

Chapitre 7.

Les Équilibres d'Oxydoréduction

Les Transferts d'Électrons au Cœur du Vivant

Les réactions d'oxydoréduction sont essentielles à la bioénergétique, tant pour la production d'ATP que pour les mécanismes de défense antioxydante. Ces processus régulent des aspects majeurs du métabolisme et présentent des implications cliniques que vous rencontrerez régulièrement dans votre pratique.

Au sein des mécanismes biologiques, les transferts d'électrons jouent un rôle central dans la conversion et le stockage de l'énergie. Sans être exclusifs certains processus comme les transports passifs ou les équilibres osmotiques fonctionnent sur d'autres principes les réactions redox soutiennent les principales conversions énergétiques qui maintiennent l'homéostasie cellulaire.

Ce chapitre vous présente les bases de ce langage d'oxydoréduction (redox) indispensable à la compréhension du métabolisme. Vous y apprendrez à :

- **Suivre les électrons** grâce au nombre d'oxydation
- **Comprendre les équilibres** qui régulent la production d'énergie
- **Appliquer ces concepts** au stress oxydatif, aux antioxydants et aux intoxications spécifiques

Que votre parcours vous mène vers la médecine, la pharmacie ou la recherche, ces principes vous permettront de comprendre divers mécanismes physiologiques et pathologiques, de la respiration mitochondriale aux approches thérapeutiques contemporaines.

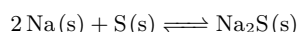
7.1. Introduction :

Transfert d'électrons entre espèces

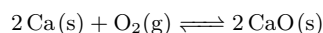
Les réactions chimiques se divisent en deux grandes familles selon un critère fondamental ; celles qui impliquent un transfert d'électrons entre les réactifs, et celles qui n'en comportent pas. Les premières sont nommées réactions d'oxydoréduction (ou réactions redox). Leur importance technologique est considérable, comme le montrent des applications aussi diverses que la corrosion des métaux, la galvanoplastie, le fonctionnement des piles et accumulateurs, ou les processus de combustion.

Les réactions d'oxydoréduction sont caractérisées par un transfert d'électrons entre des espèces chimiques, le plus souvent entre un métal et un non-métal. Cette classe de transformations conduit d'ordinaire à la formation de composés ioniques.

Par exemple, la réaction entre le sodium et le soufre :



De la même manière, la réaction entre le calcium et le dioxygène :



Dans les deux cas, les électrons sont transférés des atomes métalliques aux atomes non-métalliques. Ainsi, les ions formés possèdent des structures électroniques isoélectroniques de gaz nobles.

L'évolution des charges reflète ce transfert. Par exemple, dans la réaction du sodium avec le soufre :

- L'atome de sodium, initialement neutre (charge 0), devient un ion Na^+ (charge +1) ;
- L'atome de soufre, d'abord neutre (charge 0), devient un ion S^{2-} (charge -2).

Lors d'une réaction d'oxydoréduction classique, comme la formation de l'ion sulfure à partir du sodium et du soufre, chaque atome de sodium va céder un électron pour devenir un ion sodium Na^+ , tandis que l'atome de soufre va capter ces deux électrons pour former l'ion S^{2-} . Ce transfert d'électrons est strictement équilibré : le nombre total d'électrons perdus par les réducteurs doit toujours être égal au nombre d'électrons gagnés par les oxydants, ce qui permet d'assurer la conservation de la charge lors de la réaction. Ce principe guide l'équilibre des équations redox et la détermination des coefficients stœchiométriques. Pour suivre ces transferts, on attribue à chaque atome un nombre d'oxydation, qui correspond à une charge fictive évaluée selon un ensemble de règles bien précises.

- Dans le cas des ions simples, ce nombre coïncide avec la charge de l'ion.
- Pour les espèces polyatomiques, il s'agit d'une convention qui permet d'identifier facilement les processus d'oxydation et de réduction, et d'équilibrer correctement les réactions impliquant plusieurs types d'atomes.

Alors que ce qu'un Nombre d'oxydation ?

7.2. Nombre d'oxydation :

Le **nombre d'oxydation** (n.o.), parfois également désigné par le terme **degré d'oxydation** (d.o.), représente la charge électrique théorique attribuée à un atome au sein d'une entité chimique, en considérant que toutes les liaisons sont purement ioniques. Cette notion fondamentale permet de quantifier les transferts d'électrons et d'identifier systématiquement les espèces oxydantes et réductrices dans une réaction.

Concrètement, le nombre d'oxydation nous sert de référence pour suivre le parcours des électrons lors des transformations chimiques. Il établit un langage commun pour décrire les changements d'état électronique des atomes, depuis les systèmes biologiques complexes jusqu'aux applications cliniques qui en découlent.

7.2.1. Règles pour établir le nombre d'oxydation

En générale il est recommandé d'utiliser une méthode basée sur les structures de **Lewis**, où les électrons sont explicitement représentés. Il est essentiel de comprendre que l'attribution des nombres d'oxydation constitue avant tout un système de comptabilité électronique. Ces valeurs ne représentent pas les charges réelles portées par les atomes au sein des molécules, mais servent d'outil formel pour analyser les transferts d'électrons. La méthode basée sur les formules de Lewis permet d'attribuer les nombres d'oxydation selon une démarche structurée en quatre étapes :

1. Représentation : Écrire la formule de Lewis de la molécule ou de l'ion considéré.

2. Attribution des électrons : Assigner tous les électrons de chaque liaison à l'atome le plus électronégatif de celle-ci. Sauf pour une liaison entre atomes d'électronégativité identique, les électrons sont répartis équitablement entre les deux atomes.

3. Comptage : Additionner le nombre total d'électrons de valence attribués à chaque atome lors de l'étape précédente.

4. Calcul : Déterminer le nombre d'oxydation de chaque élément selon la formule suivante :

$$(\text{Nombre d'Oxydation}) = \left(\begin{array}{c} \text{nombre d'électrons} \\ \text{de valence} \\ \text{de l'atome libre} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{nombre d'électrons} \\ \text{de valence attribués} \\ \text{à l'atome lié} \end{array} \right)$$

Remarque. Pour les **éléments des groupes principaux** (*s* et *p*), le nombre d'électrons de valence de l'atome libre coïncide avec le numéro du groupe (1 à 8). Cette correspondance n'est **pas valable** pour les éléments de transition, pour lesquels seul le calcul du nombre d'électrons de valence à l'état fondamental est rigoureux.

Que veut dire "Électrons de valence attribués" ? Lorsqu'on calcule le nombre d'oxydation, on fait une attribution fictive des électrons de liaison selon une règle simple : les électrons de chaque liaison sont attribués à l'atome le plus électronégatif.

La règle d'attribution des électrons :

- Pour les électrons de liaison : les 2 électrons d'une liaison vont entièrement à l'atome le plus électronégatif. Si les deux atomes ont la même électronégativité (liaison entre atomes identiques), chaque atome reçoit 1 électron.
- Pour les électrons non liants (doublets libres) : Ils restent attribués à l'atome qui les porte.

Pour mieux comprendre le concept, nous allons traiter plusieurs exemples :

1) Hydrogène

L'hydrogène présente généralement un nombre d'oxydation de +1 dans la plupart des composés chimiques, mais il adopte un nombre d'oxydation de -1 dans les hydrures formés avec les métaux alcalins (groupe 1 du tableau périodique, tels que Li, Na, K, Rb et Cs). Cette exception s'explique par la nature ionique des hydrures métalliques, où l'hydrogène agit comme un anion hydruure (H^-), transférant ses électrons aux métaux plus électropositifs..

Cas général : +1 dans les composés covalents L'hydrogène ($\chi = 2,20$) est généralement moins électronégatif que les non-métaux. Il partage son électron mais le doublet liant est déplacé vers l'atome partenaire, créant une charge partielle positive.

Exemples courants :

- H_2O (eau), CH_4 (méthane), HCl (acide chlorhydrique)
- NH_3 (ammoniac), H_2SO_4 (acide sulfurique)
- CH_3OH (méthanol), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glucose)

$$\text{n.o.}(\text{H}) = \underbrace{1}_{\text{é. valence H}} - \underbrace{0}_{\text{attribués}} = \boxed{+1}$$

Exception importante : -1 dans les hydrures métalliques Avec les métaux très électropositifs, l'hydrogène devient l'élément le plus électronégatif et capte un électron pour former l'ion hydrure H^- .

Comparaison d'électronégativité :

- Métaux alcalins : $\chi \approx 0,8 - 1,0$ (Li, Na, K...)
- Métaux alcalino-terreux : $\chi \approx 1,0 - 1,3$ (Mg, Ca, Ba...)
- Hydrogène : $\chi = 2,20$

$$\text{n.o.}(H) = \underbrace{1}_{\text{é. valence H}} - \underbrace{2}_{\text{attribués}} = \boxed{-1}$$

Hydrures typiques :

- NaH, LiH, KH (hydrures alcalins)
- CaH_2 , MgH_2 , BaH_2 (hydrures alcalino-terreux)

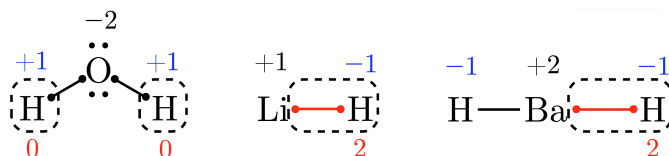


Figure 7.1 Exemples de nombres d'oxydation de l'Hydrogène.

Comment reconnaître les exceptions ?

Un composé est un hydrure métallique si :

- La formule commence par un symbole métallique (Na, Ca, etc.)
- Suivi directement de H ou H_2
- Exemples : NaH, CaH_2 , LiH

À retenir : Hydrogène : +1 sauf dans les hydrures métalliques : -1

2) Métaux alcalins

Les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) présentent toujours un nombre d'oxydation de +1 dans tous leurs composés. Ceci s'explique par leur **faible électronégativité** qui les amène à **perdre facilement** leur unique électron de valence pour former des cations M^+ , atteignant ainsi la configuration électronique des gaz nobles.

Exemples :

- NaCl : Na = +1, K_2O : K = +1, LiOH : Li = +1
- Na_2SO_4 : Na = +1, $KMnO_4$: K = +1

À retenir : Alcalin : toujours un.

3) Métaux alcalino-terreux

Les métaux alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), ainsi que le zinc (Zn) et le cadmium (Cd), présentent toujours un nombre d'oxydation de +2 dans tous leurs composés. Leur **faible électronégativité** favorise la **perte complète** de leurs deux électrons de valence, formant des cations M^{2+} avec une configuration électronique stable.

Exemples Métaux alcalino-terreux :

- | | | | |
|--------------------|----------------------|--------------------|-----------------|
| MgO : Mg = +2 | $SrSO_4$: Sr = +2 | $ZnSO_4$: Zn = +2 | CdS : Cd = +2 |
| $CaCl_2$: Ca = +2 | $Ba(OH)_2$: Ba = +2 | $ZnCl_2$: Zn = +2 | CdO : Cd = +2 |

À retenir : Alcalino-terreux : toujours deux.

4) Fluore :

Des métaux donneurs d'électrons au fluor, accepteur ultime

Après avoir étudié les métaux alcalins et alcalino-terreux, caractérisés par leur **faible électronégativité** qui les amène à **perdre** facilement leurs électrons de valence (N.O. constants positifs), nous abordons maintenant l'extrême opposé : le **fluor**, l'élément le plus électronégatif du tableau périodique. Tandis que les métaux tendent à former des cations, le fluor manifeste une **affinité électronique exceptionnelle** qui le conduit systématiquement à **capturer** un électron, expliquant son comportement radicalement différent et son nombre d'oxydation caractéristique de -1 dans tous ses composés.

Le fluor présente **invariablement** le nombre d'oxydation -1 dans tous ses composés. En tant qu'élément le plus électronégatif du tableau périodique ($\chi \approx 4,0$), il attire toujours les électrons de liaison vers lui, sans aucune exception. Cette constance absolue en fait un cas unique parmi les halogènes.

Exemples :

- **Composés ioniques** : NaF (fluorure de sodium) : F = -1 ; CaF₂ (fluorure de calcium) : F = -1
- **Composés covalents** : HF (acide fluorhydrique) : F = -1 ; CF₄ (tétrafluorure de carbone) : F = -1
- **Avec d'autres halogènes** : ClF₃ (trifluorure de chlore) : F = -1 , Cl = $+3$; BrF₅ (pentafluorure de brome) : F = -1 , Br = $+5$

À retenir : Fluor : toujours -1 dans ses composés

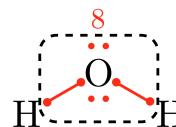
5) Oxygène : Du fluor, l'élément le plus électronégatif, à l'oxygène, son plus proche rival.

Après avoir examiné le fluor qui impose systématiquement le nombre d'oxydation -1 grâce à son électronégativité maximale, nous abordons maintenant l'élément qui le suit directement, l'oxygène. Bien que légèrement moins électronégatif que le fluor ($\chi \approx 3,5$ contre $4,0$), il conserve une forte tendance à attirer les électrons, mais avec des comportements plus variés que le fluor. Son nombre d'oxydation le plus caractéristique reste -2 , comme l'illustre l'exemple fondamental de l'eau.

Calcul du nombre d'oxydation de l'oxygène dans H₂O :

La molécule d'eau H₂O : l'oxygène forme deux liaisons O-H (soit 4 électrons de liaison au total). L'oxygène étant plus électronégatif que l'hydrogène, les 4 électrons de liaison lui sont attribués. En ajoutant les 4 électrons non liants (2 doublets libres), on obtient un total de 8 électrons attribués à l'oxygène. Comparé à son état neutre (6 électrons de valence), l'oxygène a donc gagné 2 électrons, ce qui correspond au nombre d'oxydation -2 .

$$\text{n.o.}(\text{O}) = \underbrace{6}_{\text{é. valence O}} - \underbrace{8}_{\text{attribués}} = \boxed{-2}$$

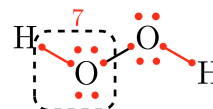


Exemples sur les oxydes et composés oxygénés : H₂O (eau), CO₂ (dioxyde de carbone), Fe₂O₃ (oxyde de fer(III)), SiO₂ (silice), CaO (chaux vive), Al₂O₃ (alumine), SO₂ (dioxyde de soufre), P₄O₁₀ (anhydride phosphorique)

Cependant, certaines exceptions notables doivent être retenues :

- **Peroxydes** (présence d'une liaison O-O) : dans ces composés, chaque oxygène porte un nombre d'oxydation -1 . Cette particularité s'explique par le partage de deux électrons entre deux atomes d'oxygène, qui ne sont donc pas totalement réduits. Calcul du nombre d'oxydation :

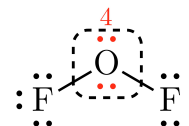
$$\text{n.o.}(\text{O}) = \underbrace{6}_{\text{é. valence O}} - \underbrace{7}_{\text{attribués}} = \boxed{-1}$$



Exemple des Peroxydes : On les identifie rapidement dans la formule développée. H₂O₂ (eau oxygénée), Na₂O₂ (peroxyde de sodium), BaO₂ (peroxyde de baryum), K₂O₂ (peroxyde de potassium).

