LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

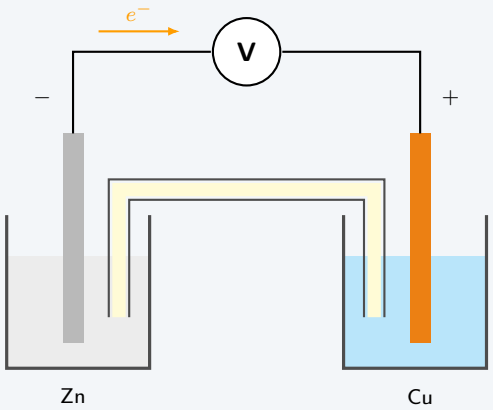
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

SA5

CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

Réactions d'oxydoréduction

Nombre d'oxydation — Couples redox — Piles électrochimiques — Formule de Nernst — Constante d'équilibre — Dismutation — Titrages redox



> *Toute science physique est nécessairement formée de trois choses : la série des faits qui constituent la science, les idées qui les rappellent, les mots qui les expriment.*
>
> — Antoine Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, discours préliminaire (1789)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Pile et formule de Nernst »

SA5 — Oxydoréduction

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Déterminer un nombre d'oxydation ; identifier oxydant, réducteur, couple redox ; connaître les oxydants et réducteurs usuels.
- Écrire et équilibrer une demi-équation électronique et une équation de réaction en milieu acide ou basique.
- Décrire une pile : anode, cathode, polarité, rôle du pont salin, force électromotrice, capacité.
- Utiliser la formule de Nernst pour calculer un potentiel d'électrode et la f.é.m. d'une pile.
- Calculer une constante d'équilibre à partir des potentiels standard ; prévoir une réaction, une dismutation ou une médiamutation.
- Tracer des diagrammes de prédominance ou d'existence en fonction du potentiel ; exploiter un titrage potentiométrique.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Pile et formule de Nernst » permet de construire une pile à partir de deux couples, de faire varier les concentrations et de suivre la f.é.m. prévue par la formule de Nernst au cours du fonctionnement, jusqu'à l'usure de la pile.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Oxydants, réducteurs et nombre d'oxydation . . . 3
I.1 Couple oxydant/réducteur . . . 3
I.2 Nombre d'oxydation . . . 3
I.3 Équilibrer une équation . . . 4
I.4 Oxydants et réducteurs usuels ; couples de l'eau . . . 4
II Piles électrochimiques . . . 5
II.1 La pile Daniell . . . 5
II.2 Potentiel d'électrode . . . 6
II.3 Formule de Nernst . . . 6
III Prévision des réactions d'oxydoréduction . . . 7
III.1 Constante d'équilibre . . . 7
III.2 Échelle des potentiels standard et règle du gamma . . . 8
III.3 Diagrammes de prédominance et d'existence . . . 9
III.4 Dismutation et médiamutation . . . 9
IV Influence du pH, de la complexation et de la précipitation . . . 10
V Titrages d'oxydoréduction . . . 10
V.1 Titrage potentiométrique . . . 10
V.2 Iodométrie . . . 11
VI Ouverture : diagrammes potentiel-pH . . . 11
VII Synthèse . . . 12
VIII Exercices d'approfondissement . . . 12
IX Classiques des concours . . . 13

I Oxydants, réducteurs et nombre d'oxydation

I.1 Couple oxydant/réducteur

Définition — Oxydant, réducteur, couple R

Un **oxydant** est une espèce capable de **capter** des électrons ; un **réducteur** est capable d'en **céder**. L'oxydant et le réducteur conjugués forment un couple Ox/Red, défini par la **demi-équation électronique** formelle

$$\alpha\,\mathrm{Ox} + n\,e^- = \beta\,\mathrm{Red}$$

Une **oxydation** est une perte d'électrons, une **réduction** un gain d'électrons. Une **réaction d'oxydoréduction** est un transfert d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant d'un autre couple : les électrons n'existent pas libres en solution.

I.2 Nombre d'oxydation

Définition — Nombre d'oxydation R

Le **nombre d'oxydation** (n.o.) d'un élément dans une entité est la charge qu'il porterait si les électrons de chaque liaison étaient attribués à l'atome le plus électronégatif (et partagés équitablement entre deux atomes identiques). Il s'écrit en chiffres romains.

Règles pratiques R

- Dans un corps simple, n.o. $= 0$; dans un ion monoatomique, n.o. $=$ charge de l'ion.
- La somme des n.o. des atomes d'une entité est égale à sa charge globale.
- Usuellement, n.o.(O) $= -\mathrm{II}$ (sauf dans les peroxydes comme H_2O_2 : $-\mathrm{I}$) et n.o.(H) $= +\mathrm{I}$ (sauf dans les hydrures métalliques comme NaH : $-\mathrm{I}$).
- Lors d'une réduction, le n.o. de l'élément concerné **diminue** ; lors d'une oxydation, il **augmente**. La variation du n.o. est égale au nombre d'électrons échangés par atome.
- Dans une réaction redox, la somme des variations des n.o., pondérées par les nombres stœchiométriques, est nulle.

n.o. extrêmes R

Pour un élément des blocs s et p, le n.o. maximal correspond à la perte de tous les électrons de valence, le n.o. minimal au gain d'électrons jusqu'à la configuration du gaz noble suivant. Le chlore ($3s^2 3p^5$) varie de $-\mathrm{I}$ (Cl^-) à $+\mathrm{VII}$ (ClO_4^-) ; l'azote de $-\mathrm{III}$ (NH_3) à $+\mathrm{V}$ (NO_3^-) ; le soufre de $-\mathrm{II}$ (H_2S) à $+\mathrm{VI}$ (SO_4^{2-}) ; le carbone de $-\mathrm{IV}$ (CH_4) à $+\mathrm{IV}$ (CO_2).

