre l'élément principal (ici l'iode I) :



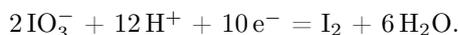
2 – On équilibre l'élément oxygène à l'aide de  $H_2O$  :



3 – On équilibre l'élément hydrogène à l'aide de  $H^+$  :

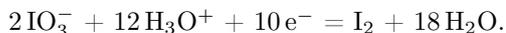


4 – On équilibre les charges à l'aide d'électrons :

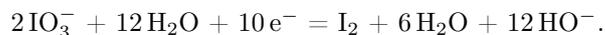


Facultatif :

5.a – Si on est en milieu **acide** (présence de  $H_3O^+$ ), on préfère transformer les ions  $H^+$  en ions  $H_3O^+$ . On le fait en ajoutant de l'eau à gauche et à droite et en utilisant  $H^+ + H_2O = H_3O^+$ . Ici on ajoute 12  $H_2O$  à droite et à gauche (et donc à gauche on a 12  $H_2O + 12H^+$  que l'on transforme en 12  $H_3O^+$ ) :



5.b – Si on est en milieu **basique** (présence de  $HO^-$ ), on fait disparaître les ions  $H^+$  en ajoutant  $HO^-$  à droite et à gauche. Ici en repartant de 4, on ajoute 12  $HO^-$  à droite et à gauche pour "absorber" les 12  $H^+$ , en utilisant  $H^+ + HO^- = H_2O$  :



Puis on simplifie les  $H_2O$  :



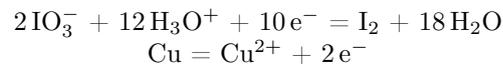
À la fin, il faut bien vérifier que les charges et que chaque élément chimique sont bien équilibrés.

↪<sub>3</sub> Écrire la demi-équation d'oxydoréduction des couples  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ,  $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$ , et  $CrO_4^-/Cr_2O_7^{2-}$ .

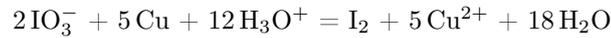
### I.3.2 Puis ajouter les deux demi-équations

Si on veut maintenant l'équation de la réaction entre deux espèces chimiques, l'une étant le réducteur d'un couple, l'autre étant l'oxydant d'un couple différent, il faut écrire les demi-équations de chaque couple et les additionner *en faisant en sorte d'éliminer les électrons*.

**Exemple :** on prend les couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$ . On écrit les deux demi-équations (en milieu acide par exemple) :



Pour éliminer les électrons, on ajoute la première et 5 fois la seconde, et l'équation recherchée est :



↪<sub>4</sub> Écrire l'équation de la réaction entre les couples  $\text{CrO}_4^-/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (en milieu acide).

## I.4 Les couples de l'eau

Les couples impliquant  $\text{H}_2\text{O}$  sont très importants dès que l'on travaille en solution aqueuse.

- ▶  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .
- ▶  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$ , ou de façon équivalente  $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ .

Voir le cours de chimie, chapitre 3 (diagrammes E-pH), pour les équations et le diagramme E-pH correspondant.

## II Piles électrochimiques et formule de Nernst

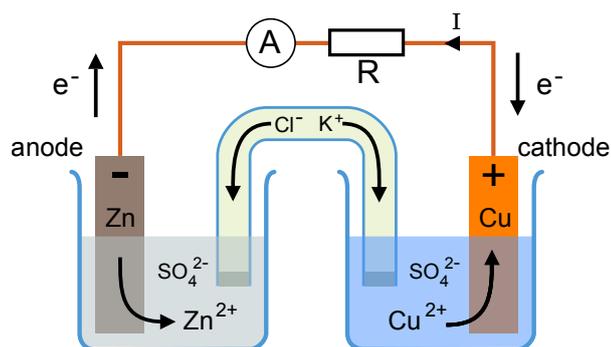
Lorsque l'on met en solution deux couples redox, il y a réaction. L'échange d'électrons se fait alors directement dans la solution : on ne peut pas récupérer de courant.