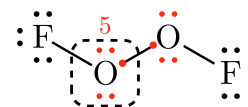
- **Composés fluorés** : Lorsque l'oxygène est lié au fluor (élément le plus électronégatif), il adopte un nombre d'oxydation positif, car c'est le fluor qui attire les électrons. Dans les fluorures, l'oxygène est placé après le fluor dans la formule chimique. dans le fluorure d'oxygène OF₂ l'oxygène est à $+2$.

$$\text{n.o.}(\text{O}) = \underbrace{6}_{\text{é. valence O}} - \underbrace{4}_{\text{attribués}} = \boxed{+2}$$



Et pour le O₂F₂ difluorure de dioxygène ne n.o de l'oxygène est $+1$.

$$\text{n.o.}(\text{O}) = \underbrace{6}_{\text{é. valence O}} - \underbrace{5}_{\text{attribués}} = \boxed{+1}$$



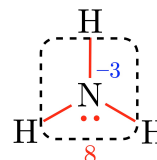
À retenir : Oxygène : -2 sauf peroxydes (-1), ou dominé par F (positif)

Remarque : Bien maîtriser ces exceptions permet d'éviter des erreurs classiques lors des exercices de détermination des nombres d'oxydation et de bien comprendre les mécanismes de réactions d'oxydo-réduction. Les règles exposées sont conformes à la convention IUPAC (Nomenclature of Inorganic Chemistry, 2005/2013).

- 6) **Azote :** Pour cet atome, prenons la molécule d'ammoniac comme exemple : elle présente trois liaisons N-H (6 électrons de liaison). L'azote étant plus électronégatif que l'hydrogène, les 6 électrons de liaison sont attribués à l'azote. En ajoutant les 2 électrons non liants (1 doublet libre), l'azote possède donc 8 électrons attribués dans la molécule, alors qu'il a 5 électrons de valence à l'état isolé.

Calcul du nombre d'oxydation :

$$\text{n.o.}(\text{N}) = \underbrace{5}_{\text{é. valence N}} - \underbrace{8}_{\text{attribués}} = \boxed{-3}$$



Exemples pour N à -3 : NH₃ (ammoniac), NH₄⁺ (ion ammonium), CH₃NH₂ (méthylamine), NaN₃ (azoture de sodium - atome central), urea (urée).

L'azote prend souvent le nombre d'oxydation -3 lorsqu'il est lié à des éléments moins électronégatifs comme l'hydrogène ou les métaux, ($\chi_{\text{N}} = 3,04$) et capte les électrons des liaisons.

Cependant, l'azote présente une grande variété de nombres d'oxydation :

-2 : N₂H₄ (hydrazine)

+2 : NO (monoxyde d'azote)

-1 : NH₂OH (hydroxylamine)

+3 : N₂O₃ (trioxyde de diazote), NO₂⁻ (nitrite)

0 : N₂ (diazote)

+4 : NO₂ (dioxyde d'azote)

+1 : N₂O (protoxyde d'azote)

+5 : N₂O₅ (pentaoxyde de diazote), NO₃⁻ (nitrate)

Composés avec l'oxygène : L'oxygène étant plus électronégatif, l'azote voit son nombre d'oxydation devenir positif.

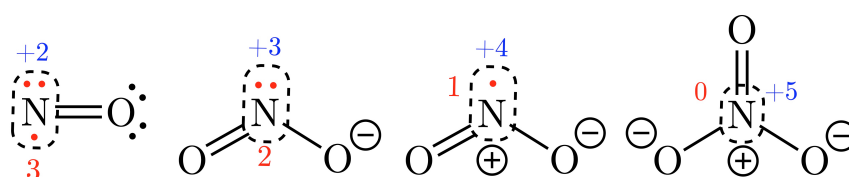


Figure 7.2 Autres exemples de nombres d'oxydation positif de l'azote

Comment déterminer le nombre d'oxydation ?

Pour l'azote, le nombre d'oxydation dépend principalement :

- Des partenaires de liaison
- De l'électronégativité relative
- Du type de composé (organique ou minéral)

Remarque : La grande variété des nombres d'oxydation de l'azote explique sa richesse chimique en chimie organique, biologique et environnementale. Cette versatilité est cruciale pour comprendre les cycles biogéochimiques et les processus redox naturels.

7) Halogènes (F, Cl, Br, I)

Après avoir étudié le fluor "le chef", l'oxygène "le sous-chef" qui présente principalement le nombre d'oxydation -2 , nous abordons maintenant le reste des halogènes. Ces éléments du groupe 17 présentent principalement le nombre d'oxydation -1 dans leurs composés, mais peuvent aussi adopter des nombres d'oxydation positifs lorsqu'ils sont liés à des éléments plus électronégatifs (oxygène, fluor). Leur comportement varie selon leur position dans le groupe : si le fluor impose systématiquement -1 grâce à son électronégativité maximale, les autres halogènes (Cl, Br, I) montrent une diversité de nombres d'oxydation.

- **Fluor** : exclusivement -1 (élément le plus électronégatif)
- **Chlore, Brome, Iode** : -1 majoritairement, mais aussi $+1$, $+3$, $+5$, $+7$ dans les oxyanions et composés avec l'oxygène

Exemples :

- **Nombre d'oxydation -1** (le plus courant) :
 - NaCl : Cl = -1 , HBr : Br = -1 , KI : I = -1
 - CaCl₂ : Cl = -1 , AlBr₃ : Br = -1
- **Nombres d'oxydation positifs** (avec l'oxygène) :
 - +1** : HClO (acide hypochloreux), NaClO (hypochlorite de sodium)
 - +3** : HClO₂ (acide chloreux), NaClO₂ (chlorite de sodium)
 - +5** : HClO₃ (acide chlorique), KClO₃ (chlorate de potassium)
 - +7** : HClO₄ (acide perchlorique), NaClO₄ (perchlorate de sodium)

À retenir : Halogènes : -1 (majoritaire), mais aussi $+1$, $+3$, $+5$, $+7$

8) Règle de la charge totale

La somme des nombres d'oxydation dans une espèce est égale à sa charge totale. Cette règle est essentielle pour calculer les N.O. inconnus.

Exemples clés :

- H₂O : $2(+1) + (-2) = 0$
- NH₄⁺ : $(-3) + 4(+1) = +1$
- SO₄²⁻ : $(+6) + 4(-2) = -2$

À retenir : $\Sigma \text{ n.o.} = \text{charge totale}$

9) Règles fondamentales

- **Élément libre** : N.O. = 0 (O₂, Fe, S₈)
- **Ion monoatomique** : N.O. = charge (Na⁺ = $+1$, Cl⁻ = -1)
- **Charge totale** : $\Sigma \text{ N.O.} = \text{charge de l'espèce}$
- **Électronégativité** : L'élément le plus électronégatif dans un composé a le N.O. négatif.

Pour calculer le nombre d'oxydation d'un atome :

- a) Compter les **électrons de liaison** en les attribuant à l'atome **plus électronégatif**
- b) Ajouter les **électrons non liants** (doublets libres)
- c) Soustraire du nombre d'électrons de valence : **n.o.** = $e^- \text{ valence} - e^- \text{ attribués}$

En essence : Le nombre d'oxydation transforme la complexité électronique en une comptabilité précise au service de la prédiction chimique

"La véritable maîtrise ne réside pas dans la mémorisation des règles, mais dans la compréhension de leur logique électronique sous-jacente."
– Approche inspirée de la pédagogie Lewis-Pauling

Attention

Pour les métaux de transition, la méthode d'attribution électronique (basée sur l'électronégativité) n'est pas pratique. On utilise principalement la **méthode algébrique** en s'appuyant sur :

- a) Les règles pour O, H, etc. (déjà vues)
- b) La contrainte de charge totale
- c) La connaissance des états d'oxydation courants de chaque métal

Calcul détaillé du nombre d'oxydation pour un métal de transition : Jusqu'à présent, nous avons appliqué des règles systématiques basées sur l'électronégativité pour les éléments des groupes principaux. Cependant, les **métaux de transition** présentent une particularité fondamentale : leur configuration électronique impliquant les orbitales *d* rend le calcul par attribution électronique beaucoup moins direct.

Contrairement aux éléments *s* et *p* où le nombre d'électrons de valence correspond au numéro du groupe, les métaux de transition nécessitent une approche différente : la **règle de la charge totale** devient ici notre outil principal, combinée à la connaissance des états d'oxydation habituels de chaque métal.

7.2.1.1. Calcul du nombre d'oxydation des métaux de transition :

Cette partie vise à expliquer comment déterminer le nombre d'oxydation (n.o.) des métaux de transition, à la fois dans leurs ions simples et dans leurs composés. Deux approches complémentaires sont présentées : la **méthode algébrique générale** (applicable à tous les éléments) et l'**approche par configuration électronique** (particulièrement utile pour interpréter le comportement des métaux de transition).

Principe fondamental : Le **nombre d'oxydation** représente la **charge formelle (conventionnelle)** qu'aurait un atome si toutes ses liaisons avec des atomes différents étaient considérées comme purement ioniques (les doublets de liaison sont attribués à l'atome le plus électronégatif). **Attention :** le nombre d'oxydation n'est **pas** une charge réelle mesurable sur l'atome ; c'est un outil de **comptabilité électronique** utile pour suivre les transferts d'électrons.

Un atome à l'état élémentaire (non combiné) a un nombre d'oxydation nul (0). Un ion monoatomique porte un nombre d'oxydation égal à sa charge : ainsi, Na^+ a un n.o. de +1, Cl^- de -1, etc.

D'un point de vue électronique, la perte d'électrons conduit à des cations et correspond à un nombre d'oxydation positif ; inversement, le gain d'électrons donne des anions et correspond à un nombre d'oxydation négatif.

Règles générales dans les composés : Pour déterminer un nombre d'oxydation (n.o.) dans une espèce chimique, on utilise les règles suivantes :

- Un élément à l'état simple (exp. Fe(s) , O_2 , Cl_2) a un n.o. égal à 0.
- Un ion monoatomique a un n.o. égal à sa charge (exp. Fe^{3+} : +3 ; S^{2-} : -2).
- Dans un composé neutre, la somme des nombres d'oxydation de tous les atomes est nulle.
- Dans un ion polyatomique, cette somme est égale à la charge totale de l'ion.
- Certains éléments ont des valeurs quasi constantes :
 - o Le fluor a un n.o. de -1 dans ses composés.
 - o L'oxygène a en général un n.o. de -2, sauf dans les peroxydes (-1) et dans les composés avec le fluor (exp. OF_2 , où O vaut +2).
 - o L'hydrogène a en général un n.o. de +1, sauf dans les hydrures métalliques (exp. NaH , où H vaut -1).
 - o Les métaux alcalins (groupe 1) sont en général à +1, et les alcalino-terreux (groupe 2) à +2, dans leurs composés.

Ces règles permettent d'écrire une équation de bilan (somme des n.o. pondérés par les indices) dont l'inconnue est le nombre d'oxydation recherché.

Méthode algébrique de calcul : La démarche générale est résumée pour déterminer le nombre d'oxydation d'un atome dans une espèce polyatomique :

- a) attribuer les nombres d'oxydation connus (O, H, métaux des groupes 1 et 2, halogènes, etc.) aux autres atomes ;
- b) écrire une équation traduisant que la **somme des nombres d'oxydation** égale la **charge totale** de l'espèce ;
- c) résoudre cette équation pour obtenir le nombre d'oxydation inconnu ;
- d) **Vérifier** que la somme finale des nombres d'oxydation (en tenant compte des indices stœchiométriques) est bien égale à la charge totale de l'espèce.

Exemple (1) : Oxyde de fer, Fe_2O_3 , Dans Fe_2O_3 , l'oxygène vaut -2. Soit *x* le n.o. du fer ; l'espèce étant neutre :

$$2x + 3(-2) = 0 \Rightarrow 2x - 6 = 0 \Rightarrow x = +3.$$

Ainsi, le fer (Fe) est à l'état d'oxydation : **+3**.

Exemple (2) : Ion permanganate, MnO_4^- :

Dans MnO_4^- , l'oxygène vaut -2. Soit *x* le n.o. du manganèse ; la charge totale vaut -1 :

$$x + 4(-2) = -1 \Rightarrow x - 8 = -1 \Rightarrow x = +7.$$

Ainsi, le manganèse (Mn) est à l'état d'oxydation : **+7**.

Exemple (3) : Ion dichromate, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

Dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, l'oxygène vaut -2. Soit *x* le n.o. du chrome ; la charge totale vaut -2 :

$$2x + 7(-2) = -2 \Rightarrow 2x - 14 = -2 \Rightarrow 2x = 12 \Rightarrow x = +6.$$

Ainsi, le chrome (Cr) est à l'état d'oxydation : **+6**.

Exemple (4) : Magnétite, Fe_3O_4 :

Dans Fe_3O_4 , l'oxygène vaut -2 . Soit x le n.o. moyen du fer; l'espèce étant neutre :

$$3x + 4(-2) = 0 \Rightarrow 3x - 8 = 0 \Rightarrow x = +\frac{8}{3}.$$

Cette valeur fractionnaire indique un mélange d'états d'oxydation : Fe_3O_4 peut être vu comme un oxyde mixte $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, contenant un fer(II) (Fe^{2+}) et deux fers(III) (Fe^{3+}). (une petite vérification Vérification : $(+2) + 2(+3) + 4(-2) = 0$)

Nombre d'oxydation et configuration électronique : Chez les métaux de transition, le nombre d'oxydation peut prendre plusieurs valeurs. En pratique, le nombre d'oxydation d'un atome dans un ion ou une molécule se **détermine par la méthode algébrique** (bilan de charge, règles usuelles).

La configuration électronique ne sert pas à calculer le nombre d'oxydation; elle sert à l'interpréter.

La configuration électronique du métal constitue donc un **outil d'interprétation** : elle permet d'associer un nombre d'oxydation donné à une configuration de type d^n et d'expliquer la stabilité relative de certains états (exp. configurations d^0 , d^5 , d^{10} fréquemment favorisées).

Électrons de valence des métaux de transition

Les métaux de transition possèdent des électrons de valence dans les sous-couches ns et $(n-1)d$. Lors de la formation de cations :

- les électrons ns sont perdus en premier ;
- puis, si nécessaire, des électrons $(n-1)d$ sont enlevés.

Ainsi, pour un métal donné, chaque nombre d'oxydation correspond à une **configuration** d^n de l'ion métallique.

Approche recommandée : on détermine d'abord le nombre d'oxydation par la méthode algébrique, puis on en déduit la configuration électronique de l'ion et son état d^n .

Exemple : fer(II) et fer(III)

Le fer neutre a pour configuration fondamentale : $\text{Fe} : [\text{Ar}] 4s^2 3d^6$.

- Pour l'ion Fe^{2+} (n.o. = +2) : perte des deux électrons $4s$, $\text{Fe}^{2+} : [\text{Ar}] 3d^6$ (d^6).
- Pour l'ion Fe^{3+} (n.o. = +3) : perte des deux électrons $4s$ puis d'un électron $3d$, $\text{Fe}^{3+} : [\text{Ar}] 3d^5$ (d^5).