Remarque

Un décompte global peut donner un n.o. moyen fractionnaire : dans l'ion tétrathionate $S_4O_6^{2-}$, il vaut $+2{,}5$ (deux atomes de soufre au n.o. 0 et deux au n.o. $+\mathrm{V}$). Une réaction sans variation de n.o. n'est pas une réaction redox : $Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2\,CrO_4^{2-} + 2\,H^+$ est une réaction acide-base (chrome au n.o. $+\mathrm{VI}$ des deux côtés).

I.3 Équilibrer une équation

☞ Méthode — Équilibrer une demi-équation M

1. Équilibrer l'élément qui change de n.o. ;
2. équilibrer l'oxygène avec H_2O ;
3. équilibrer l'hydrogène avec H^+ ;
4. équilibrer les charges avec des électrons (leur nombre est égal à la variation globale du n.o.).

En **milieu basique**, on ajoute ensuite de chaque côté autant d'ions HO^- qu'il y a d'ions H^+, puis on simplifie l'eau. Pour l'équation de réaction, on combine les deux demi-équations de façon à éliminer les électrons.

Exemple. $MnO_4{}^- + 8\,H^+ + 5\,e^- = Mn^{2+} + 4\,H_2O$ et $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ donnent

$$MnO_4{}^- + 5\,Fe^{2+} + 8\,H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O.$$

I.4 Oxydants et réducteurs usuels ; couples de l'eau

Nom	Formule	Couple	n.o. de l'élément
Ion permanganate (violet)	$MnO_4{}^-$	MnO_4-/Mn^{2+}	Mn : $+\mathrm{VII} \to +\mathrm{II}$
Ion dichromate (orange)	$Cr_2O_7{}^{2-}$	$Cr_2O_7{}^{2-}/Cr^{3+}$	Cr : $+\mathrm{VI} \to +\mathrm{III}$
Ion hypochlorite	ClO^-	$ClO-/Cl^-$	Cl : $+\mathrm{I} \to -\mathrm{I}$
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	H_2O_2/H_2O et O_2/H_2O_2	O : $-\mathrm{I}$
Ion thiosulfate	$S_2O_3{}^{2-}$	$S_4O_6{}^{2-}/S_2O_3{}^{2-}$	S : $+2{,}5 \to +\mathrm{II}$
Diiode	I_2	I_2/I^-	I : $0 \to -\mathrm{I}$

Couples de l'eau R

- $O_2(g)/H_2O$: $O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- = 2\,H_2O$ (milieu basique : $O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- = 4\,HO^-$) ; c'est l'oxygène qui change de n.o. ($0 \to -\mathrm{II}$) : l'eau est **réductrice**.
- $H_2O/H_2(g)$, équivalent à H^+/H_2 : $2\,H^+ + 2\,e^- = H_2$; c'est l'hydrogène qui change de n.o. ($+\mathrm{I} \to 0$) : l'eau est **oxydante**.

L'eau est un **ampholyte** redox. Les métaux sont toujours des réducteurs ; le dioxygène dissous est un oxydant puissant, responsable de la corrosion.

Définition — Dismutation et médiamutation R

Une espèce qui est l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre peut réagir sur elle-même : c'est une **dismutation** (elle est à la fois oxydée et réduite). La réaction inverse, qui forme l'espèce intermédiaire à partir de l'oxydant et du réducteur extrêmes, est une **médiamutation**. Exemple : $Cl_2 + 2\,HO^- \longrightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$ (dismutation du dichlore en milieu basique : préparation de l'eau de Javel).

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 Nombres d'oxydation du manganèse ✦✧✧✧✧

Q-1) Déterminer le n.o. du manganèse dans Mn, Mn^{2+}, $Mn(OH)_2$, MnO_2, MnO_4^{2-}, MnO_4^-.

Q-2) $Mn(OH)_2/Mn^{2+}$ est-il un couple redox ? Quelle espèce est un ampholyte redox ?

EXERCICE 2 Équilibrer en milieu acide et en milieu basique ✦✦✧✧✧

Q-1) Écrire la demi-équation du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et la réaction des ions dichromate sur les ions Fe^{2+} en milieu acide.

Q-2) On titre $20{,}0\,\text{mL}$ d'une solution de sel de Mohr par $12{,}5\,\text{mL}$ de dichromate à $0{,}0200\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer $[Fe^{2+}]$.

Q-3) Équilibrer en milieu basique l'oxydation des ions iodure en ions iodate IO_3^- par les ions permanganate, réduits en ions manganate MnO_4^{2-}.