En revanche, lorsque l'on met en contact deux couples par l'intermédiaire d'un fil et d'un pont salin ou d'une membrane, on force l'échange d'électrons à passer par le fil. On peut alors récupérer le courant : on a fabriqué une pile.

### II.1 Demi-piles et électrodes

Une pile est donc constituée de deux demi-piles, qui chacune contient un couple Ox/Red. Elles sont reliées entre elles par un pont salin, et par un circuit extérieur (qui peut alimenter une résistance, ou simplement être un voltmètre qui fait une mesure).

**Exemple :** Prenons l'exemple de la pile dite pile Daniell. Les couples sont  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  (demi-pile de gauche ci-dessous) et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  (demi-pile de droite).



On constate au bout d'un moment que la plaque de zinc diminue, et qu'il y a un dépôt supplémentaire de cuivre sur la plaque de cuivre.

Les réactions sont donc :

► À gauche :

- zinc consommé, donc  $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ .
- Le zinc est donc oxydé. L'oxydation définit l'anode.
- Cette réaction d'oxydation produit des électrons, qui partent vers le circuit extérieur. C'est donc le pôle - de la pile.

► À droite :

- dépôt de cuivre, donc  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_{(s)}$ .
- Le cuivre est donc réduit. La réduction définit la cathode.
- Cette réduction consomme des électrons, qui proviennent du circuit extérieur. C'est donc le pôle + de la pile.

Et l'équation bilan est :  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + \text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + \text{Cu}_{(s)}$ .

De façon générale, dans une pile :

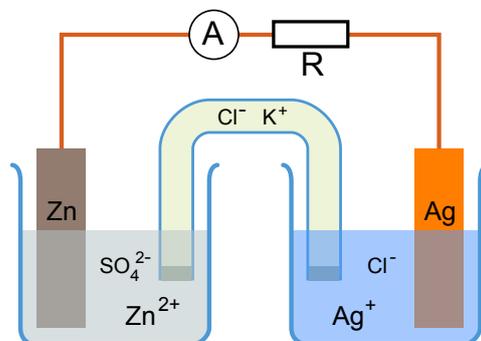
- L'anode est le siège de l'oxydation, c'est le pôle -.
- La cathode est le siège de la réduction, c'est le pôle +.

Le potentiel  $V_+ - V_-$  est positif.

Dans le circuit extérieur, le courant va du + vers le -, et donc les électrons vont du - vers le + (comme avec n'importe quel générateur ou pile).

**Moyen mnémotechnique :** anode et oxydation commencent par une voyelle, cathode et réduction par une consonne. Pour les pôles : -/+ = anode/cathode dans l'ordre alphabétique.

→<sub>5</sub> On considère la pile faite avec les couples  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  à l'anode et  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  à la cathode. Sur le schéma de cette pile, indiquer le sens du courant, des électrons, des ions, donner les équations aux électrodes et l'équation bilan.



## II.2 Potentiel d'électrode ou de couple : formule de Nernst

La force électromotrice (ou f.e.m) d'une pile est définie comme sa tension à vide (c'est-à-dire pour  $i = 0$ ). Elle se mesure avec un voltmètre. On la note  $E = E_+ - E_-$ , où  $E_+$  et  $E_-$  sont les potentiels de chaque demi-pile.

Pour un couple Ox/Red, le potentiel associé est noté  $E(\text{Ox}/\text{Red})$ .