On constate que l'état +3 correspond à une sous-couche $3d$ **semi-remplie** (d^5), ce qui contribue à sa stabilité.

Exemple : cuivre(I) et cuivre(II)

Le cuivre neutre a pour configuration : $\text{Cu} : [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$.

- Pour l'ion Cu^+ (n.o. = +1) : perte de l'électron $4s$, $\text{Cu}^+ : [\text{Ar}] 3d^{10}$ (d^{10}).
- Pour l'ion Cu^{2+} (n.o. = +2) : perte de l'électron $4s$ et d'un électron $3d$, $\text{Cu}^{2+} : [\text{Ar}] 3d^9$ (d^9).

L'état +1 conduit à d^{10} , soit une sous-couche d **pleine**, ce qui explique sa stabilité relative (bien que le cuivre(I) soit souvent instable en solution aqueuse par rapport à Cu(II) dans certaines conditions).

4. Rôle interprétatif de la configuration électronique

L'examen de la configuration électronique permet de :

a) Comprendre la variabilité des nombres d'oxydation

Les métaux de transition peuvent perdre successivement les électrons ns , puis certains électrons $(n-1)d$. Cela explique l'existence de plusieurs états d'oxydation pour un même élément (par exemple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{7+}$, etc.).

b) Interpréter la stabilité de certains états d'oxydation

Certains nombres d'oxydation conduisent à des sous-couches d particulièrement stables :

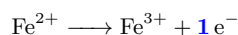
- d^0 : sous-couche d vide (exp. Cr(VI), Mn(VII));
- d^5 : sous-couche d demi-remplie (exp. Fe(III), Mn(II));
- d^{10} : sous-couche d pleine (exp. Zn(II), Cu(I)).

Ces considérations éclairent la chimie des métaux de transition dans des domaines comme la complexation, le magnétisme, la spectroscopie et la biochimie inorganique. Cependant, elles **ne remplacent pas** la méthode algébrique pour déterminer les nombres d'oxydation dans les exercices pratiques.

Conclusion :

En pratique, le calcul du nombre d'oxydation dans un composé repose d'abord sur la **méthode algébrique**, à partir des règles générales et de l'égalité « somme des n.o. = charge totale ». L'étude de la **configuration électronique** vient ensuite vérifier et interpréter ce résultat, en reliant l'état d'oxydation à la distribution des électrons de valence. Cette double approche — algébrique et électronique — permet de passer d'un nombre formel à une réalité physique structurante, particulièrement pour les métaux de transition.

— Fe : $+2 \rightarrow +3 \Leftrightarrow$ perte de **1** électron. Le fer subit une oxydation :



Vérification :

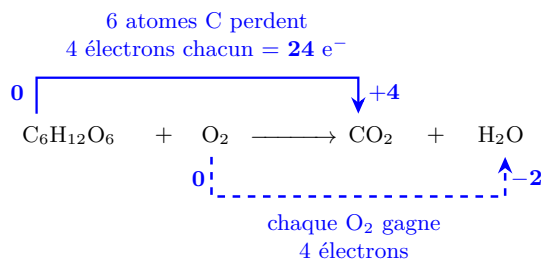
	Gauche		Droite
Mn	1	\rightarrow	1
Fe	3	\rightarrow	3
O	$4 + 2 = 6$	\rightarrow	$2 + 4 = 6$
H	4	\rightarrow	4
Charge	$-1 + 3(2) = +5$	\rightarrow	$3(+3) + 4(-1) = +5$

Exemple 5 : Oxydation du glucose Considérons une réaction biologique fondamentale :



Changements de nombres d'oxydation :

- **Carbone** : Bien que les atomes de carbone dans le glucose aient des nombres d'oxydation différents (allant de -1 à +1), le **nombre d'oxydation moyen** du carbone est de 0. Pour le bilan redox global, on peut considérer que chaque atome de carbone passe d'un n.o. moyen de 0 à +4 dans le $\text{CO}_2 \Leftrightarrow$ perte de **4** électrons par atome C.
- **Oxygène** dans O_2 : $0 \rightarrow -2$ dans H_2O et CO_2 (réduction) \Leftrightarrow gain de **2** électrons par atome O.



Bilan électronique :

- **Oxydation** : 6 atomes de C \times 4 électrons/atome = **24 électrons perdus**
- **Réduction** : Chaque molécule de O_2 gagne 4 électrons (2 atomes O \times 2 e⁻/atome)
- Pour gagner 24 électrons, il faut $24/4 =$ **6 molécules de O_2**

Réaction globale :



Vérification :

	Gauche		Droite
C	6	\rightarrow	6
H	12	\rightarrow	12
O	$6 + 12 = 18$	\rightarrow	$12 + 6 = 18$

En résumé, l'assignation correcte des nombres d'oxydation constitue un outil fondamental pour la lecture, la compréhension et l'équilibrage des réactions d'oxydo-réduction.

Exercices d'application

Exercice 1 : Nombres d'oxydation de base

Pour chaque composé, déterminer le nombre d'oxydation de l'élément demandé :

K dans K_2O , Cl dans HCl , O dans Na_2O_2 , H dans CaH_2 , N dans NH_3 , S dans H_2SO_4 .

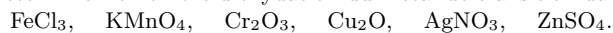
Correction

- K dans K_2O : K est alcalin \Rightarrow **+1**
- Cl dans HCl : H = +1, donc Cl = **-1**

- c) O dans Na_2O_2 : peroxydé \Rightarrow -1
 d) H dans CaH_2 : hydrure métallique \Rightarrow -1
 e) N dans NH_3 : $\text{H} = +1$, donc $3(+1) + x = 0 \Rightarrow x = -3$
 f) S dans H_2SO_4 : $2(+1) + x + 4(-2) = 0 \Rightarrow x = +6$

Exercice 2 : Métaux de transition

Déterminer le nombre d'oxydation du métal de transition dans les composés suivants :



Correction :

- a) FeCl_3 : $3(-1) + x = 0 \Rightarrow +3$
 b) KMnO_4 : $\text{K} = +1$, $4(-2) + 1 + x = 0 \Rightarrow x = +7$
 c) Cr_2O_3 : $3(-2) + 2x = 0 \Rightarrow x = +3$
 d) Cu_2O : $(-2) + 2x = 0 \Rightarrow x = +1$
 e) AgNO_3 : $\text{NO}_3^- = -1$, donc $\text{Ag} = +1$
 f) ZnSO_4 : $\text{SO}_4^{2-} = -2$, donc $\text{Zn} = +2$

Exercice 3 : Identification des réactions redox

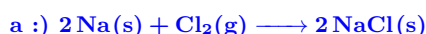
Pour chaque équation, indiquer si c'est une réaction d'oxydoréduction. Si oui, identifier :

- L'élément oxydé et le réducteur
 - L'élément réduit et l'oxydant
- a) $2\text{Na(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NaCl(s)}$
 b) $\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \longrightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$
 c) $\text{Zn(s)} + 2\text{HCl(aq)} \longrightarrow \text{ZnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
 d) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$
 e) $2\text{Al(s)} + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{Fe(s)}$

Méthode à suivre :

- a) Calculer les n.o. de chaque atome dans les réactifs et produits
- b) Si un atome change de n.o. \Rightarrow réaction redox
- c) N.o. augmente \Rightarrow oxydation \Rightarrow cet atome est le réducteur
- d) N.o. diminue \Rightarrow réduction \Rightarrow cet atome est dans l'oxydant

Correction :



— **Analyse des nombres d'oxydation :**

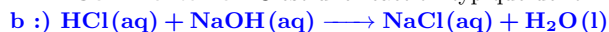
- $\text{Na(s)} : 0 \rightarrow +1$ dans NaCl (augmente de +1)
- $\text{Cl}_2(\text{g}) : 0 \rightarrow -1$ dans NaCl (diminue de 1)

— **Conclusion : C'est une réaction redox**

— **Identification :**

- **Élément oxydé :** Sodium (Na) : $0 \rightarrow +1$
- **Réducteur :** Na(s) (il cède des électrons)
- **Élément réduit :** Chlore (Cl) : $0 \rightarrow -1$
- **Oxydant :** $\text{Cl}_2(\text{g})$ (il capte des électrons)

— **Commentaire :** C'est une réaction typique de formation de sel par transfert d'électrons.



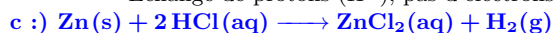
— **Analyse des nombres d'oxydation :**

- $\text{H} : +1$ dans $\text{HCl} \rightarrow +1$ dans H_2O (inchangé)
- $\text{Cl} : -1$ dans $\text{HCl} \rightarrow -1$ dans NaCl (inchangé)
- $\text{Na} : +1$ dans $\text{NaOH} \rightarrow +1$ dans NaCl (inchangé)
- $\text{O} : -2$ dans $\text{NaOH} \rightarrow -2$ dans H_2O (inchangé)

— **Conclusion : Ce n'est PAS une réaction redox**

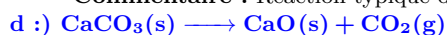
— **Explication :**

- Aucun élément ne change de nombre d'oxydation
- C'est une réaction acide-base (neutralisation)
- Échange de protons (H^+), pas d'électrons

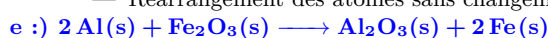


— **Analyse des nombres d'oxydation :**

- Zn(s) : 0 → +2 dans ZnCl₂ (augmente de +2)
- H : +1 dans HCl → 0 dans H₂ (diminue de 1)
- Cl : -1 dans HCl → -1 dans ZnCl₂ (inchangé)
- **Conclusion** : C'est une réaction redox
- **Identification** :
 - **Élément oxydé** : Zinc (Zn) : 0 → +2
 - **Réducteur** : Zn(s) (il cède 2 électrons)
 - **Élément réduit** : Hydrogène (H) : +1 → 0
 - **Oxydant** : HCl (plus précisément H⁺ dans HCl)
- **Commentaire** : Réaction typique d'un métal avec un acide, produisant un sel et du dihydrogène.



- **Analyse des nombres d'oxydation** :
 - Ca : +2 dans CaCO₃ → +2 dans CaO (inchangé)
 - C : +4 dans CaCO₃ → +4 dans CO₂ (inchangé)
 - O : -2 dans CaCO₃ → -2 dans CaO et CO₂ (inchangé)
- **Conclusion** : Ce n'est PAS une réaction redox
- **Explication** :
 - Aucun transfert d'électrons
 - C'est une décomposition thermique
 - Réarrangement des atomes sans changement d'état d'oxydation



- **Analyse des nombres d'oxydation** :
 - Al(s) : 0 → +3 dans Al₂O₃ (augmente de +3)
 - Fe : +3 dans Fe₂O₃ → 0 dans Fe(s) (diminue de 3)
 - O : -2 dans Fe₂O₃ → -2 dans Al₂O₃ (inchangé)
- **Conclusion** : C'est une réaction redox
- **Identification** :
 - **Élément oxydé** : Aluminium (Al) : 0 → +3
 - **Réducteur** : Al(s) (fort réducteur)
 - **Élément réduit** : Fer (Fe) : +3 → 0
 - **Oxydant** : Fe₂O₃ (oxyde de fer III)
- **Commentaire** : C'est la réaction aluminothermique, utilisée pour souder les rails de chemin de fer.

Méthode pour identifier une réaction redox

Comment reconnaître une réaction redox ? :

- a) Attribuer les **nombres d'oxydation** à tous les atomes
- b) Vérifier s'il y a **changement** pour au moins un élément
- c) Si oui :
 - **Augmentation** = oxydation (perte d'électrons)
 - **Diminution** = réduction (gain d'électrons)
- d) Identifier :
 - **Réducteur** = espèce qui contient l'élément oxydé
 - **Oxydant** = espèce qui contient l'élément réduit

Mnémotechnique : « Le réducteur réduit l'autre, l'oxydant oxyde l'autre »

Exercice 4 : Équilibrage de réactions simples

Équilibrer les réactions d'oxydoréduction suivantes en utilisant la méthode des nombres d'oxydation :

- a) $\text{Mg}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{MgO}(\text{s})$
- b) $\text{Al}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{aq}) \longrightarrow \text{AlCl}_3(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
- c) $\text{Cu}(\text{s}) + \text{AgNO}_3(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$
- d) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

Marche à suivre pour l'exercice :

- a) Déterminer les n.o. de tous les atomes
- b) Identifier les atomes qui changent de n.o.
- c) Calculer le nombre d'électrons perdus/gagnés
- d) Trouver le PPCM pour équilibrer les électrons
- e) Ajouter les coefficients stœchiométriques
- f) Équilibrer les atomes restants par inspection

Exercice 4 : Équilibrage de réactions simples

a) $\text{Mg(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{MgO(s)}$

Étape 1 : Déterminer les nombres d'oxydation

- Mg(s) : 0
- $\text{O}_2\text{(g)}$: 0
- MgO : $\text{Mg} = +2$, $\text{O} = -2$

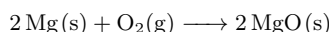
Étape 2 : Identifier les atomes qui changent

- Mg : $0 \rightarrow +2$ (oxydation, perd $2 e^-$)
- O : $0 \rightarrow -2$ (réduction, gagne $2 e^-$ par atome, donc $4 e^-$ par molécule O_2)

Étape 3 : Équilibrer les électrons

- Perte : Mg perd $2 e^-$
- Gain : O_2 gagne $4 e^-$
- PPCM = 4

Étape 4 : Ajouter les coefficients



Vérification :

- Mg : 2 atomes de chaque côté .
- O : 2 atomes de chaque côté .

Réponse : $2 \text{Mg(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2 \text{MgO(s)}$

b) $\text{Al(s)} + \text{HCl(aq)} \longrightarrow \text{AlCl}_3\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$

Étape 1 : Déterminer les nombres d'oxydation

- Al(s) : 0
- HCl : $\text{H} = +1$, $\text{Cl} = -1$
- AlCl_3 : $\text{Al} = +3$, $\text{Cl} = -1$
- H_2 : 0

Étape 2 : Identifier les atomes qui changent

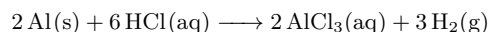
- Al : $0 \rightarrow +3$ (oxydation, perd $3 e^-$)
- H : $+1 \rightarrow 0$ (réduction, gagne $1 e^-$ par atome, donc $2 e^-$ par molécule H_2)

Étape 3 : Équilibrer les électrons

- Perte : Al perd $3 e^-$
- Gain : 2H^+ gagnent $2 e^-$ (pour former H_2)
- PPCM = 6

Étape 4 : Ajouter les coefficients

- Multiplier Al par 2 : 2Al perdent $6 e^-$
- Multiplier HCl par 6 : 6H^+ gagnent $6 e^-$ (pour former 3H_2)



Vérification :

- Al : 2 atomes .
- Cl : 6 atomes de chaque côté .
- H : 6 atomes de chaque côté .