II Piles électrochimiques

II.1 La pile Daniell

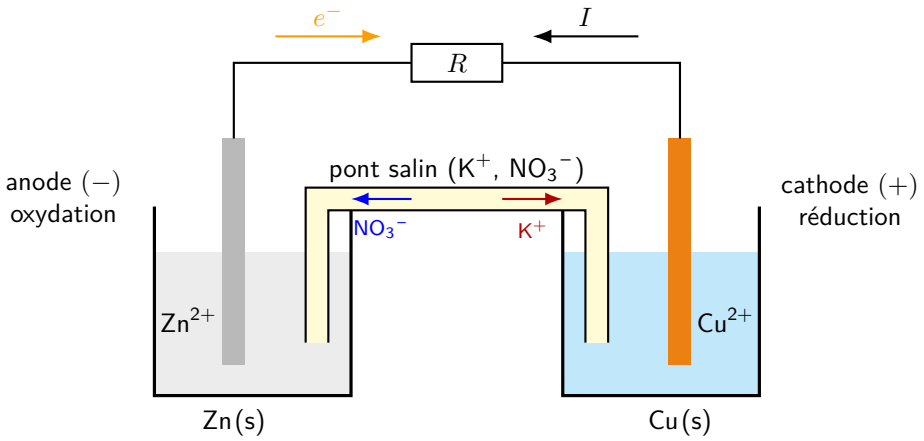


Fig. 1 : Pile Daniell $(-)\,Zn\,|\,Zn^{2+}\,||\,Cu^{2+}\,|\,Cu\,(+)$. Les électrons circulent dans le circuit extérieur de l'anode vers la cathode ; dans le pont salin, les anions migrent vers l'anode et les cations vers la cathode, ce qui maintient l'électroneutralité des solutions.

Définition — Vocabulaire R

- Une **pile** est formée de deux **demi-piles** (électrode + électrolyte) reliées par une jonction électrolytique (pont salin, paroi poreuse).
- L'**anode** est l'électrode où se produit l'**oxydation** ; la **cathode** celle où se produit la **réduction**. Dans une pile, l'anode est le pôle − et $V_{\text{cathode}} > V_{\text{anode}}$.
- La **force électromotrice** est la tension à vide (courant nul) : $e = V_+ - V_-$.
- Notation conventionnelle : $(-)\,Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(aq)\,||\,Cu^{2+}(aq)\,|\,Cu(s)\,(+)$.

Fonctionnement et capacité R

Lorsque la pile débite, la réaction $\mathrm{Zn} + \mathrm{Cu}^{2+} \longrightarrow \mathrm{Zn}^{2+} + \mathrm{Cu}$ se produit spontanément : la lame de zinc se ronge, du cuivre se dépose. La pile est **usée** lorsque cette réaction atteint l'équilibre ($e = 0$) ou qu'un réactif est épuisé. La charge débitée, ou **capacité**, vaut

$$Q = n\,\xi\,\mathcal{F} \qquad \mathcal{F} = N_A e = 96\,500\,\mathrm{C\cdot mol^{-1}}$$

où n est le nombre d'électrons échangés par la réaction. On l'exprime souvent en ampère-heure : $1\,\mathrm{A\cdot h} = 3600\,\mathrm{C}$.

II.2 Potentiel d'électrode

Définition — Électrode standard à hydrogène R

On ne mesure que des différences de potentiel. La référence est l'**électrode standard à hydrogène** (ESH) : lame de platine plongeant dans une solution idéale de pH 0 ($a(\mathrm{H_3O^+}) = 1$) où barbote du dihydrogène sous $P^\circ = 1\,\mathrm{bar}$. Par convention, $E^\circ(\mathrm{H^+/H_2}) = 0$ à toute température. Le **potentiel d'électrode** E d'un couple est la f.é.m. de la pile ESH $\|$ demi−pile.

Remarque

Électrodes usuelles. On distingue les électrodes de première espèce (métal plongeant dans une solution de ses ions, $\mathrm{Cu|Cu^{2+}}$), de deuxième espèce (métal au contact d'un de ses sels peu solubles, $\mathrm{Ag|AgCl|Cl^-}$) et de troisième espèce (métal inerte, souvent le platine, plongeant dans une solution contenant l'oxydant et le réducteur d'un couple, $\mathrm{Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+}}$). L'ESH n'est pas réalisable en pratique ; on utilise des **électrodes de référence** de potentiel fixé : électrode au calomel saturée ($\mathrm{Hg|Hg_2Cl_2|KCl}$ saturé, $E_{\mathrm{ECS}} = 0{,}244\,\mathrm{V}$) ou électrode $\mathrm{Ag|AgCl|KCl}$ ($\approx 0{,}20\,\mathrm{V}$). Le voltmètre mesure $U = E - E_{\text{réf}}$.

II.3 Formule de Nernst

Formule de Nernst (admise) R

Pour le couple d'équation $\alpha\,\mathrm{Ox} + n\,e^- = \beta\,\mathrm{Red}$, à l'équilibre et à la température T :

$$E = E^\circ(\mathrm{Ox/Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\ln\frac{a_{\mathrm{Ox}}^{\alpha}}{a_{\mathrm{Red}}^{\beta}} \qquad \text{soit à } 25\,^\circ\mathrm{C} \qquad E = E^\circ + \frac{0{,}06}{n}\log\frac{a_{\mathrm{Ox}}^{\alpha}}{a_{\mathrm{Red}}^{\beta}}$$

E° est le **potentiel standard** du couple ; $\frac{RT}{\mathcal{F}}\ln 10 = 0{,}059\,\mathrm{V}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$. Les espèces $\mathrm{H^+}$ (et $\mathrm{HO^-}$) de la demi-équation figurent dans le quotient. La formule n'est valable qu'en l'absence de courant (pile ne débitant pas).

Exemples.