- Il est défini par rapport à une référence : l'électrode standard à hydrogène, qui est une demi-pile impliquant le couple  $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2(\text{g})$  avec tous les constituants dans leurs états standard. Afin de mesurer  $E(\text{Ox}/\text{Red})$  il faut donc fabriquer une demi-pile impliquant le couple Ox/Red, et mesurer son potentiel par rapport à l'électrode standard à hydrogène.
- Un potentiel d'électrode mesuré lorsque les constituants sont dans leur état standard (c'est-à-dire que toutes les activités valent 1) est noté  $E^0$ . Ce sont les  $E^0$  qui sont tabulés.
- En dehors des conditions standards, il existe une formule qui donne  $E$  : la formule de Nernst, qui pour une demi-équation est

$$E = E^0(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0.06}{n} \log \left( \frac{\text{produit des activités côté Ox}}{\text{produit des activités côté Red}} \right).$$

Par exemple si la demi-équation s'écrit  $\alpha \text{Ox} + n e^- + \beta \text{H}^+ = \gamma \text{Red} + \delta \text{H}_2\text{O}$ , on a :

$$E = E^0(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0.06}{n} \log \frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha ([\text{H}^+]/c^0)^\beta}{(a_{\text{Red}})^\gamma}.$$

### Remarques :

- $a_{\text{Ox}}$  et  $a_{\text{Red}}$  sont les activités de l'oxydant et du réducteur.  
Pour l'activité de  $\text{H}^+$ , on a utilisé  $a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+]/c^0$  avec  $c^0 = 1 \text{ mol/L}$ .  
On rappelle aussi que  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  car c'est le solvant.
- Les  $E^0$  tabulés le sont pour un milieu acide, il faut donc toujours écrire la réaction d'oxydoréduction en milieu acide pour écrire la formule de Nernst (donc équilibrée avec des  $\text{H}^+$  ou des  $\text{H}_3\text{O}^+$ , et non pas avec des  $\text{HO}^-$ ).
- Le facteur 0.06 est en fait égal à  $\frac{\ln(10) RT}{F}$  avec  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  la constante des gaz parfaits,  $F = N_A e = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  la constante de Faraday, et  $T$  la température. Ce coefficient vaut 0.06 environ pour  $T = 298 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$ .

Dans une pile, la formule de Nernst permet de calculer le potentiel de chaque électrode, puis d'en déduire le potentiel de la pile.

→<sub>6</sub> On reprend la pile Daniell. On suppose que  $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On donne  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$  et  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$ . Calculer la f.e.m de la pile.

### II.3 Capacité d'une pile

La charge débitée pendant un temps  $t$  par une pile dont chaque demi-équation implique l'échange de  $n$  électrons est donnée par :

$$Q = i \Delta t = n \xi(\Delta t) F \quad (1)$$

avec  $\xi(\Delta t)$  l'avancement de la réaction au temps  $\Delta t$  et  $F = N_A e = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  la constante de Faraday (qui représente, vue sa définition, la charge électrique d'une mole d'électrons).

En effet si on regarde l'équation  $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$ , on voit que quand l'avancement est de  $\xi$ , on a produit  $n \times \xi$  moles d'électrons. Ceci correspond donc à la production d'une charge  $Q = F \times (n \times \xi)$ .

→ On considère la pile de Daniell avec les concentrations précédentes en ions cuivre et zinc. On précise en plus que les deux compartiments ont un même volume  $V = 100 \text{ mL}$  de solution, et que le cuivre en solution est le réactif limitant. Calculer la charge maximale que peut débiter la pile.

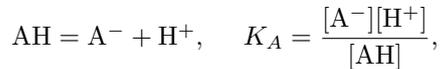
### III Prévoir le sens des réaction d'oxydoréduction

**Remarque :** Cette partie fait le parallèle entre réactions d'oxydoréduction et réactions acidobasiques. Elle permet donc de réviser les deux. C'est une partie importante.