Réponse : $2 \text{Al(s)} + 6 \text{HCl(aq)} \longrightarrow 2 \text{AlCl}_3\text{(aq)} + 3 \text{H}_2\text{(g)}$

c) $\text{Cu(s)} + \text{AgNO}_3\text{(aq)} \longrightarrow \text{Cu(NO}_3)_2\text{(aq)} + \text{Ag(s)}$

Étape 1 : Déterminer les nombres d'oxydation

- Cu(s) : 0
- AgNO_3 : $\text{Ag} = +1$, $\text{N} = +5$, $\text{O} = -2$
- $\text{Cu(NO}_3)_2$: $\text{Cu} = +2$, $\text{N} = +5$, $\text{O} = -2$
- Ag(s) : 0

Étape 2 : Identifier les atomes qui changent

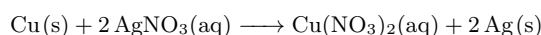
- Cu : $0 \rightarrow +2$ (oxydation, perd $2 e^-$)
- Ag : $+1 \rightarrow 0$ (réduction, gagne $1 e^-$)

Étape 3 : Équilibrer les électrons

- Perte : Cu perd $2 e^-$
- Gain : Ag^+ gagne $1 e^-$
- PPCM = 2

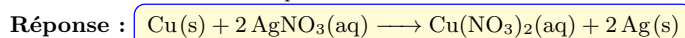
Étape 4 : Ajouter les coefficients

- Multiplier Ag par 2 : 2Ag^+ gagnent $2e^-$



Vérification :

- Cu : 1 atome .
- Ag : 2 atomes de chaque côté .
- N : 2 atomes de chaque côté .
- O : 6 atomes de chaque côté .

**d) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$** **Étape 1 : Déterminer les nombres d'oxydation**

- Fe_2O_3 : Fe = +3, O = -2
- CO : C = +2, O = -2
- Fe(s) : 0
- CO_2 : C = +4, O = -2

Étape 2 : Identifier les atomes qui changent

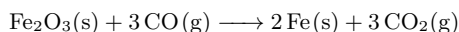
- Fe : +3 \rightarrow 0 (réduction, gagne 3 e⁻ par atome, donc 6 e⁻ pour 2 atomes)
- C : +2 \rightarrow +4 (oxydation, perd 2 e⁻)

Étape 3 : Équilibrer les électrons

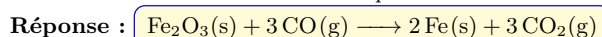
- Gain : 2 Fe³⁺ gagnent 6 e⁻
- Perte : C₂⁺ perd 2 e⁻
- PPCM = 6

Étape 4 : Ajouter les coefficients

- Multiplier CO par 3 : 3 C₂⁺ perdent 6 e⁻

**Vérification :**

- Fe : 2 atomes de chaque côté .
- C : 3 atomes de chaque côté .
- O : 3 + 3 = 6 atomes de chaque côté .

**Exercice 5 : Réactions complexes en milieu acide/basique**

Équilibrer les réactions suivantes dans le milieu indiqué :

- En milieu acide :** $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$
- En milieu basique :** $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- En milieu acide :** $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- En milieu basique :** $\text{Al}(\text{s}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq})$

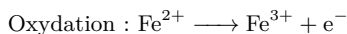
Techniques avancées pour l'exercice 5 :

- **Milieu acide :** Équilibrer O avec H₂O et H avec H⁺
- **Milieu basique :**
 - Équilibrer comme en milieu acide
 - Ajouter OH⁻ des deux côtés pour neutraliser H⁺
 - Simplifier H⁺ + OH⁻ \longrightarrow H₂O
- Pour les composés organiques, le n.o. du carbone peut être calculé par moyenne

Correction :**a) $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ en milieu acide**

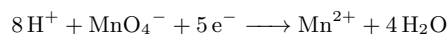
Méthode des demi-réactions :

Demi-réactions :



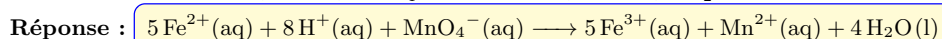
Équilibrage de la réduction :

- O : Ajouter 4 H₂O à droite : $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- H : Ajouter 8 H⁺ à gauche : $8 \text{H}^+ + \text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- Charge : Gauche = +7, Droite = +2 , Donc on ajouter 5 e⁻ à gauche



Combinaison (PPCM = 5) :

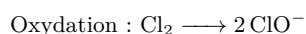
- Oxydation $\times 5$: $5 \text{Fe}^{2+} \longrightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + 5 \text{e}^-$
- Addition : $5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ + \text{MnO}_4^- \longrightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$



b) $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ en milieu basique

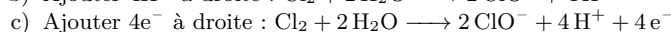
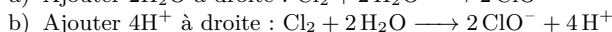
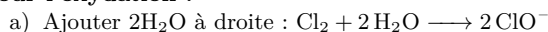
Il s'agit d'une dismutation : Cl_2 est à la fois oxydé et réduit.

Demi-réactions :

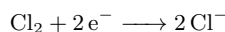


Équilibrage en milieu basique :

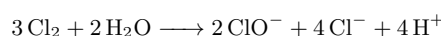
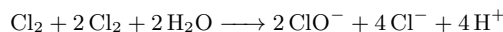
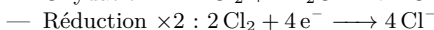
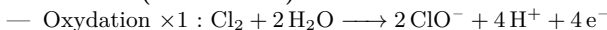
Pour l'oxydation :



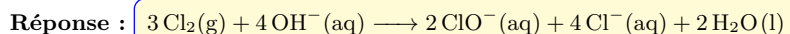
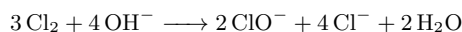
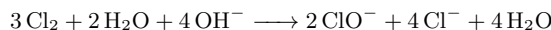
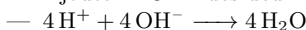
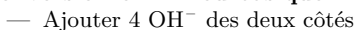
Pour la réduction :



Combinaison (PPCM = 4) :



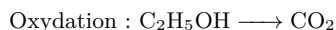
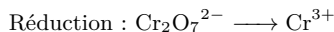
Conversion en milieu basique :



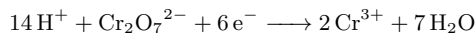
c) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g})$ en milieu acide

C'est une réaction de dosage de l'éthanol.

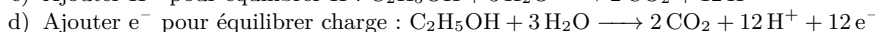
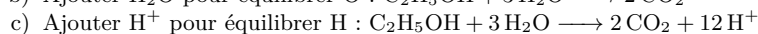
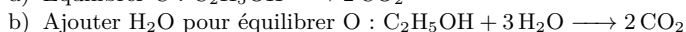
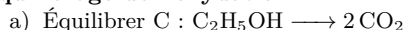
Demi-réactions :



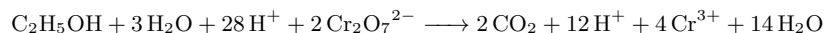
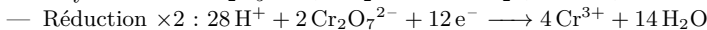
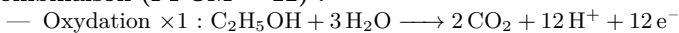
Équilibrage de la réduction (déjà vu) :



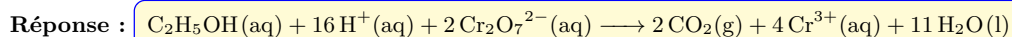
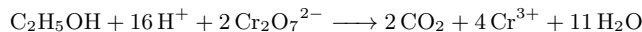
Équilibrage de l'oxydation :



Combinaison (PPCM = 12) :

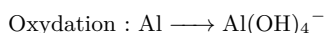


Simplification :



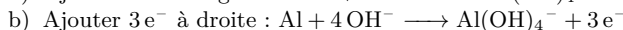
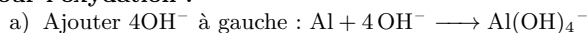
d) $\text{Al}(\text{s}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq})$ en milieu basique

Demi-réactions :

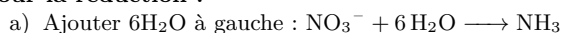


Équilibrage en milieu basique :

Pour l'oxydation :



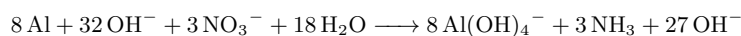
Pour la réduction :



- b) Ajouter 9OH^- à droite : $\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$
 c) Ajouter 8e^- à gauche : $\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \longrightarrow \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$

Combinaison (PPCM = 24) :

- Oxydation $\times 8$: $8\text{Al} + 32\text{OH}^- \longrightarrow 8\text{Al}(\text{OH})_4^- + 24\text{e}^-$
 — Réduction $\times 3$: $3\text{NO}_3^- + 18\text{H}_2\text{O} + 24\text{e}^- \longrightarrow 3\text{NH}_3 + 27\text{OH}^-$



Simplification :

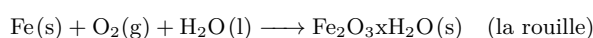


Réponse : $8\text{Al}(\text{s}) + 3\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 18\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 5\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow 8\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq}) + 3\text{NH}_3(\text{aq})$

Problèmes :

Problème 1 : Oxydation du fer dans l'eau

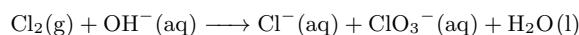
Le fer peut se corroder en présence d'eau et d'oxygène selon la réaction :



- a) Équilibrer cette réaction pour $x = 0$ (formation de Fe_2O_3)
 b) Montrer que la réaction est bien une réaction d'oxydoréduction
 c) Calculer la masse de rouille (Fe_2O_3) formée à partir de 5,6 g de fer
 d) Quel volume d' O_2 (CNTP) est nécessaire pour oxyder complètement 10 g de fer ?

Problème 2 : Dismutation du chlore

Le chlore peut subir une dismutation (auto-oxydoréduction) en milieu basique :



- a) Équilibrer cette réaction
 b) Identifier les demi-réactions d'oxydation et de réduction
 c) Quel est le rôle du chlore dans cette réaction ?
 d) Calculer le volume de Cl_2 (à 25°C et 1 atm) nécessaire pour produire 10 g de ClO_3^-

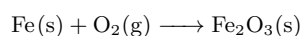
Problème 3 : Titration redox médical

En analyse médicale, on dose le glucose sanguin par oxydation avec le ferricyanure :



Problème 1 : Oxydation du fer dans l'eau

1. Équilibrage pour $x = 0$:



Nombres d'oxydation :

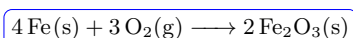
- $\text{Fe}(\text{s})$: 0
 — O_2 : 0
 — Fe_2O_3 : Fe = +3, O = -2

Changements :

- Fe : $0 \rightarrow +3$ (perd 3e^- par atome, donc 12e^- pour 4 atomes)
 — O : $0 \rightarrow -2$ (gagne 2e^- par atome, donc 12e^- pour 6 atomes d'oxygène, soit 3O_2)

PPCM = 12 :

- Multiplier Fe par 4 : perd 12e^-
 — Multiplier O_2 par 3 : gagne 12e^-



Remarque : L'eau est le milieu de corrosion (elle facilite les transferts ioniques), mais elle ne figure pas dans ce bilan simplifié pour $x = 0$.

2. Pourquoi c'est une réaction redox :

Le fer s'oxyde ($0 \rightarrow +3$) et l'oxygène se réduit ($0 \rightarrow -2$).

3. Masse de rouille formée :

$$\begin{aligned}M(\text{Fe}) &= 55,85 \text{ g/mol} \\M(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= 159,69 \text{ g/mol} \\n(\text{Fe}) &= \frac{5,6}{55,85} = 0,100 \text{ mol}\end{aligned}$$

D'après l'équation : $4 \text{ mol Fe} \rightarrow 2 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3$

$$\begin{aligned}n(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= 0,100 \times \frac{2}{4} = 0,050 \text{ mol} \\m(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= 0,050 \times 159,69 = \boxed{7,98 \text{ g}}\end{aligned}$$

4. Volume de O_2 nécessaire :

$$n(\text{Fe}) = \frac{10}{55,85} = 0,179 \text{ mol}$$

D'après l'équation : $4 \text{ mol Fe} \rightarrow 3 \text{ mol O}_2$

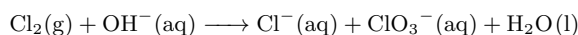
$$n(\text{O}_2) = 0,179 \times \frac{3}{4} = 0,134 \text{ mol}$$

À CNTP : $V = n \times 22,4 \text{ L/mol}$

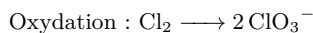
$$V(\text{O}_2) = 0,134 \times 22,4 = \boxed{3,00 \text{ L}}$$

Problème 2 : Dismutation du chlore

1. Équilibrage :

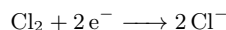


Demi-réactions :

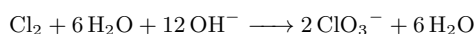
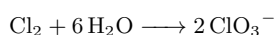
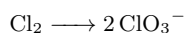


Équilibrage en milieu basique :

— Réduction :

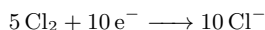


— Oxydation (méthode systématique : équilibrer O avec H_2O , H avec OH^- , puis la charge avec e^-) :

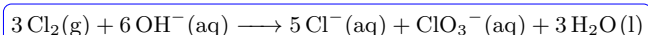
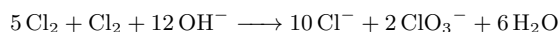
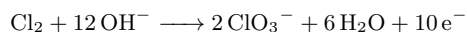


PPCM = 10 :

— Réduction $\times 5$:

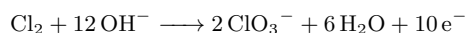


— Oxydation $\times 1$:

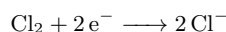


2. Demi-réactions :

— Oxydation :



— Réduction :



3. Rôle du chlore :

Le chlore est à la fois oxydant (se réduit en Cl^-) et réducteur (s'oxyde en ClO_3^-). C'est une **dismutation**.

4. Volume de Cl₂ nécessaire :

$$M(\text{ClO}_3^-) = 35,45 + 3 \times 16,00 = 83,45 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{ClO}_3^-) = \frac{10}{83,45} = 0,120 \text{ mol}$$

D'après l'équation : 3 mol Cl₂ → 1 mol ClO₃⁻

$$n(\text{Cl}_2) = 0,120 \times 3 = 0,360 \text{ mol}$$

Gaz parfait : $V = \frac{nRT}{P}$

$$V = \frac{0,360 \times 0,0821 \times 298}{1} = 8,80 \text{ L}$$

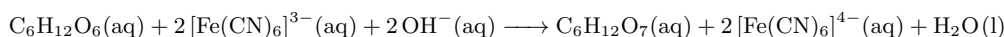
Problème 3 : Titration redox médical – Dosage du glucose sanguin

Contexte clinique

Le dosage du glucose dans le sang est un examen fondamental en médecine, crucial pour le diagnostic et le suivi du diabète. Parmi les nombreuses méthodes disponibles, celle utilisant le ferricyanure comme oxydant est historique, fiable et toujours enseignée pour sa clarté pédagogique. Elle illustre parfaitement comment une réaction d'oxydoréduction peut être transformée en un outil diagnostique précis.