- $\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$: $E = 0{,}77 + 0{,}06\log\frac{[\mathrm{Fe^{3+}}]}{[\mathrm{Fe^{2+}}]}$;
- $\mathrm{Cu^{2+}/Cu}$ (métal pur, $a = 1$) : $E = 0{,}34 + 0{,}03\log\frac{[\mathrm{Cu^{2+}}]}{c^\circ}$;
- $\mathrm{MnO_4^-/Mn^{2+}}$: $E = 1{,}51 + \frac{0{,}06}{5}\log\frac{[\mathrm{MnO_4^-}][\mathrm{H^+}]^8}{[\mathrm{Mn^{2+}}]c^{\circ 8}}$ (dépend du pH) ;
- $\mathrm{O_2/H_2O}$: $E = 1{,}23 + \frac{0{,}06}{4}\log\left(\frac{P_{\mathrm{O_2}}}{P^\circ}\frac{[\mathrm{H^+}]^4}{c^{\circ 4}}\right) = 1{,}23 - 0{,}06\,\mathrm{pH}$ si $P_{\mathrm{O_2}} = P^\circ$;

▶ Cl_2/Cl^- : $E = 1{,}36 + 0{,}03 \log \frac{P_{Cl_2}\, c^{\circ 2}}{P^\circ [Cl^-]^2}$.

f.é.m. d'une pile R

$$e = E_+ - E_- = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

Pour la pile Daniell dans les conditions standard : $e^\circ = 0{,}34 - (-0{,}76) = 1{,}10\,\text{V}$.

Ordres de grandeur

Les potentiels standard s'étalent d'environ -3 V (Li^+/Li : $-3{,}04$ V) à $+3$ V (F_2/F^- : 2,87 V). Quelques valeurs : Zn^{2+}/Zn $-0{,}76$; Fe^{2+}/Fe $-0{,}44$; Pb^{2+}/Pb $-0{,}13$; H^+/H_2 0 ; Cu^{2+}/Cu 0,34 ; I_2/I^- 0,62 ; Fe^{3+}/Fe^{2+} 0,77 ; Ag^+/Ag 0,80 ; O_2/H_2O 1,23 ; Cl_2/Cl^- 1,36 ; MnO_4-/Mn^{2+} 1,51 (en V).

☞ Exercices d'application

EXERCICE 3 **Potentiels d'électrodes** ✦✧✧✧✧

Calculer, par rapport à l'ESH, le potentiel :

Q-1) d'un fil d'argent dans une solution de nitrate d'argent à $0{,}050\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

Q-2) d'une lame de fer dans une solution de sulfate de fer(II) à $0{,}020\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0{,}44\,\text{V}$) ;

Q-3) d'un fil de platine dans une solution contenant Fe^{2+} à $0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et Fe^{3+} à $0{,}020\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

Q-4) d'une électrode de platine dans l'acide chlorhydrique à $0{,}050\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ où barbote du dichlore sous $0{,}50\,\text{bar}$.

Q-5) Quelle tension lirait-on entre l'électrode du

Q-1) et une électrode au calomel saturée ?

EXERCICE 4 **Pile argent-zinc** ✦✦✧✧✧

On réalise la pile $Zn|Zn^{2+}$ ($0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 100 mL) ‖ Ag^+ ($0{,}010\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 100 mL)$|Ag$. $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0{,}80\,\text{V}$, $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76\,\text{V}$.

Q-1) Calculer les potentiels des électrodes, la f.é.m. ; préciser la polarité et la réaction de fonctionnement.

Q-2) Quelle charge la pile a-t-elle débitée quand elle est usée ?

III Prévision des réactions d'oxydoréduction

III.1 Constante d'équilibre

Constante d'équilibre à partir des potentiels standard R D

Pour la réaction entre Ox_1 et Red_2 échangeant n électrons (après combinaison des demi-équations), à 25 °C :

$$\log K^\circ = \frac{n\,(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0{,}06}$$

Si les demi-équations font intervenir n_1 et n_2 électrons, n est le plus petit multiple commun de n_1 et n_2 (souvent $n = n_1 n_2$).

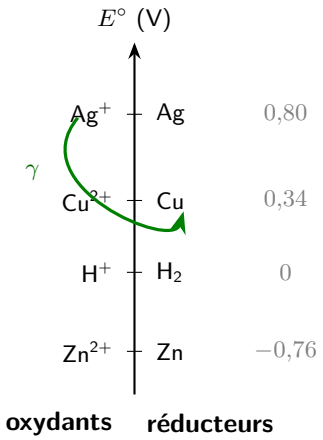
Démonstration sur $Cu + 2\,Ag^+ = Cu^{2+} + 2\,Ag$. À l'équilibre, la solution a un potentiel unique : $E^\circ_{Ag} +$

$0{,}06\log[\mathrm{Ag^+}] = E^\circ_{\mathrm{Cu}} + 0{,}03\log[\mathrm{Cu^{2+}}]$, soit $0{,}03\log\frac{[\mathrm{Cu^{2+}}]}{[\mathrm{Ag^+}]^2} = E^\circ_{\mathrm{Ag}} - E^\circ_{\mathrm{Cu}}$, d'où $\log K^\circ = \frac{2(0{,}80-0{,}34)}{0{,}06} = 15{,}3$: réaction totale.

Remarque

Lorsque la pile débite, $e = E_1 - E_2 = (E_1^\circ - E_2^\circ) - \frac{0{,}06}{n}\log Q_r$ décroît à mesure que Q_r augmente ; elle s'annule lorsque $Q_r = K^\circ$: une pile usée est une pile à l'équilibre chimique.