#### III.1 Diagramme de prédominance en fonction du potentiel de la solution

##### Introduction et comparaison avec les couples acide/base

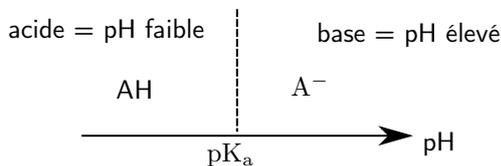
Pour un couple acide-base AH/A<sup>-</sup>, la constante d'acidité K<sub>A</sub> est associée à la réaction



d'où on déduit la formule (en prenant le log et en utilisant les définitions pH = -log[H<sup>+</sup>] et pK<sub>a</sub> = -log K<sub>A</sub>) :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]},$$

qui donne lieu au diagramme de prédominance suivant :

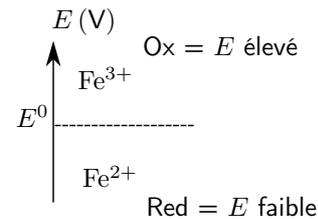


On peut alors dire, en fonction du pH de la solution, quelle est l'espèce majoritaire (l'acide si pH < pK<sub>a</sub>, la base sinon).

Pour un couple Ox/Red simple comme par exemple Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, on a la formule de Nernst :

$$E = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]},$$

qui donne lieu au diagramme de prédominance suivant :



On peut alors dire, en fonction du potentiel E de la solution, quelle est l'espèce majoritaire (le réducteur si E < E<sup>0</sup>, l'oxydant si E > E<sup>0</sup>).

##### Généralisation

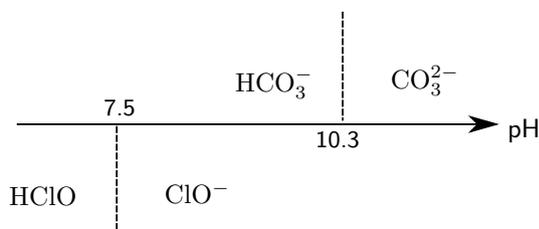
Dans le cas où un élément apparaît dans plusieurs couples, on peut donc tracer un diagramme de prédominance où on va des réducteurs vers les oxydants en augmentant E.

Attention, un tel diagramme où les frontières sont en E = E<sup>0</sup> n'est valable que si E ne dépend pas du pH. S'il y a une telle dépendance en le pH, il faudra utiliser un diagramme de prédominance plus compliqué : le diagramme potentiel-pH que l'on va revoir dans le chapitre 3.

#### III.2 Sens de la réaction entre deux couples, règle du gamma

##### Introduction et comparaison avec les couples acide/base

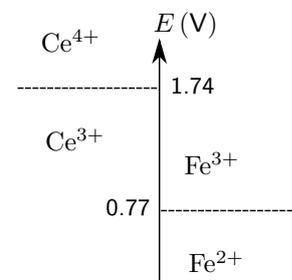
Prenons deux couples acido-basiques. Par exemple HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (pK<sub>a</sub> = 10.3) et HClO/ClO<sup>-</sup> (pK<sub>a</sub> = 7.5). On superpose leurs diagrammes de prédominance :



Pour que deux espèces puissent coexister en solution, il faut que leurs zones de prédominance aient une partie en commun. Si ce n'est pas le cas, il n'y a aucun pH qui permet d'avoir les deux.

Ici une solution contenant ClO<sup>-</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> restera stable. En revanche si l'on met CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en présence de HClO, il y aura réaction.

Prenons deux couples Ox/Red, par exemple Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> et Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>. On superpose leurs diagrammes de prédominance :



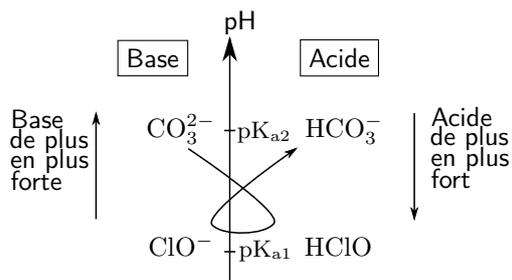
Pour que deux espèces puissent coexister en solution, il faut que leurs zones de prédominance aient une partie en commun. Si ce n'est pas le cas, il n'y a aucun potentiel qui permet d'avoir les deux.