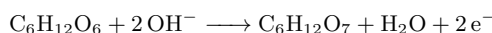
Équilibrage de la réaction

La réaction centrale est l'oxydation douce de la fonction aldéhyde du glucose en gluconate (ou acide gluconique), couplée à la réduction du ferricyanure en ferrocyanure.

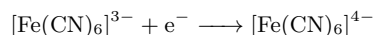


Demi-réactions (milieu basique)

— Oxydation du glucose (aldéhyde → acide carboxylique) :



— Réduction du ferricyanure :



Équilibre électronique et stoechiométrie

- Le glucose libère 2 électrons.
- Chaque ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ capte 1 électron.
- Il faut donc **2 ions ferricyanure** pour 1 glucose.

Vérification de l'équilibre atomique et des charges

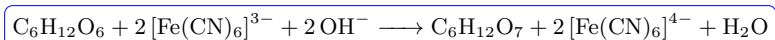
- **Atomes** : C (6=6), H (12=12+2-2), O (6+2=7+1), Fe (2=2), CN (12=12).
- **Charges** : Gauche : $2 \times (-3) + (-2) = -8$; Droite : $2 \times (-4) = -8$.

Signification médicale et principe du dosage

Cette réaction est au cœur d'une méthode classique de dosage du glucose :

- **Principe** : On ajoute un volume connu et en excès d'une solution de ferricyanure ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) au sang/plasma.
- **Réaction** : Le glucose réduit une partie du ferricyanure en ferrocyanure ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$).
- **Dosage** : On mesure ensuite l'excès de ferricyanure restant (par une étape de titrage adaptée).
- **Calcul** : La quantité de ferricyanure consommée est proportionnelle à la quantité de glucose.

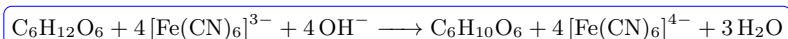
La réaction bilan est :



Pourquoi cette méthode est-elle importante ?

- Elle relie directement une réaction redox complexe à une application médicale concrète.
- Elle montre l'importance de l'équilibrage correct pour obtenir des résultats quantitatifs fiables.
- Elle illustre comment les propriétés optiques (couleur jaune du $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ disparaissant lors de sa réduction) peuvent servir de marqueur en chimie analytique médicale.

La réaction équilibrée en milieu basique est :



Cette équation traduit fidèlement le transfert de 4 électrons du glucose vers 4 ions ferricyanure, et constitue la base stoechiométrique du dosage du glucose sanguin par cette méthode redox.

7.3. Méthode des demi-réactions pour équilibrer les équations redox

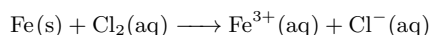
7.3.1. Pourquoi est-ce si difficile d'équilibrer les réactions redox ?

Les réactions d'oxydoréduction sont difficiles à équilibrer car une équation valide doit respecter **simultanément** : (i) la conservation des atomes et (ii) la conservation de la charge. Illustrons-le avec le fer réagissant avec le chlore.

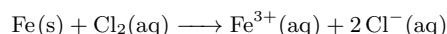
Observation (laboratoire) :

Le fer métallique réagit avec le chlore et forme des ions fer(III) et chlorure.

Écriture directe (incorrecte) :



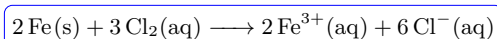
Correction intuitive (toujours incorrecte) :



	Côté gauche	Côté droit
Atomes de fer	1	1
Atomes de chlore	2	2
Charge totale	0	+3 + 2 × (-1) = +1

Problème : les atomes sont conservés, mais la charge ne l'est pas. Or une équation redox doit conserver **matière** et **charge**.

Équation correcte :



	Côté gauche	Côté droit
Atomes de fer	2	2
Atomes de chlore	6	6
Charge totale	0	2 × (+3) + 6 × (-1) = 0

Important

Double condition pour une équation redox valide :

- Conservation de la matière** : même nombre d'atomes de chaque élément.
- Conservation de la charge** : même charge électrique totale.

Ces deux conditions doivent être vérifiées **en même temps**.

7.3.2. La nécessité d'une méthode systématique

Équilibrer « au hasard » ou « par intuition » présente plusieurs problèmes :

- **Perte de temps** : On peut passer des minutes à essayer différentes combinaisons.
- **Frustration** : C'est décourageant quand on n'y arrive pas.
- **Erreurs fréquentes** : Surtout pour des réactions complexes impliquant plusieurs atomes et/ou des espèces ioniques.
- **Imprécision** : En médecine et en biologie, la précision est cruciale.

C'est pourquoi nous allons apprendre la **méthode des demi-réactions** : une approche systématique qui donne toujours une équation correcte à **condition de suivre toutes les étapes** et de **vérifier à la fin** la conservation de la matière (atomes) et de la charge.

7.3.3. Concept clé : qu'est-ce qu'une demi-réaction ?

Définition Demi-réaction

Une **demi-réaction** est la représentation d'un seul des deux processus qui composent une réaction redox :

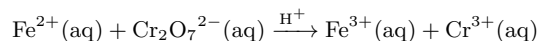
- Soit l'**oxydation** : perte d'électrons
- Soit la **réduction** : gain d'électrons

Une demi-réaction **n'existe jamais seule** dans la nature, mais c'est un outil mathématique puissant.

Application à un cas médical important : dosage du fer

En médecine, on doit souvent mesurer la concentration en fer dans le sang. Une méthode classique utilise la réaction avec l'ion dichromate. Voici comment équilibrer cette réaction étape par étape.

Énoncé du problème Soit la réaction en milieu acide :



La mention « H^+ » au-dessus de la flèche est **très importante**. Elle indique que la réaction se produit en milieu acide, ce qui nous permet d'utiliser des ions H^+ pour équilibrer l'équation.

Attention

Attention aux notations :

- Fe^{2+} : ion fer(II) (traditionnel : ion ferreux).
- Fe^{3+} : ion fer(III) (traditionnel : ion ferrique).
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: ion dichromate.
- Cr^{3+} : ion chrome(III).

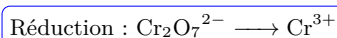
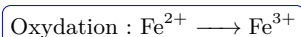
En milieu acide, on peut utiliser H^+ et H_2O librement.

Étape 1 : Identifier et séparer les deux demi-réactions

Analyse des nombres d'oxydation :

Élément	État initial	État final	Conclusion
Fer (Fe)	+2 dans Fe^{2+}	+3 dans Fe^{3+}	Oxydation (perte d'un électron)
Chrome (Cr)	+6 dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	+3 dans Cr^{3+}	Réduction (gain d'électrons)

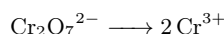
On écrit donc les demi-réactions brutes :



Étape 2 : Équilibrer les atomes autres que H et O

- **Pour le fer** : Déjà équilibré (1 atome de chaque côté)
- **Pour le chrome** : Problème! Il y a 2 atomes de chrome à gauche (Cr_2) mais seulement 1 à droite

Correction : On met un coefficient 2 devant Cr^{3+}



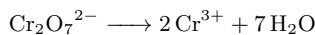
Étape 3 : Équilibrer l'oxygène avec H_2O

Seule la réduction du chrome contient de l'oxygène. Comptons :

- À gauche : 7 atomes d'oxygène (dans Cr_2O_7)
- À droite : 0 atome d'oxygène

Règle : On ajoute des molécules d'eau (H_2O) du côté qui manque d'oxygène.

Application : Puisqu'il manque 7 O à droite, on ajoute 7 H_2O à droite :



Chaque H_2O apporte 1 atome d'oxygène, donc 7 H_2O apportent 7 O.

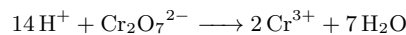
Étape 4 : Équilibrer l'hydrogène avec H^+

Maintenant, regardons l'hydrogène introduit par l'eau :

- À gauche : 0 atome d'hydrogène
- À droite : $7 \times 2 = 14$ atomes d'hydrogène (dans 7 H_2O)

Règle : En milieu acide, on utilise des ions H^+ pour équilibrer l'hydrogène.

Application : On ajoute 14 H^+ à gauche :



Étape 5 : Équilibrer la charge avec les électrons (étape cruciale!)

C'est l'étape la plus importante et souvent la plus délicate. On doit vérifier la charge électrique totale de chaque côté.

Pour l'oxydation du fer :

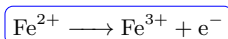


Calcul des charges :

- Gauche : +2
- Droite : +3
- Différence : +3 - (+2) = +1

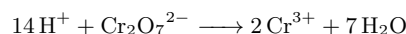
Règle : On ajoute des électrons (e^-) du côté le plus positif.

Application : Puisque la droite est plus positive de 1 unité, on ajoute 1 électron à droite :



Vérification : Gauche = +2, Droite = +3 - 1 = +2 .

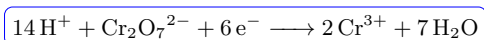
Pour la réduction du chrome :



Calcul détaillé des charges :

- À gauche : $14 \times (+1 \text{ des } \text{H}^+) + (-2 \text{ du } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = +14 - 2 = +12$
- À droite : $2 \times (+3 \text{ des } \text{Cr}^{3+}) + 0(\text{du } \text{H}_2\text{O} \text{ il est neutre}) = +6$
- Différence : +12 - (+6) = +6

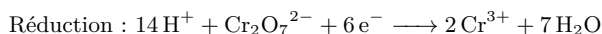
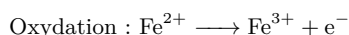
Application : La gauche est plus positive de 6 unités, on ajoute 6 électrons à gauche :



Vérification : Gauche = +14 - 2 - 6 = +6, Droite = +6 .

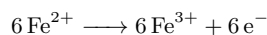
Étape 6 : Combiner les deux demi-réactions

Nous avons maintenant deux demi-réactions parfaitement équilibrées :

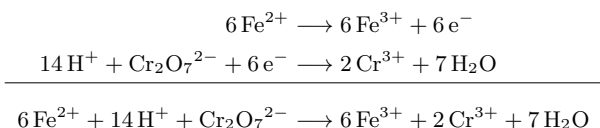


Problème : Le nombre d'électrons ne correspond pas (1 dans l'oxydation, 6 dans la réduction).

Solution : On multiplie la première équation par 6 pour avoir le même nombre d'électrons :

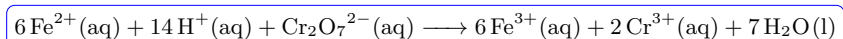


Maintenant, additionnons les deux équations :



Note : Les $6e^-$ s'annulent car ils apparaissent des deux côtés.

Équation finale équilibrée



Vérification complète :

1. Conservation de la matière :

Élément	Gauche	Droite
Fe	6	6
Cr	2	2
O	7	7
H	14	14

2. Conservation de la charge :

Calcul détaillé :

- **Gauche :** $6 \times (+2) + 14 \times (+1) + 1 \times (-2) = +12 + 14 - 2 = +24$
- **Droite :** $6 \times (+3) + 2 \times (+3) + 0 = +18 + 6 = +24$

Conclusion : Les deux conditions sont satisfaites. L'équation est parfaitement équilibrée !

Résumé méthodologique

Les 6 étapes pour équilibrer une équation redox en milieu acide :

- Séparer en oxydation et réduction
- Équilibrer les atomes (sauf H et O)
- Équilibrer O avec H₂O
- Équilibrer H avec H⁺
- Équilibrer la charge avec e⁻
- Combiner en égalisant le nombre d'électrons

Trucs mnémotechniques :

- « O avant H » : Oxygène d'abord, Hydrogène ensuite
- « Électrons en dernier » : La charge est la dernière chose à équilibrer
- « Vérifie toujours les deux » : Atomes ET charge

7.3.4. Pourquoi cette méthode est-elle si puissante ?

La méthode des demi-réactions n'est pas seulement une technique de calcul : c'est un cadre de raisonnement. Sa puissance repose sur cinq caractéristiques qui en font un outil central pour les sciences de la santé :

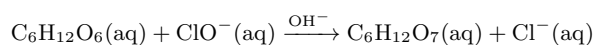
- **Systématique** : Une même procédure s'applique à toutes les réactions d'oxydoréduction. La question « par où commencer ? » disparaît : la démarche est stable et structure le raisonnement.
- **Infailible (si la procédure est respectée)** : En suivant les étapes dans l'ordre, puis en **vérifiant** à la fin la conservation des atomes et de la charge, on obtient une équation bilan correcte. Le résultat ne dépend pas d'un « coup de chance », mais d'un protocole rigoureux.
- **Pédagogique** : Chaque étape a un sens chimique : on suit explicitement le transfert d'électrons, ce qui consolide la compréhension et l'intuition.
- **Adaptable** : Réaction simple ou complexe, coefficients élevés, milieu acide ou basique : la méthode reste applicable et fournit un outil unique pour des situations variées.
- **Préparatoire** : Elle introduit le raisonnement utilisé en dosage redox et, plus largement, dans des contextes expérimentaux pertinents en biologie et en laboratoire.

Dans la section suivante, la méthode sera adaptée au milieu basique. Avant cela, il est indispensable de maîtriser parfaitement le cas du milieu acide : c'est la base du reste.

7.3.5. Application à un cas médical important : dosage du glucose sanguin

En médecine clinique, la mesure précise de la concentration en glucose sanguin constitue un examen fondamental pour le diagnostic et le suivi du diabète. Parmi les nombreuses méthodes disponibles, certaines exploitent des réactions redox en milieu basique. Considérons un exemple représentatif mettant en jeu l'oxydation du glucose par l'ion hypochlorite, réaction qui illustre parfaitement l'adaptation nécessaire de la méthode des demi-réactions au milieu basique.

Énoncé du problème clinique Soit la réaction en milieu basique entre le glucose (simplifié ici sous sa forme aldéhyde C₆H₁₂O₆) et l'ion hypochlorite ClO⁻ :



Le glucose s'oxyde en acide gluconique C₆H₁₂O₇ (l'aldéhyde devient un acide carboxylique), tandis que l'hypochlorite se réduit en chlorure.

La mention « OH⁻ » au-dessus de la flèche indique que la réaction se déroule en milieu basique : au cours de l'équilibrage par demi-réactions, on peut faire intervenir OH⁻ et H₂O, mais ils peuvent s'annuler dans l'équation bilan nette.

Attention

Notations et contexte médical :

- C₆H₁₂O₆ : Glucose (forme aldéhyde, réducteur)
- C₆H₁₂O₇ : Acide gluconique (forme acide carboxylique)
- ClO⁻ : Ion hypochlorite (oxydant, présent dans l'eau de Javel)
- Cl⁻ : Ion chlorure (produit de réduction)

En milieu basique, on utilise préférentiellement OH⁻ et H₂O pour équilibrer les atomes d'hydrogène et d'oxygène (au niveau des demi-réactions).