III.2 Échelle des potentiels standard et règle du gamma



Règle du gamma M

Sur une échelle verticale des E° (oxydants à gauche, réducteurs à droite), un oxydant réagit spontanément avec un réducteur situé **en dessous** de lui : la réaction $\mathrm{Ox_1} + \mathrm{Red_2}$ est favorisée si $E_1^\circ > E_2^\circ$. Elle est quantitative ($K^\circ > 10^4$) si $E_1^\circ - E_2^\circ \gtrsim \frac{0{,}24}{n}$ V. La réaction prépondérante est celle de l'oxydant le plus fort sur le réducteur le plus fort.

Expérience. Une lame de cuivre plongée dans une solution de nitrate d'argent se recouvre d'argent et la solution bleuit : $2\,\mathrm{Ag^+} + \mathrm{Cu} \longrightarrow 2\,\mathrm{Ag} + \mathrm{Cu^{2+}}$.

✗ Attention, erreurs fréquentes

Une réaction thermodynamiquement favorisée peut être très lente (blocage cinétique) : l'aluminium, protégé par une couche d'alumine, ne réduit pas l'eau ; les solutions de permanganate se conservent alors que $\mathrm{MnO_4^-}$ devrait oxyder l'eau.

III.3 Diagrammes de prédominance et d'existence

Prédominance et existence R

Pour un couple de deux espèces dissoutes, $E = E^\circ + \frac{0{,}06}{n}\log\frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]}$: l'**oxydant prédomine aux potentiels élevés** ($E > E^\circ$), le réducteur aux potentiels bas. Pour un couple ion/métal, on trace un **diagramme d'existence** du métal, dont la frontière dépend de la concentration de tracé c_T ; le métal existe en dessous de la frontière.

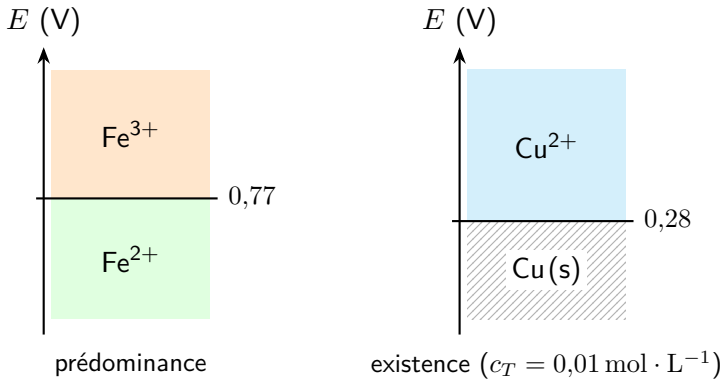


Fig. 2 : Diagramme de prédominance du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} et diagramme d'existence du cuivre : la frontière vaut $0{,}34 + 0{,}03\log 0{,}01 = 0{,}28\,\mathrm{V}$.

☞ Méthode — Prévoir une réaction avec les diagrammes M

On superpose sur un même axe les diagrammes des différents couples. Des espèces ayant des **domaines disjoints** sont incompatibles et réagissent ; des espèces ayant un domaine commun peuvent coexister.

III.4 Dismutation et médiamutation

Condition de dismutation R

Une espèce de n.o. intermédiaire X, oxydant du couple 2 (X/Red_2) et réducteur du couple 1 (Ox_1/X), se dismute si $E^\circ_2 > E^\circ_1$: ses domaines dans les deux couples sont disjoints.

Exemples. $E^\circ(Cu^+/Cu) = 0{,}52\,\mathrm{V} > E^\circ(Cu^{2+}/Cu^+) = 0{,}16\,\mathrm{V}$: Cu^+ est instable en solution aqueuse, $2\,Cu^+ \longrightarrow Cu^{2+} + Cu$, $\log K^\circ = \frac{0{,}52-0{,}16}{0{,}06} = 6$. Au contraire, $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0{,}44 < E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77$: Fe^{2+} est stable, et $Fe + 2\,Fe^{3+} \longrightarrow 3\,Fe^{2+}$ est une médiamutation favorisée. La dismutation de l'eau oxygénée, $2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + O_2$, est favorisée mais très lente.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 5 **Le dichlore et l'eau de Javel** ✦✦✧✧✧

$E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1{,}36\,\mathrm{V}$; $E^\circ(HClO/Cl_2) = 1{,}63\,\mathrm{V}$; $pK_a(HClO/ClO^-) = 7{,}5$.

Q-1) Le dichlore se dismute-t-il en milieu acide ? Écrire la réaction de médiamutation entre HClO et Cl^- et calculer sa constante.

Q-2) Expliquer pourquoi il ne faut jamais mélanger l'eau de Javel (ClO^-, Cl^-) avec un détartrant acide.

EXERCICE 6 **Oxydation des ions fer(II) par le permanganate** ✦✦✧✧✧

Q-1) Calculer la constante de $MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8\,H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$ (E° : 1,51 et 0,77 V).

Q-2) Calculer le potentiel apparent du couple MnO_4^-/Mn^{2+} à $\mathrm{pH} = 5$. Commenter.