Ici une solution contenant Ce<sup>3+</sup> et Fe<sup>3+</sup> sera stable. En revanche si l'on met Ce<sup>4+</sup> en présence de Fe<sup>2+</sup>, il y aura réaction.

## Échelle des couples

Pour généraliser le point précédent, on place les couples sur un même axe :

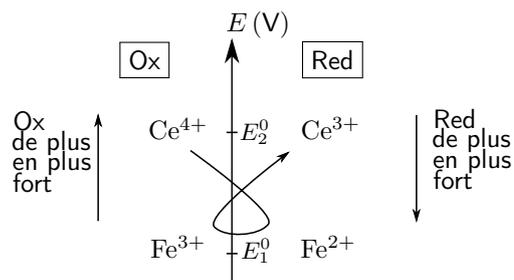
Cas des réactions acide-base :



Les couples de l'eau limitent le haut et le bas de cette échelle :

- $\text{HO}^- - \text{H}_2\text{O}$  en haut ( $\text{pK}_a = 14$ )
- $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{O}^+$  en bas ( $\text{pK}_a = 0$ )

Cas des réactions d'oxydoréduction :



**Méthode pour savoir quelles sont les réactions qui ont lieu :**

1. Dans l'échelle des couples, on entoure les espèces chimiques présentes au départ.
2. On regarde celles qui sont telles que dessiner un  $\gamma$  dans le bon sens est possible : toutes ces réactions auront lieu.
3. La réaction prédominante est celle pour laquelle les couples sont le plus éloignés l'un de l'autre (le  $\gamma$  le plus allongé).

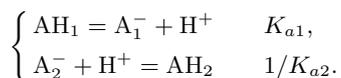
↪<sub>8</sub> On trempe une lame de cuivre solide dans une solution d'acide nitrique ( $\text{NO}_3^- + \text{H}^+$ ). On donne  $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})) = 0.00 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})) = 0.96 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})) = 0.34 \text{ V}$ . Quelle est la réaction qui a lieu ?

### III.3 Calcul de la constante de réaction en fonction des potentiels

Dans le cas des réactions acide-base, la constante d'une réaction entre deux couples est liée à la différence des  $\text{pK}_a$  des couples. En effet, si l'on considère la réaction



elle est la somme des réactions suivantes :



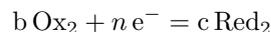
Sa constante d'équilibre est donc :

$$K^0 = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1}}.$$

Dans le cas des réactions d'oxydoréduction, il existe un lien similaire entre la constante d'équilibre de la réaction entre deux couples et les  $E^0$  des couples. En effet, si l'on considère la réaction



obtenue en sommant les deux demi-équations



(avec le même  $n$ ), alors la constante d'équilibre de cette réaction est

$$K^0 = 10^{n \times (E_2^0 - E_1^0) / 0.06}.$$

## IV Application aux dosages

Relire éventuellement la partie I du document de rappel sur les méthodes expérimentale de suivi d'une réaction, afin de revoir la définition de l'équivalence.

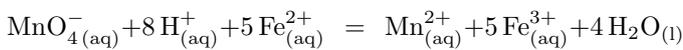
### IV.1 Premier exemple : une réaction d'oxydoréduction

Prenons l'exemple du titrage d'une solution de sel de Mohr ( $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ ,  $\text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$ , concentration  $c_0$  inconnue, volume prélevé  $V_0$  connu) par une solution de permanganate de potassium ( $\text{K}_{(\text{aq})}^+$ ,  $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-$ , concentration  $c_b = 0.10 \text{ mol/L}$ , dans la burette).

Les couples Ox/Red en présence sont :

- $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^- / \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$  ( $E_1^0 = 1.51 \text{ V}$ ),
- $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  ( $E_2^0 = 0.77 \text{ V}$ ).