Étape 1 : Identifier et séparer les deux demi-réactions

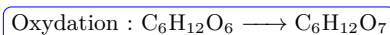
Analyse des nombres d'oxydation :

Pour le glucose, le changement clé concerne le carbone de la fonction aldéhyde. Formellement, il passe d'un nombre d'oxydation de +1 (dans l'aldéhyde) à +3 (dans l'acide carboxylique) sur le carbone terminal. Cela représente une perte de 2 électrons par molécule de glucose (si on considère uniquement ce carbone fonctionnel).

Pour l'hypochlorite, le chlore passe d'un nombre d'oxydation de +1 dans ClO^- à -1 dans Cl^- , ce qui correspond à un gain de 2 électrons.

Élément/Fonction	État initial	État final	Conclusion
Glucose (C aldéhyde)	+1 (approx.)	+3 (dans COOH)	Oxydation (perte de $2 e^-$)
Chlore (dans ClO^-)	+1	-1 dans Cl^-	Réduction (gain de $2 e^-$)

On écrit donc les demi-réactions brutes :

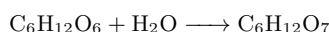


Étape 2 : Équilibrer les atomes autres que H et O

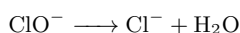
- Pour le glucose : La chaîne carbonée reste inchangée (6C, 12H). Seul un atome d'oxygène est ajouté.
- Pour l'hypochlorite : Le chlore est déjà équilibré (1 atome de chaque côté).

Étape 3 : Équilibrer l'oxygène avec H_2O

- Oxydation (glucose) : 6 O à gauche, 7 O à droite \Rightarrow ajouter 1 H_2O à gauche :

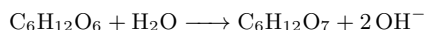


- Réduction (hypochlorite) : 1 O à gauche, 0 à droite \Rightarrow ajouter 1 H_2O à droite :

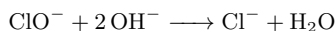


Étape 4 : Équilibrer l'hydrogène avec OH^- (spécifique au milieu basique)

- Oxydation : à l'étape 3, on a 14 H à gauche et 12 H à droite \Rightarrow ajouter 2 OH^- à droite :

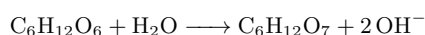


- Réduction : à l'étape 3, on a 0 H à gauche et 2 H à droite \Rightarrow ajouter 2 OH^- à gauche :

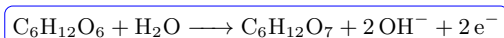


Étape 5 : Équilibrer la charge avec e^-

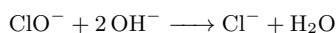
Pour l'oxydation du glucose :



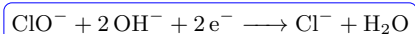
Charges : gauche 0, droite -2 \Rightarrow ajouter 2 électrons à droite :



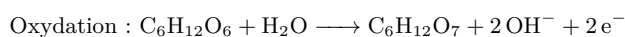
Pour la réduction de l'hypochlorite :



Charges : gauche -3, droite -1 \Rightarrow ajouter 2 électrons à droite :

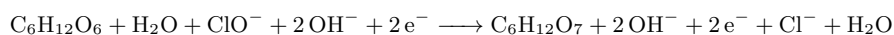


Étape 6 : Combiner les deux demi-réactions



Observation : Le nombre d'électrons correspond (2 dans chaque demi-réaction). On additionne donc directement, puis on simplifie.

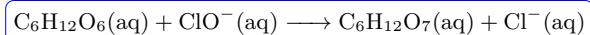
Addition :



Simplification :

- Les 2 e⁻ s'annulent.
- Les 2 OH⁻ s'annulent.
- 1 H₂O s'annule (1 à gauche, 1 à droite).

Équation finale équilibrée (bilan net)



Vérification complète

1. Conservation de la matière :

Élément	Gauche	Droite
C	6	6
H	12	12
O	6 + 1 = 7	7
Cl	1	1

2. Conservation de la charge :

- **Gauche** : ClO⁻ a une charge de -1
- **Droite** : Cl⁻ a une charge de -1

Explication pédagogique

- Au niveau des demi-réactions, OH⁻, H₂O et e⁻ peuvent apparaître pour équilibrer atomes et charges.
- Dans l'équation bilan nette, ces espèces peuvent s'annuler complètement : elles ne figurent donc pas nécessairement dans le bilan global.

Signification chimique

Important

Leçon fondamentale : En milieu basique, la méthode des demi-réactions peut faire intervenir H₂O et OH⁻, mais l'équation bilan finale doit toujours être validée par :

- la **conservation de la matière** ;
- la **conservation de la charge**.

Cette réaction illustre comment un oxydant (ici ClO⁻) peut oxyder une fonction aldéhyde en fonction acide carboxylique, et pourquoi une vérification finale systématique est indispensable.

7.3.6. Autre application : dosage/redox du H₂O₂ par MnO₄⁻ en milieu basique :

Le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ est un oxydant/réducteur **amphotère** en redox : selon le partenaire et le pH, il peut s'oxyder en O₂ ou se réduire en H₂O. Le permanganate MnO₄⁻ est un oxydant fort, mais ses **produits de réduction dépendent fortement du pH**.

Remarque : En **milieu acide**, MnO₄⁻ se réduit souvent en Mn²⁺ (solution). En **milieu basique ou neutre**, MnO₄⁻ se réduit typiquement en MnO₂(s) (précipité brun). Donc : **changer le pH change l'équation-bilan et la stœchiométrie**.

Énoncé (milieu basique)

On étudie la réaction redox entre MnO₄⁻ et H₂O₂ en milieu basique (présence de OH⁻). On s'attend à observer :

- Disparition progressive de la couleur violette du permanganate.
- Apparition possible d'un précipité brun de MnO₂(s).
- Dégagement gazeux de O₂.

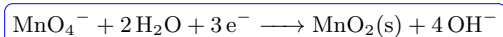
Objectif Équilibrer la réaction en **milieu basique** par la méthode des demi-équations.

Étape 1 : Identifier oxydation et réduction (nombres d'oxydation)

- Dans MnO₄⁻, le Mn est à l'état d'oxydation +VII.
- Dans MnO₂, le Mn est à +IV : **réduction** (gain d'électrons).
- Dans H₂O₂, l'oxygène est à -I; dans O₂, il est à 0 : **oxydation** (perte d'électrons).

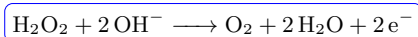
Étape 2 : Écrire les demi-équations en milieu basique

(A) Demi-équation de réduction : $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s})$ On équilibre en milieu basique en n'utilisant que H_2O et OH^- pour H/O.



Vérification rapide : O (6=6), H (4=4), charge gauche $(-1 - 3) = -4$ et droite $(0 - 4) = -4$.

(B) Demi-équation d'oxydation : $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2$

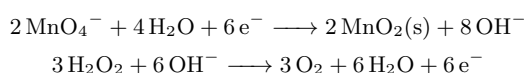


Vérification rapide : O (4=4), H (4=4), charge gauche -2 et droite -2 .

Étape 3 : Mettre au même nombre d'électrons

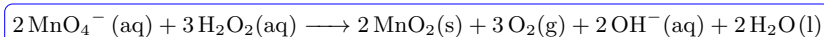
PPCM(3,2)=6.

- Multiplier (A) par 2.
- Multiplier (B) par 3.



Étape 4 : Additionner et simplifier

On additionne, puis on simplifie les espèces communes (e^- , OH^- , H_2O) :



Vérification finale (très important)

- Mn : 2 à gauche, 2 à droite.
- H : $3 \times 2 = 6$ à gauche ; $2 \times 2 = 4$ (dans $2\text{H}_2\text{O}$) + 2 (dans 2OH^-) = 6 à droite.
- O : gauche $2 \times 4 + 3 \times 2 = 14$; droite $2 \times 2 + 3 \times 2 + 2 \times 1 + 2 \times 1 = 14$.
- Charge : gauche $2 \times (-1) = -2$; droite $2 \times (-1) = -2$.

Interprétation chimique (ce que raconte l'équation)

- Le permanganate (Mn(VII)) est **réduit** en dioxyde de manganèse Mn(IV), solide brun.
- Le H_2O_2 est **oxydé** en O_2 : on peut donc observer un dégagement gazeux.
- Le milieu basique apparaît dans l'équation via OH^- et H_2O (pas de H^+).

7.3.7. Résumé méthodologique pour le milieu basique

Objectif. Équilibrer une équation d'oxydo-réduction en solution aqueuse **basique** en respectant simultanément :

- la **conservation des atomes** (matière) ;
- la **conservation de la charge** (électroneutralité globale) ;
- la disparition des **électrons** e^- de l'équation **globale** (ils ne sont qu'un outil de calcul) ;
- la cohérence avec le milieu : **absence de H^+** dans l'équation finale (milieu basique).

Principe directeur (méthode de référence). La stratégie la plus fiable consiste à équilibrer d'abord chaque demi-équation **comme en milieu acide** (en utilisant H_2O puis H^+), puis à **convertir** en milieu basique en éliminant les H^+ à l'aide de OH^- . Cette approche sépare clairement :

- l'**équilibrage atomique** (matière) ;
- l'**équilibrage électrique** (charge, via e^-) ;
- l'**adaptation au milieu** (basique : OH^- autorisé, H^+ interdit au final).

Les 6 étapes (version robuste et standardisable).

- Séparer en deux demi-équations (oxydation / réduction).**
Isoler la partie oxydée et la partie réduite. Noter explicitement :
 - *Oxydation* : perte d'électrons (production de e^-).
 - *Réduction* : gain d'électrons (consommation de e^-).
- Équilibrer tous les atomes sauf H et O.**
Ajuster les coefficients stœchiométriques pour conserver chaque élément **autre que H et O**.
 - **Conseil** : conserver les groupements qui restent intacts (ex. SO_4^{2-} , NO_3^-) si pertinent.
 - **Piège** : toucher à H/O trop tôt déclenche souvent une cascade d'erreurs.
- Équilibrer l'oxygène avec H_2O .**
Ajouter des molécules H_2O du côté déficitaire en atomes O, jusqu'à égalité du nombre de O.

d) **Équilibrer l'hydrogène provisoirement avec H^+ .**

Ajouter des ions H^+ du côté déficitaire en atomes H, jusqu'à égalité du nombre de H.

Remarque cruciale : l'apparition de H^+ à ce stade est **normale** et **intermédiaire**. Ils seront éliminés à l'étape 6 pour obtenir une écriture en milieu basique.

e) **Équilibrer la charge avec des électrons e^- .**

Calculer la charge totale de chaque côté de la demi-équation, puis ajouter e^- du côté le plus *positif* (ou le moins négatif) jusqu'à égalité des charges.

— **Contrôle instantané :** une oxydation place e^- typiquement à droite ; une réduction les place typiquement à gauche.

— **Piège :** ne pas ajouter e^- avant d'avoir terminé l'équilibrage atomique (hors H/O puis O puis H).

f) **Convertir en milieu basique, combiner, puis vérifier.**

(a) **Conversion de chaque demi-équation en basique)**

— Pour chaque H^+ présent, ajouter exactement **un OH^- des deux côtés** de la demi-équation.

— Remplacer chaque paire $H^+ + OH^-$ par H_2O .

— Simplifier ensuite les H_2O apparaissant des deux côtés (soustraction stœchiométrique).

(b) **Combinaison des demi-équations)**

— Multiplier chaque demi-équation par un entier pour obtenir le **même nombre** d'électrons échangés.

— **Additionner** les deux demi-équations (les e^- doivent se simplifier).

— Simplifier, si nécessaire, toute espèce apparaissant **des deux côtés** (souvent H_2O , parfois OH^-).

(c) **Vérification finale impérative)**

Vérifier successivement, dans cet ordre :

— Atomes (incluant **H** et **O**).

— Charge totale.

— Absence de e^- dans l'équation globale.

— Absence de H^+ dans l'équation globale (milieu basique).

— Coefficients entiers minimaux (simplification par un facteur commun).

Pièges spécifiques au milieu basique (diagnostic et prévention).

— **OH^- transporte à la fois H et O :** l'utiliser trop tôt brouille l'équilibrage et augmente fortement le risque d'incohérences.

— **Eau des deux côtés :** la présence de H_2O à gauche et à droite n'est pas un problème ; l'erreur est d'oublier de les **simplifier** (ou de simplifier avec de mauvais coefficients).

— **Neutralisation incomplète :** si H^+ subsiste dans le bilan final, la conversion en basique n'a pas été menée à terme.

— **Oubli de la charge :** une équation peut conserver les atomes mais rester fautive si la charge totale n'est pas conservée.

Trucs mnémotechniques (fiabes, orientés procédure).

— « **Acide d'abord**, basique ensuite : H_2O puis H^+ , puis OH^- pour éliminer H^+ . »

— « En basique, H^+ est **interdit à la fin**. »

— « Si O est faux, regarder H_2O ; si H est faux, regarder la conversion H^+/OH^- . »

— « Vérifier : atomes \rightarrow charges \rightarrow simplifications. »

Important

Message final : L'équilibrage en milieu basique n'est pas une suite de "trucs" mais une procédure logique : conserver la matière, conserver la charge, puis imposer les contraintes du milieu. La vérification systématique (atomes, charges, disparition de e^- et de H^+) fait partie intégrante de la rigueur scientifique attendue en sciences biomédicales.

7.4. Mise à profit des titrages d'oxydoréduction en chimie analytique

7.4.1. Introduction au titrage redox : de la théorie à la pratique analytique

Un titrage d'oxydoréduction (titrage redox) est un dosage volumétrique dans lequel la grandeur mesurée n'est pas un pH, mais un *transfert d'électrons* entre deux couples redox : l'espèce à doser (l'**analyte**) et l'espèce de concentration connue (le **titrant**). Dans un contexte analytique, l'objectif n'est pas seulement d'écrire une équation équilibrée : il s'agit d'exploiter une stœchiométrie redox reproductible pour relier une mesure de volume à une quantité de matière inconnue.

Définition Titrage redox

Un **titrage redox** est un dosage volumétrique fondé sur une réaction d'oxydoréduction rapide et quantitative entre un oxydant et un réducteur. À l'**équivalence**, les quantités de matière ont été introduites dans les proportions imposées par l'équation-bilan, ce qui permet de calculer la quantité (ou la concentration) de l'analyte.

Pourquoi choisir un titrage redox plutôt qu'un titrage acido-basique ?

- Lorsque l'espèce à doser ne possède pas de comportement acido-basique exploitable (ou que les pK_a ne permettent pas un point de virage net).
- Lorsqu'on souhaite une **sélectivité** fondée sur un potentiel redox (un oxydant donné peut oxyder certaines espèces et pas d'autres).
- Lorsque la détection instrumentale du potentiel (potentiométrie) est plus robuste que la mesure du pH dans un milieu complexe.
- Lorsque l'indicateur redox (ou l'auto-indication) offre un point final net, y compris dans des solutions colorées ou tamponnées.

7.4.1.1. Éléments clés d'un titrage redox réussi

Pour qu'un titrage redox soit analytiquement exploitable, trois exigences dominent :

- Stœchiométrie unique et constante** : une seule réaction principale doit dominer, avec une équation-bilan bien définie dans les conditions opératoires.
- Cinétique suffisamment rapide** : après chaque addition de titrant, la réaction doit être pratiquement achevée à l'échelle du temps de manipulation.
- Détection fiable du point d'équivalence** : par changement de couleur (indicateur) ou par une mesure instrumentale (potentiel redox, photométrie, etc.).