IV Influence du pH, de la complexation et de la précipitation

Potentiel standard apparent R

- **pH.** Si H^+ figure dans la demi-équation, $E = E^{\circ\prime}(\mathrm{pH}) + \frac{0{,}06}{n}\log\frac{a_{\mathrm{Ox}}^{\alpha}}{a_{\mathrm{Red}}^{\beta}}$ avec $E^{\circ\prime} = E^\circ - \frac{0{,}06\,p}{n}\mathrm{pH}$ (p protons du côté de l'oxydant) : le pouvoir oxydant diminue quand le pH augmente.
- **Précipitation ou complexation de l'oxydant.** Elles stabilisent l'oxydant et **abaissent** le potentiel standard : $E^\circ(\mathrm{AgCl/Ag}) = E^\circ(Ag^+/Ag) - 0{,}06\,\mathrm{p}K_s$; $E^\circ([Ag(NH_3)_2]^+/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) - 0{,}06\log\beta_2$.

Démonstration pour $AgCl(s) + e^- = Ag(s) + Cl^-$. La solution contient des ions Ag^+ fixés par $[Ag^+][Cl^-] = K_s$; le potentiel étant unique, $E = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0{,}06\log[Ag^+] = E^\circ(Ag^+/Ag) - 0{,}06\,\mathrm{p}K_s - 0{,}06\log[Cl^-]$, d'où $E^\circ(\mathrm{AgCl/Ag}) = 0{,}80 - 0{,}06 \times 9{,}75 = 0{,}22\,\mathrm{V}$.

V Titrages d'oxydoréduction

V.1 Titrage potentiométrique

Allure de la courbe R

On suit le potentiel E d'une électrode de platine (par rapport à une électrode de référence) au cours du titrage du réducteur Red_2 par l'oxydant Ox_1, réaction échangeant un électron :

- à la demi-équivalence, $E = E_2^\circ$;
- à l'équivalence, $E_{\text{éq}} = \frac{1}{2}(E_1^\circ + E_2^\circ)$ (plus généralement $\frac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_1 + n_2}$) ;
- à la double équivalence, $E = E_1^\circ$.

Le saut de potentiel est d'autant plus grand que $E_1^\circ - E_2^\circ$ est grand. Un indicateur redox (ferroïne, $E^\circ = 1{,}06\,\mathrm{V}$) peut repérer l'équivalence.

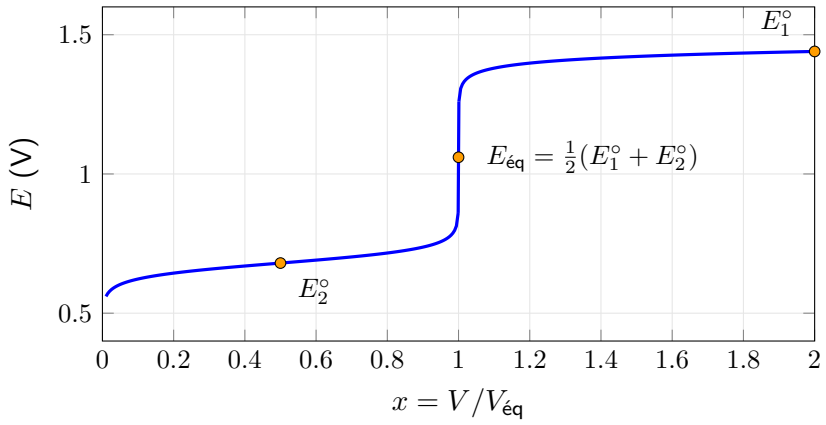


Fig. 3 : Titrage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} en milieu sulfurique (E° apparents : 0,68 et 1,44 V).

V.2 Iodométrie

☞ Méthode — Dosage par le thiosulfate M

Le diiode est un oxydant doux ($E^\circ(I_2/I^-) = 0{,}62\,\mathrm{V}$) que l'on titre par le thiosulfate : $I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$; l'équivalence est repérée par la disparition de la coloration, rendue plus visible par l'empois d'amidon. Pour doser un oxydant (ClO^-, Cu^{2+}, O_2 dissous…), on le fait réagir avec un **excès d'iodure** : il libère une quantité proportionnelle de diiode, que l'on titre ensuite (titrage indirect).

VI Ouverture : diagrammes potentiel-pH

Définition — Diagramme E-pH R

Un diagramme potentiel-pH (de Pourbaix) représente les domaines de prédominance ou d'existence des différentes formes d'un élément dans le plan (pH, E). Conventions : chaque espèce dissoute à la concentration de tracé c_T sur sa frontière ; les gaz sous $1\,\mathrm{bar}$; les solides présents. Les frontières verticales sont acido-basiques (ou de précipitation), les frontières horizontales ou obliques sont redox ; la pente vaut $-\frac{0{,}06\,p}{n}$ pour $\alpha\,\mathrm{Ox} + p\,\mathrm{H}^+ + n\,e^- = \beta\,\mathrm{Red}$. Le potentiel est continu aux points communs à plusieurs frontières.