La réaction de titrage est



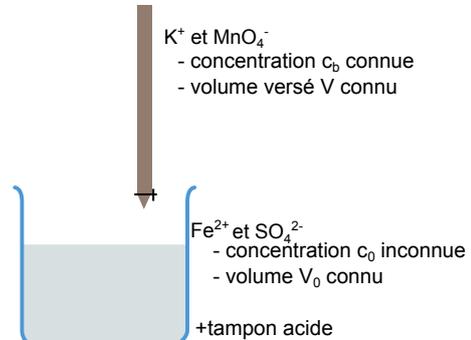
On admet ici qu'elle est totale et unique.

À l'équivalence,  $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-$  et  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  sont introduits en proportions stoechiométriques :

$$\frac{n_{\text{Fe}^{2+} \text{ ini}}}{5} = n_{\text{MnO}_4^- \text{ versé}}, \quad \text{soit} \quad \frac{c_0 V_0}{5} = c_b V_{\text{éq.}}$$

⇒ Ainsi, une mesure de  $V_{\text{éq}}$  permet de remonter à la concentration  $c_0$  inconnue.

↪<sub>9</sub> D'où provient le facteur 5 en dessous de  $n_{\text{Fe}^{2+} \text{ ini}}$  ?



### IV.2 Second exemple simple dans le cas d'un couple acide-base

Nous étudions ensuite un titrage acide-base.

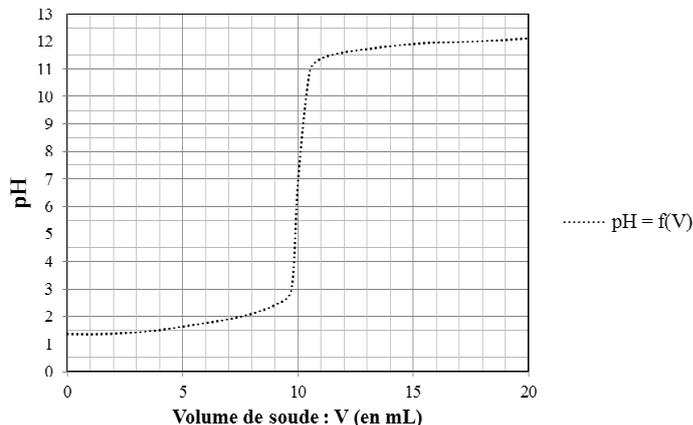
On réalise ici le titrage d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution de soude.

Protocole : Un volume  $V_0 = 20 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ ,  $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ ) de concentration molaire  $C_1$  est titré par une solution de soude ( $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$ ,  $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$ ) de concentration  $C = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ . Le titrage est suivi par pH-métrie. La courbe est donnée ci-dessous.  $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$  et  $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$  sont évidemment des espèces spectatrices.

↪<sub>10</sub>

- Écrire l'équation de réaction mise en jeu lors de ce titrage et calculer la constante d'équilibre associée.
- À l'aide d'une construction graphique, déterminer le volume équivalent  $V_{\text{éq.}}$ .
- Déterminer la relation entre  $C$ ,  $V_0$ ,  $C_1$  et  $V_{\text{éq.}}$ . En déduire la valeur de la concentration molaire  $C_1$  de la solution d'acide chlorhydrique.

Evolution du pH lors du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique ( $C_1$ ) par de la soude ( $C$ )