Important

Point de vigilance : une constante d'équilibre très grande est une condition *nécessaire* pour un titrage dit « quantitatif », mais elle n'est pas *suffisante* si la cinétique est lente ou si des réactions parasites consomment le titrant.

7.4.1.2. Vocabulaire opérationnel (à maîtriser absolument)

- **Point d'équivalence** : état théorique où les quantités de matière d'oxydant et de réducteur sont exactement dans les proportions stœchiométriques de l'équation-bilan.
- **Point final** : événement expérimental observé (virage d'un indicateur, saut de potentiel, rupture de pente), censé coïncider au mieux avec l'équivalence.
- **Erreur d'indication** : différence (en volume) entre point final et équivalence, minimisée par un choix judicieux d'indicateur/méthode.

7.4.2. Exemple paradigmatique : dosage de Fe^{2+} par le permanganate

7.4.2.1. Contexte analytique

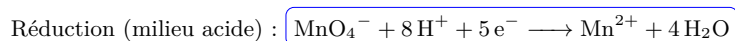
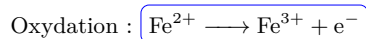
Le dosage des ions fer(II) par le permanganate est un exemple canonique car il combine :

- une stœchiométrie simple,
- une détection visuelle efficace,
- une importance historique (analyse des minerais) et une valeur pédagogique élevée.

Sur le plan chimique, l'ion permanganate MnO_4^- est un oxydant fort dont les produits de réduction dépendent du milieu : en milieu acide, il peut être réduit jusqu'à Mn^{2+} (solution incolore ou très faiblement colorée).

7.4.2.2. Fondements réactionnels

La transformation globale repose sur l'oxydation du fer(II) en fer(III) et la réduction du permanganate :



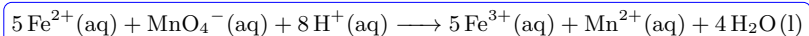
Important

Rôle du milieu acide (points conceptuels).

- Il fournit les H^+ nécessaires à la demi-réaction de réduction du permanganate.
- Il oriente le devenir du manganèse vers Mn^{2+} plutôt que vers $MnO_2(s)$ (précipité brun) qui rendrait l'analyse moins nette.
- Il limite certaines hydrolyses/complexations et contribue à stabiliser les espèces dissoutes dans des conditions reproductibles.

7.4.2.3. Équation-bilan et stœchiométrie

Après égalisation des électrons (multiplication de l'oxydation par 5), on obtient :



Lecture analytique immédiate Cette équation est la « loi de proportion » du dosage :

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 5 n(\text{MnO}_4^{-})$$

Ainsi, une mole de permanganate correspond à cinq moles de fer(II) oxydées.

Détection du point final : auto-indication du permanganate

Le permanganate a une coloration violette intense. Tant que des ions Fe^{2+} sont présents, l'ion MnO_4^{-} ajouté est consommé et la coloration disparaît. Au voisinage de l'équivalence, la première trace de MnO_4^{-} en excès confère une teinte rose-violette persistante : c'est le **point final** (pratique) du titrage.

7.4.3. Procédure analytique : logique de l'échantillon solide vers le résultat

7.4.3.1. Chaîne opératoire typique (échantillon solide)

Une analyse sur minéral, comprimé, ou matrice solide suit souvent la séquence suivante :

- Mise en solution (dissolution)** : transformation du solide en espèces dissoutes (souvent par attaque acide).
- Ajustement d'état d'oxydation** : conversion préalable de tout le fer en Fe^{2+} (si nécessaire), afin que l'analyte titré soit une forme unique.
- Clarification** : filtration/centrifugation pour retirer les insolubles et les excès de réactifs solides.
- Titration** : addition progressive du titrant KMnO_4 sous agitation, jusqu'au point final.
- Traitement des données** : calcul de $n(\text{Fe}^{2+})$, puis conversion en masse de fer et en pourcentage massique si requis.

Attention

Piège analytique majeur : réduction préalable incomplète.

Si une fraction du fer reste sous forme Fe^{3+} avant le titrage, elle n'est pas comptabilisée comme Fe^{2+} à oxyder : le volume de permanganate consommé diminue et la teneur en fer est **sous-estimée**.

7.4.3.2. Relation de calcul à l'équivalence

Soit C_T la concentration du titrant MnO_4^{-} et V_{eq} le volume versé à l'équivalence (en L). Alors :

$$n(\text{MnO}_4^{-}) = C_T V_{\text{eq}} \quad \Rightarrow \quad n(\text{Fe}^{2+}) = 5 C_T V_{\text{eq}}$$

Si le titrage porte sur un prélèvement V_P d'une solution mère de volume total V_{tot} , la quantité totale de fer(II) dans la solution mère vaut :

$$n_{\text{tot}}(\text{Fe}^{2+}) = n_P(\text{Fe}^{2+}) \frac{V_{\text{tot}}}{V_P}$$

où $n_P(\text{Fe}^{2+})$ est la quantité de matière dosée dans le prélèvement.

7.4.3.3. Du résultat chimique au résultat « matière »

Une fois $n(\text{Fe})$ obtenu, la conversion en masse est directe :

$$m(\text{Fe}) = n(\text{Fe}) M(\text{Fe})$$

et le pourcentage massique dans un échantillon de masse m_{ech} est :

$$w(\text{Fe}) = 100 \times \frac{m(\text{Fe})}{m_{\text{ech}}}$$

7.4.4. Aspects critiques, sources d'erreurs et bonnes pratiques

7.4.4.1. Facteurs chimiques (sélectivité et réactions parasites)

- **Réducteurs/oxydants concomitants** : toute espèce capable de réagir avec MnO_4^{-} fausse la mesure (consommation parasite de titrant).
- **Produits secondaires** : selon le pH et la matrice, le manganèse peut former des espèces différentes, modifiant la stœchiométrie apparente.
- **Complexation** : certains ligands peuvent stabiliser Fe^{3+} ou Fe^{2+} et influencer la vitesse ou la propreté du virage.

7.4.4.2. Facteurs expérimentaux (précision volumétrique)

- **Lecture du ménisque** : toujours à hauteur des yeux ; privilégier burettes de classe A en contexte quantitatif.
- **Agitation** : indispensable pour éviter des zones locales d'excès de titrant qui « trichent » sur la couleur.
- **Approche de l'équivalence** : ralentir le débit goutte à goutte à l'approche du virage.

7.4.4.3. Standardisation et stabilité du titrant

En pratique, un titrant redox doit être fiable : concentration connue, stable, et si besoin vérifiée par étalonnage (standardisation) sur une substance de référence. Lorsque la solution titrante évolue avec le temps, une restandardisation périodique est nécessaire pour garantir la traçabilité des résultats.

7.4.4.4. Exemples avec corrigé :

Exemple 1 : calculer la concentration (d'une solution) :

On titre $V_P = 25,0$ mL d'une solution contenant Fe^{2+} . Le titrant est KMnO_4 de concentration $C_T = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume à l'équivalence est $V_{\text{eq}} = 12,5$ mL.

Calcul

$$\begin{aligned}n(\text{MnO}_4^-) &= C_T V_{\text{eq}} = 2,00 \times 10^{-2} \times 12,5 \times 10^{-3} = 2,50 \times 10^{-4} \text{ mol} \\n(\text{Fe}^{2+}) &= 5 n(\text{MnO}_4^-) = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol} \\C(\text{Fe}^{2+}) &= \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{V_P} = \frac{1,25 \times 10^{-3}}{25,0 \times 10^{-3}} = \boxed{5,00 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}}\end{aligned}$$

Exemple 2 : pourcentage massique (solide)

Un échantillon de masse $m_{\text{ech}} = 0,500$ g est dissous et ajusté en Fe^{2+} , puis complété à $V_{\text{tot}} = 100,0$ mL. On prélève $V_P = 25,0$ mL et on titre : $C_T = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_{\text{eq}} = 12,5$ mL. On prend $M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Calcul Dans le prélèvement : $n_P(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (résultat de l'exemple 1).

Dans la solution totale :

$$\begin{aligned}n_{\text{tot}} &= n_P \frac{V_{\text{tot}}}{V_P} = 1,25 \times 10^{-3} \times \frac{100,0}{25,0} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \\m(\text{Fe}) &= n_{\text{tot}} M(\text{Fe}) = 5,00 \times 10^{-3} \times 55,85 = 2,79 \times 10^{-1} \text{ g} \\w(\text{Fe}) &= 100 \times \frac{0,279}{0,500} = \boxed{55,8\%}\end{aligned}$$

7.4.5. généralisation à d'autres systèmes redox :

Le raisonnement à suivre lors d'un dosage est toujours le même et se déroule en quatre étapes. Tout d'abord, il faut écrire l'équation chimique de la réaction qui se produit et l'équilibrer. Ensuite, on utilise la proportion définie par cette équation pour établir la relation mathématique qui s'applique au point d'équivalence entre le réactif titré et le réactif titrant. Puis, on utilise le volume de solution titrante versé pour calculer la quantité de matière qu'il contient. Enfin, on utilise cette valeur pour déterminer la grandeur que l'on cherche, comme la concentration de la solution, sa pureté ou sa teneur en masse.

Ces quatre étapes constituent une méthode universelle applicable à tout dosage redox. Pour maîtriser cette démarche systématique, les exercices suivants proposent l'analyse complète de différents systèmes redox rencontrés en pratique clinique et pharmaceutique (vitamine C, eau oxygénée, thiols).

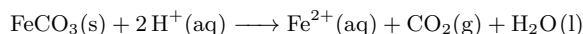
Les corrigés détaillés, utilisant les notations IUPAC et SI (Système international d'unités) cohérentes avec le cours, permettent une auto-évaluation rigoureuse et la préparation aux contrôles continus.

7.4.6. Exercices et application :

Exercice

On souhaite déterminer la teneur en fer d'un échantillon de minerai de sidérite (principalement FeCO_3) contenant également des impuretés. Pour cela, on procède selon le protocole suivant :

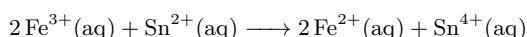
1. On dissout 1,50 g de l'échantillon solide dans de l'acide sulfurique concentré, ce qui provoque la réaction :



Cependant, une oxydation partielle par l'air peut aussi avoir lieu, transformant une partie des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} .

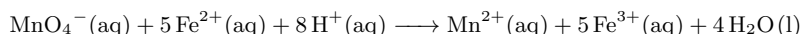
2. Pour s'assurer que tout le fer est sous forme Fe^{2+} avant le titrage, on ajoute une solution de chlorure

d'étain(II) (SnCl_2) en excès, qui réduit les ions Fe^{3+} selon :



3. L'excès de Sn^{2+} est ensuite éliminé par ajout de chlorure de mercure(II) (HgCl_2) qui donne un précipité blanc de $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ sans oxyder les ions Fe^{2+} .
4. La solution obtenue est diluée dans une fiole jaugée de 250,0 mL.
5. On prélève 20,0 mL de cette solution que l'on titre par une solution de permanganate de potassium (KMnO_4) acidifiée de concentration $C_r = 0,0250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'équation du titrage est :



Le volume équivalent mesuré est $V_{eq} = 10,4 \text{ mL}$.

a) **Détermination de la concentration en fer(II)**

- (1)- Écrire la demi-équation électronique pour le couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.
- (2)- Déterminer la quantité de matière de MnO_4^- ayant réagi à l'équivalence.
- (3)- En déduire la quantité de matière de Fe^{2+} présente dans le prélèvement de 20,0 mL.
- (4)- Calculer la concentration $C_{\text{Fe}^{2+}}$ en ions Fe^{2+} dans la fiole de 250,0 mL.

b) **Calcul de la masse et du pourcentage de fer dans l'échantillon**

- (1)- Déterminer la quantité totale de fer (en mol) dans la fiole de 250,0 mL, puis en déduire la masse de fer m_{Fe} présente dans l'échantillon initial de 1,50 g.
- (2)- Calculer le pourcentage massique en fer $w(\text{Fe})$ dans le minerai.

c) **Analyse de la pureté et des sources d'erreur**

- (1)- On suppose maintenant que le minerai est de la sidérite pure (FeCO_3). Calculer la masse théorique de fer contenue dans 1,50 g de FeCO_3 pur. Masse molaire : $M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{FeCO}_3) = 115,86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- (2)- Comparer avec la valeur expérimentale trouvée à la question 2. Le résultat est-il cohérent ? Proposer une explication si ce n'est pas le cas.
- (3)- La réduction par SnCl_2 est une étape critique. Quel serait l'effet sur le résultat du titrage si :
 - (i) L'ajout de SnCl_2 était insuffisant et que des ions Fe^{3+} restaient dans la solution avant le titrage ?
 - (ii) L'étape d'élimination de l'excès de Sn^{2+} par HgCl_2 était mal réalisée et qu'une partie des ions Sn^{2+} restait en solution ?

Justifier l'impact sur le volume équivalent et sur le pourcentage de fer calculé (surestimation ou sous-estimation).

d) **Calcul du titre massique en sidérite**

- (1)- En supposant que tout le fer provient uniquement du FeCO_3 , calculer la masse de sidérite correspondant à la quantité de fer dosée.
- (2)- En déduire le pourcentage massique (ou titre) en FeCO_3 dans l'échantillon de minerai.

Solution : Titrage redox d'un minerai de fer

Cet exercice illustre une méthode analytique classique pour déterminer la teneur en fer dans un minerai. La démarche suit un protocole expérimental précis que nous allons analyser étape par étape. L'objectif est de comprendre non seulement les calculs, mais aussi le raisonnement chimique sous-jacent.

Schéma global de la méthode

- a) **Dissolution** du minerai dans l'acide
- b) **Réduction** de tout le fer en Fe^{2+}
- c) **Titration** par permanganate de potassium
- d) **Calculs** de concentration et de pureté

Solution

Partie 1 : Détermination de la concentration en fer(II) (Fe^{2+})

Question 1.1 : Demi-équation électronique pour le couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$

Raisonnement pas à pas :

- a) Identifier les degrés d'oxydation :
 - Dans MnO_4^- : Mn a un d.o. de +7
 - Dans Mn^{2+} : Mn a un d.o. de +2
- b) Calculer la variation de degré d'oxydation :

$$\Delta d.o. = (+2) - (+7) = -5$$

Cela signifie que le manganèse **gagne 5 électrons**.

c) Écrire le squelette de la demi-équation :



d) Équilibrer les atomes autres que H et O :

— Mn est déjà équilibré (1 atome de chaque côté)

e) Équilibrer les atomes d'oxygène en ajoutant H_2O :

— Côté gauche : 4 O dans MnO_4^-

— Côté droit : 0 O

— On ajoute 4 H_2O à droite : $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

f) Équilibrer les atomes d'hydrogène en ajoutant H^+ :

— Côté droit : 8 H dans 4 H_2O

— Côté gauche : 0 H

— On ajoute 8 H^+ à gauche : $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

g) Équilibrer les charges électriques en ajoutant des électrons :

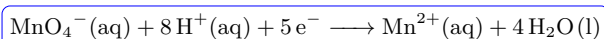
— Côté gauche : -1 (de MnO_4^-) + $+8$ (de 8 H^+) = $+7$

— Côté droit : $+2$ (de Mn^{2+}) + 0 (de H_2O) = $+2$

— Différence de charge : $+2 - (+7) = -5$

— On ajoute donc 5 électrons à gauche

Résultat final :



Interprétation : Cette demi-équation montre que le permanganate est un **oxydant puissant** qui, en milieu acide, accepte 5 électrons pour se réduire en ion manganèse(II).