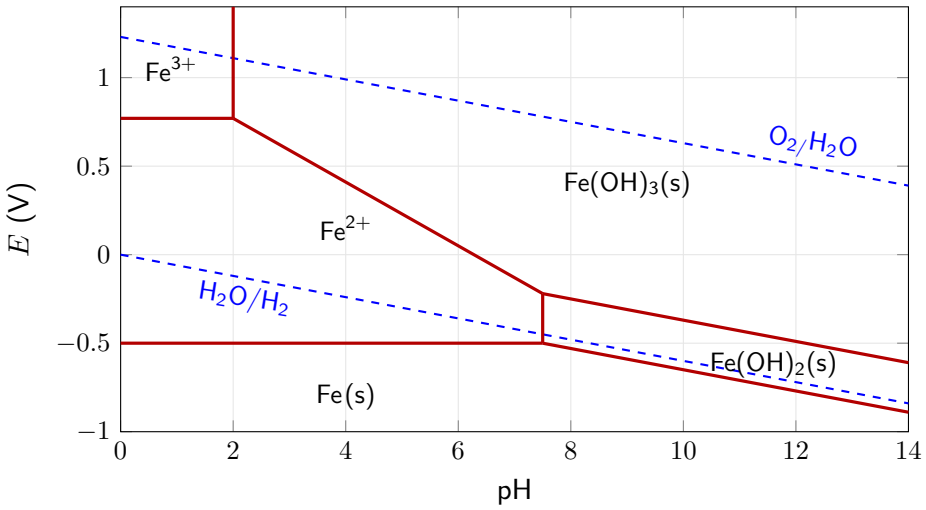


Fig. 4 : Diagramme E-pH simplifié du fer ($c_T = 0{,}01\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $\mathrm{p}K_s$: 15 et 38) superposé à celui de l'eau (tirets). Le domaine du fer métallique est disjoint de celui de l'eau : le fer est oxydé par l'eau acide et, dans une eau aérée, seul le fer(III) est stable (rouille).

Remarque

Les droites $E = 1{,}23 - 0{,}06\,\mathrm{pH}$ et $E = -0{,}06\,\mathrm{pH}$ délimitent le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Un oxydant dont le domaine est situé au-dessus oxyde l'eau en dioxygène ; un réducteur situé en dessous la réduit en dihydrogène (le sodium, violemment ; le zinc, rapidement en milieu acide ; le fer, lentement). L'étude détaillée de ces diagrammes est menée dans la suite du cours.

VII Synthèse

★ À retenir

- Demi-équation $\alpha\,\mathrm{Ox} + n\,e^- = \beta\,\mathrm{Red}$; le n.o. diminue lors d'une réduction ; n.o. extrêmes via la configuration électronique.
- Pile : anode = oxydation = pôle $-$; $e = E_+ - E_-$; ESH : $E(\mathrm{H^+/H_2}) = 0$; capacité $Q = n\xi\mathcal{F}$.
- Nernst : $E = E^\circ + \frac{0{,}06}{n}\log\frac{a_{\mathrm{Ox}}^{\alpha}}{a_{\mathrm{Red}}^{\beta}}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$.
- $\log K^\circ = \frac{n(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0{,}06}$; règle du gamma ; une espèce intermédiaire se dismute si le E° du couple où elle est oxydant dépasse celui du couple où elle est réductrice.
- Précipitation ou complexation de l'oxydant : potentiel standard abaissé ; $\mathrm{H^+}$ côté oxydant : pouvoir oxydant décroissant avec le pH.
- Titrage potentiométrique : $E = E_2^\circ$ à la demi-équivalence, $E_{\text{éq}} = \frac{n_1E_1^\circ + n_2E_2^\circ}{n_1+n_2}$.

VIII Exercices d'approfondissement

EXERCICE 7 Pile Daniell : f.é.m. et capacité ✦✦✧✧✧

Une pile Daniell comporte deux compartiments de $100\,\mathrm{mL}$: $[\mathrm{Zn^{2+}}] = 0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{Cu^{2+}}] = 0{,}010\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; électrodes massives.

Q-1) Calculer la f.é.m. initiale.

Q-2) Quelle charge la pile peut-elle débiter ? Pendant combien de temps peut-elle fournir $I = 10\,\mathrm{mA}$?

Q-3) Quelle est la composition finale ? Pourquoi la pile est-elle « usée » ?

EXERCICE 8 Potentiels standard des halogénures d'argent ✦✦✦✧✧

$E^\circ(\mathrm{Ag^+/Ag}) = 0{,}80\,\mathrm{V}$; $\mathrm{p}K_s(\mathrm{AgCl}) = 9{,}75$; $\mathrm{p}K_s(\mathrm{AgI}) = 16{,}1$.

Q-1) Calculer $E^\circ(\mathrm{AgCl/Ag})$ et $E^\circ(\mathrm{AgI/Ag})$.

Q-2) L'argent est-il attaqué par l'acide chlorhydrique molaire ? par l'acide iodhydrique molaire ?

EXERCICE 9 Titrage des ions fer(II) par les ions cérium(IV) ✦✦✦✧✧

On titre $20{,}0\,\mathrm{mL}$ de $\mathrm{Fe^{2+}}$ à $0{,}050\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ par $\mathrm{Ce^{4+}}$ à $0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ en milieu sulfurique (E° apparents : $0{,}68$ V pour $\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$, $1{,}44$ V pour $\mathrm{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$).

Q-1) Écrire la réaction de titrage, calculer sa constante et le volume équivalent.

Q-2) Calculer le potentiel de la solution pour $V = 5{,}0\,\mathrm{mL}$, $V = V_{\text{éq}}$ et $V = 2V_{\text{éq}}$.

Q-3) La ferroïne ($E^\circ = 1{,}06\,\mathrm{V}$, rouge sous forme réduite, bleu pâle sous forme oxydée) convient-elle ?