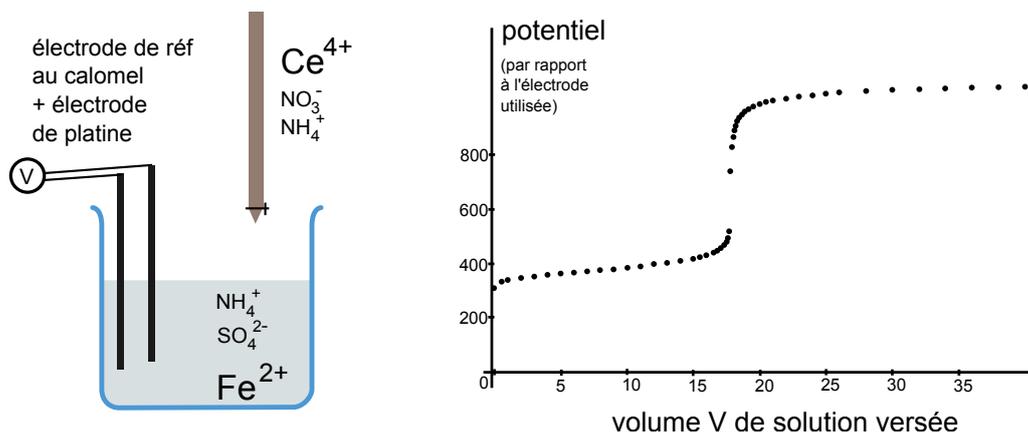
### IV.3 Troisième exemple : cas d'une réaction d'oxydoréduction

Les réactions d'oxydoréduction sont parfois utilisées pour réaliser le titrage d'une solution. Ces titrages peuvent être suivis par potentiométrie, car le potentiel de la solution (donné par la formule de Nernst) varie au cours du titrage. On peut alors repérer l'équivalence.

Prenons l'exemple d'une solution de sulfate de fer  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$ , de concentration  $c_0$  inconnue.

On utilise pour la titrer une solution contenant des ions cérium  $\text{Ce}_{(\text{aq})}^{4+}$ , de concentration connue  $c_B = 0.10 \text{ mol/L}$ . On prélève précisément un volume  $V_0 = 50 \text{ mL}$  de la solution de sulfate de fer que l'on place dans un bécher. La burette contient la solution avec les ions cérium.

On mesure la différence de potentiel entre une électrode de platine et une électrode de référence au calomel, ce qui permet d'obtenir la différence de potentiel  $E_{\text{solution}} - E_{\text{réf calomel}}$  à tout instant,  $E_{\text{réf calomel}}$  restant constant. On ajoute 100 mL d'eau distillée pour que l'électrode trempe dans la solution.



~11

- Écrire la réaction du titrage.

En utilisant les valeurs des potentiels donnés en III.2, donner la valeur de la constante de réaction. Est-elle totale ?

- Déterminer la relation entre  $c_0$ ,  $V_0$ ,  $c_B$  et  $V_{\text{éq}}$ , puis en déduire  $c_0$ .
- Est-ce que les 100 mL d'eau ajoutés au début jouent un rôle dans les calculs ?
- Compléter le tableau d'avancement ci-dessous.  $V$  est le volume de solution versé depuis la burette.

	$\text{Ce}_{(\text{aq})}^{4+} +$	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} =$	$\text{Ce}_{(\text{aq})}^{3+} +$	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$
$V = 0$	0	$c_0 V_0$	0	0
$V < V_{\text{éq}}$		$c_0 V_0 - c_B V$	$c_B V$	
$V = V_{\text{éq}}$			$c_B V_{\text{éq}}$	
$V > V_{\text{éq}}$			$c_B V_{\text{éq}}$	

**Remarque :** Le potentiel de la solution est unique, il est donc donné par l'une et l'autre des relations de Nernst pour les couples  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :

$$E_{\text{solution}} = E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + 0.06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Avant l'équivalence, on a présence de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  en proportions non négligeables, et la formule de Nernst pour ce couple montre que le potentiel de la solution est situé vers  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ .

Une fois l'équivalence passée, il n'y a plus significativement d'ions fer II, mais présence en proportions non négligeables de  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$ . La formule de Nernst pour ce couple montre alors que le potentiel est situé vers  $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.74 \text{ V}$ .

C'est ce qui explique le saut de potentiel à l'équivalence.