EXERCICE 10 Titre d'une eau de Javel par iodométrie ✦✦✧✧✧

On dilue 10 fois une eau de Javel. À $10{,}0\,\mathrm{mL}$ de solution diluée, on ajoute un excès d'iodure de potassium en milieu acide : $\mathrm{ClO^- + 2\,I^- + 2\,H^+ \longrightarrow Cl^- + I_2 + H_2O}$. Le diiode formé est titré par le thiosulfate à $0{,}100\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: $V_{\text{éq}} = 12{,}0\,\mathrm{mL}$.

Q-1) Établir la relation entre les quantités de $\mathrm{ClO^-}$ et de thiosulfate. En déduire la concentration en $\mathrm{ClO^-}$ de l'eau de Javel commerciale.

Q-2) Le degré chlorométrique est le volume (en L, avec $V_m = 22{,}7\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}}$) de dichlore libéré par un litre d'eau de Javel selon $ClO^- + Cl^- + 2\,H^+ \longrightarrow Cl_2 + H_2O$. Le calculer.

EXERCICE 11 Eau oxygénée « à 10 volumes »

Une eau oxygénée est dite « à 10 volumes » si $1\,\mathrm{L}$ de solution libère $10\,\mathrm{L}$ de dioxygène ($V_m = 22{,}4\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}}$) par la dismutation $2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + O_2$. On dilue 10 fois une telle solution, puis on titre $10{,}0\,\mathrm{mL}$ de la solution diluée, acidifiée, par le permanganate de potassium à $2{,}00\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Q-1) Calculer la concentration attendue de la solution commerciale.

Q-2) Écrire la réaction de titrage. Comment repère-t-on l'équivalence ?

Q-3) Quel volume équivalent attend-on ? On mesure $16{,}8\,\mathrm{mL}$: conclure.

IX Classiques des concours

EXERCICE 12 Accumulateur au plomb

L'accumulateur au plomb met en jeu les couples $PbO_2(s)/PbSO_4(s)$ ($E_1^\circ = 1{,}69\,\mathrm{V}$) et $PbSO_4(s)/Pb(s)$ ($E_2^\circ = -0{,}36\,\mathrm{V}$) dans l'acide sulfurique (considéré comme un diacide fort).

Q-1) Déterminer le n.o. du plomb dans Pb, $PbSO_4$, PbO_2. Écrire les demi-équations.

Q-2) Écrire la réaction de décharge. Identifier anode et cathode en décharge.

Q-3) Exprimer la f.é.m. en fonction de la concentration c d'acide sulfurique. Application : $c = 4\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ (on assimile activité et concentration).

Q-4) Une batterie de 6 éléments en série a une capacité de $60\,\mathrm{A\cdot h}$. Quelle masse de plomb métallique est consommée lors d'une décharge complète ($M = 207\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) ?

Q-5) Lors de la charge, pourquoi l'électrolyse de l'eau ne se produit-elle pas immédiatement, alors que $1{,}23\,\mathrm{V}$ suffirait thermodynamiquement ?

EXERCICE 13 Dissoudre l'or avec des ions cyanure

L'or est très peu oxydable : $E^\circ(Au^+/Au) = 1{,}69\,\mathrm{V}$. Dans les mines, on l'extrait par une solution de cyanure aérée. Données : $\log\beta_2([Au(CN)_2]^-) = 38{,}3$; $E^\circ(O_2/H_2O) = 1{,}23\,\mathrm{V}$; $pK_a(HCN/CN^-) = 9{,}3$.

Q-1) Le dioxygène peut-il oxyder l'or en ions Au^+ ?

Q-2) Calculer le potentiel standard du couple $[Au(CN)_2]^-/Au$.

Q-3) Écrire la dissolution de l'or par le dioxygène en présence d'ions cyanure, en milieu basique. Est-elle favorable à $\mathrm{pH} = 11$?

Q-4) Pourquoi travaille-t-on en milieu basique ? Quels sont les risques de ce procédé ?

EXERCICE 14 Du cuivre au laiton (problème)

Données à $25\,^\circ\mathrm{C}$: $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}34\,\mathrm{V}$; $E^\circ(Cu^+/Cu) = 0{,}52\,\mathrm{V}$; $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76\,\mathrm{V}$; $pK_d([Cu(CN)_3]^{2-}) = 28{,}6$; $pK_d([Zn(OH)_4]^{2-}) = 17{,}7$; $pK_a(HCN/CN^-) = 9{,}3$.

Q-1) Calculer le potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu^+. Montrer que Cu^+ se dismute ; calculer la constante et la concentration de Cu^+ à l'équilibre pour une solution initiale à $1{,}0\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Q-2) Calculer les potentiels standard des couples $[Cu(CN)_3]^{2-}/Cu$ ($[Cu(CN)_3]^{2-} + e^- = Cu + 3\,CN^-$) et $[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn$ ($[Zn(OH)_4]^{2-} + 2\,e^- = Zn + 4\,HO^-$).

Q-3) Pourquoi est-il impossible de déposer simultanément cuivre et zinc à partir d'ions Cu^{2+} et Zn^{2+} ?

Q-4) Un bain de laitonnage, à $\mathrm{pH} = 14$, contient $[Cu(CN)_3]^{2-}$ ($0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$), des ions cyanure libres ($0{,}50\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$) et $[Zn(OH)_4]^{2-}$ ($0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$). Calculer les potentiels des deux couples et commenter. Pourquoi le bain doit-il être basique ?