Question 1.2 : Quantité de matière de MnO_4^- à l'équivalence

Rappel de formule fondamentale : Pour une solution de concentration connue, la quantité de matière n se calcule par :

$$n = C \times V$$

où :

— n : quantité de matière en mol

— C : concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

— V : volume en L

Application numérique :

$$\begin{aligned} n(\text{MnO}_4^-) &= C_r \times V_{eq} \\ &= 0,0250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10,4 \cdot 10^{-3} \text{ L} \\ &= 2,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Vérification des ordres de grandeur :

— $C_r = 0,025 \text{ mol/L}$: Concentration du réactif titrant (ici, le permanganate de potassium).

— $V_{eq} = 10,4 \text{ mL} = 0,0104 \text{ L}$: volume raisonnable

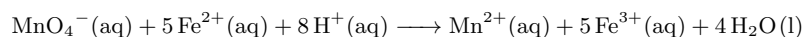
— Produit : $0,025 \times 0,0104 \approx 0,000260$: cohérent

$$n(\text{MnO}_4^-) = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Question 1.3 : Quantité de matière de Fe^{2+} dans le prélèvement

Étape cruciale : Utiliser la stœchiométrie de la réaction de titrage.

Rappel de l'équation bilan :



Analyse des coefficients stœchiométriques :

— 1 molécule de MnO_4^- réagit avec 5 ions Fe^{2+}

— Donc le rapport molaire est : $\frac{n(\text{Fe}^{2+})}{n(\text{MnO}_4^-)} = \frac{5}{1} = 5$

Calcul :

$$\begin{aligned}n(\text{Fe}^{2+}) &= 5 \times n(\text{MnO}_4^-) \\ &= 5 \times 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ &= 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Donc : Dans les 20,0 mL prélevés, il y a $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions fer(II).

Question 1.4 : Concentration en Fe^{2+} dans la fiole de 250,0 mL

Étape 1 : Calculer la quantité totale de Fe^{2+} dans la fiole Le prélèvement de 20,0 mL représente une fraction de la solution totale :

$$\frac{V_{\text{prélèvement}}}{V_{\text{fiole}}} = \frac{20,0 \text{ mL}}{250,0 \text{ mL}} = \frac{1}{12,5} = 0,08$$

Donc la quantité totale dans la fiole est :

$$\begin{aligned}n_{\text{tot}}(\text{Fe}^{2+}) &= n(\text{Fe}^{2+})_{\text{dans } 20 \text{ mL}} \times \frac{V_{\text{fiole}}}{V_{\text{prélèvement}}} \\ &= 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{250,0 \text{ mL}}{20,0 \text{ mL}} \\ &= 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 12,5 \\ &= 1,625 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\end{aligned}$$

Étape 2 : Calculer la concentration La concentration est donnée par :

$$C = \frac{n}{V}$$

Application :

$$\begin{aligned}C_{\text{Fe}^{2+}} &= \frac{n_{\text{tot}}(\text{Fe}^{2+})}{V_{\text{fiole}}} \\ &= \frac{1,625 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{250,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}} \quad (\text{conversion mL en L}) \\ &= \frac{0,01625 \text{ mol}}{0,2500 \text{ L}} \\ &= 0,065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

Arrondissement significatif : Les données ont 3 chiffres significatifs (1,50 g ; 0,0250 mol/L ; 10,4 mL), donc :

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Partie 2 : Calcul de la masse et du pourcentage de fer

Question 2.1 : Masse de fer dans l'échantillon

Raisonnement : Nous venons de calculer la quantité totale de fer dans la fiole de 250,0 mL, qui correspond exactement au fer présent dans les 1,50 g de minerai dissous.

Calcul de la masse de fer :

$$\begin{aligned}m_{\text{Fe}} &= n_{\text{tot}}(\text{Fe}^{2+}) \times M(\text{Fe}) \\ &= 1,625 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \times 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0,907 \text{ g}\end{aligned}$$

Vérification :

- $n_{\text{Fe}} \approx 0,01625 \text{ mol}$
- $M_{\text{Fe}} \approx 55,85 \text{ g/mol}$
- Produit $\approx 0,907 \text{ g}$: cohérent

$$m_{\text{Fe}} = 0,907 \text{ g}$$

Question 2.2 : Pourcentage massique en fer

Définition : Le pourcentage massique représente la masse de fer divisée par la masse totale de l'échantillon, multiplié par 100.

$$w(\text{Fe}) = \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{échantillon}}} \times 100$$

Application :

$$\begin{aligned}w(\text{Fe}) &= \frac{0,907 \text{ g}}{1,50 \text{ g}} \times 100 \\ &= 0,605 \times 100 \\ &= 60,5 \%\end{aligned}$$

Attention : Ce résultat est cohérent car inférieur à 100%.

$$w(\text{Fe}) = 60,5 \%$$

Partie 3 : Analyse de la pureté et des sources d'erreur

Question 3.1 : Masse théorique de fer dans FeCO_3 pur

Calcul de la fraction massique : Dans FeCO_3 pur, la fraction massique de fer est :

$$f_{\text{Fe}} = \frac{M(\text{Fe})}{M(\text{FeCO}_3)}$$

Application :

$$\begin{aligned}f_{\text{Fe}} &= \frac{55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{115,86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 0,4819 \quad (\text{soit } 48,19\%)\end{aligned}$$

Masse de fer dans 1,50 g de FeCO_3 pur :

$$\begin{aligned}m_{\text{Fe,théorique}} &= m_{\text{échantillon}} \times f_{\text{Fe}} \\ &= 1,50 \text{ g} \times 0,4819 \\ &= 0,7228 \text{ g}\end{aligned}$$

$$m_{\text{Fe,théorique}} = 0,723 \text{ g}$$

Question 3.2 : Comparaison et interprétation

Comparaison des valeurs :

- Masse expérimentale : 0,907 g
- Masse théorique (si pur) : 0,723 g
- Rapport : $\frac{0,907}{0,723} \approx 1,25$

L'expérience donne une valeur **1,25 fois plus grande** que la valeur théorique attendue pour de la sidérite pure.

Explications possibles :

- Le minerai n'est pas uniquement composé de sidérite :** Il pourrait contenir d'autres composés plus riches en fer (magnétite Fe_3O_4 à 72,4% Fe, hématite Fe_2O_3 à 70% Fe) en plus de FeCO_3 .
- Erreur systématique dans le titrage :** Par exemple, excès de permanganate versé dû à une mauvaise détection de l'équivalence.
- Interférences chimiques :** D'autres espèces réductrices présentes dans le minerai pourraient aussi réagir avec le permanganate.

Conclusion : Le minerai analysé est plus riche en fer que la sidérite pure, car il contient probablement d'autres minéraux ferrières.

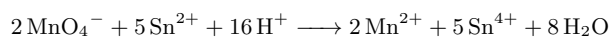
Question 3.3 : Effets d'erreurs dans la réduction

(i) Réduction par SnCl_2 insuffisante : Si des ions Fe^{3+} restent dans la solution :

- Ils ne réagissent pas avec MnO_4^- (le titrage ne dose que Fe^{2+})
- Résultat : $n(\text{Fe}^{2+})$ mesuré $< n(\text{Fe})$ total
- Conséquence : **sous-estimation** de la teneur en fer
- Effet sur V_{eq} : plus petit que la valeur correcte

(ii) **Élimination incomplète de Sn^{2+}** : Si des ions Sn^{2+} restent en solution :

- Sn^{2+} est aussi réducteur et réagit avec MnO_4^- :



- Le permanganate oxyde à la fois Fe^{2+} ET Sn^{2+}
- Résultat : V_{eq} mesuré $> V_{eq}$ correct (pour Fe^{2+} seul)
- Conséquence : **surestimation** de la teneur en fer

Partie 4 : Calcul du titre massique en sidérite

Question 4.1 : Masse de sidérite correspondante

Hypothèse : Tout le fer dosé provient uniquement de FeCO_3 .

Calcul de la quantité de FeCO_3 :

$$\begin{aligned} n(\text{FeCO}_3) &= n_{\text{tot}}(\text{Fe}^{2+}) \quad (1 \text{ atome Fe par molécule FeCO}_3) \\ &= 1,625 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \end{aligned}$$

Calcul de la masse :

$$\begin{aligned} m(\text{FeCO}_3) &= n(\text{FeCO}_3) \times M(\text{FeCO}_3) \\ &= 1,625 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \times 115,86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1,88 \text{ g} \end{aligned}$$

Observation : Cette masse (1,88 g) est supérieure à la masse de l'échantillon (1,50 g)!

$$m(\text{FeCO}_3) = 1,88 \text{ g} > 1,50 \text{ g}$$

Question 4.2 : Pourcentage massique en FeCO_3

Calcul formel :

$$w(\text{FeCO}_3) = \frac{m(\text{FeCO}_3)}{m_{\text{échantillon}}} \times 100$$

Application :

$$w(\text{FeCO}_3) = \frac{1,88 \text{ g}}{1,50 \text{ g}} \times 100 = 125 \%$$

Interprétation : Ce résultat supérieur à 100% confirme que l'hypothèse "tout le fer provient uniquement de FeCO_3 " est fautive. Le minerai contient d'autres composés ferrifères plus concentrés en fer.

Résumé des résultats

Grandeur	Valeur	Commentaire
$n(\text{MnO}_4^-)$	$2,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	Correct
$n(\text{Fe}^{2+})$ dans 20 mL	$1,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	Correct
$C_{\text{Fe}^{2+}}$	$0,0650 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Correct
m_{Fe} expérimentale	0,907 g	Correct
$w(\text{Fe})$	60,5 %	Cohérent
m_{Fe} théorique (pur)	0,723 g	Référence
$w(\text{FeCO}_3)$	125 %	Confirme présence d'autres minéraux

Compétences développées

À travers cet exercice, vous avez pratiqué :

- a) **Le raisonnement stœchiométrique** : utilisation des coefficients d'une équation bilan
- b) **Les calculs de concentration** : $n = C \times V$
- c) **La gestion des dilutions** : facteurs de dilution
- d) **Le calcul de pourcentages massiques**
- e) **L'analyse critique de résultats** : détection d'incohérences
- f) **L'identification de sources d'erreur** : importance du protocole

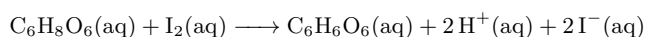
Conseils pour la pratique

- **Toujours vérifier** l'ordre de grandeur des résultats
- **Comprendre le protocole** avant de calculer
- **Identifier les hypothèses** sous-jacentes
- **Être critique** face à des résultats improbables
- **Réfléchir aux implications chimiques** des erreurs potentielles

Exercice

Dans le secteur pharmaceutique, le contrôle qualité des médicaments est essentiel. On souhaite vérifier la teneur en acide ascorbique (vitamine C, $C_6H_8O_6$) d'un comprimé vendu comme supplément, annoncé à 500 mg par comprimé. La méthode utilisée est un titrage indirect par l'iode (iodométrie).

Principe : L'acide ascorbique est un réducteur qui réagit rapidement et quantitativement avec le diiode (I_2) selon la réaction :



Le point final est détecté par l'apparition de la couleur bleue de l'empois d'amidon en présence d'un excès de diiode.

Protocole expérimental

1. **Préparation de la solution titrante de diiode** : On dissout 6,35 g de diiode (I_2) solide et 20 g d'iodure de potassium (KI) solide dans un peu d'eau. On complète à 500,0 mL avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée. (*L'iodure de potassium permet de solubiliser le diiode en formant l'ion triiodure I_3^- , mais pour la stœchiométrie, on considère l'équivalent en I_2 .*)
2. **Préparation de la solution à titrer** : On broie finement un comprimé de masse totale $m_{\text{comprimé}} = 0,650$ g. On dissout la poudre dans de l'eau acidifiée (acide oxalique $H_2C_2O_4$ pour stabiliser la vitamine C). On filtre pour éliminer les excipients insolubles et on complète la solution filtrée à 250,0 mL (Solution S).
3. **Titration** : On prélève $V_P = 20,0$ mL de la solution S dans un erlenmeyer. On ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon comme indicateur. On titre avec la solution de diiode. Le volume équivalent moyen obtenu sur trois essais est $V_{eq} = 17,2$ mL.

Données

- Masse molaire de l'acide ascorbique : $M(C_6H_8O_6) = 176,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse molaire du diiode : $M(I_2) = 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- L'acide oxalique ($H_2C_2O_4$) n'interfère pas avec le diiode dans les conditions du titrage.

Questions

- a) **Étude de la solution titrante**
 - a) Calculer la concentration théorique C_T (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de la solution de diiode préparée au point 1 du protocole. On supposera que la masse pesée est exacte et que la dissolution est complète.
 - b) Pourquoi utilise-t-on de l'iodure de potassium (KI) pour préparer cette solution ?
- b) **Stœchiométrie du titrage**
 - a) Identifier l'oxydant et le réducteur dans la réaction de dosage. Justifier en rappelant les définitions.
 - b) Écrire les demi-équations électroniques des couples mis en jeu :
 - Couple de l'acide ascorbique : $C_6H_8O_6 / C_6H_6O_6$
 - Couple du diiode : I_2 / I^-
 - c) Retrouver l'équation bilan de la réaction de dosage. Quelle est la relation stœchiométrique à l'équivalence entre les quantités de matière de diiode et d'acide ascorbique ?
- c) **Détermination de la masse de vitamine C dans le comprimé**
 - a) Calculer la quantité de matière de diiode $n(I_2)_{eq}$ ayant réagi à l'équivalence pour le prélèvement de 20,0 mL.
 - b) En déduire la quantité de matière d'acide ascorbique n_A présente dans ce prélèvement.
 - c) Calculer la quantité totale d'acide ascorbique n_{tot} dans la fiole de 250,0 mL (solution S).

- d) Calculer la masse d'acide ascorbique m_{exp} correspondante, exprimée en milligrammes.
- d) **Contrôle qualité et interprétation**

- a) Calculer le pourcentage massique (ou le titre) en acide ascorbique dans le comprimé analysé.

$$\text{Titre} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{comprimé}}} \times 100$$

- b) L'étiquette annonce 500 mg de vitamine C par comprimé. Le résultat expérimental est-il conforme ? Si non, proposer deux explications réalistes (liées au produit ou au protocole) pouvant justifier l'écart observé.
- c) Pourquoi l'acide oxalique est-il ajouté lors de la préparation de la solution S ? Quel serait l'effet d'un milieu basique sur la vitamine C et sur le résultat du dosage ?
- e) **Analyse des incertitudes et des variantes du protocole**
- a) **Sensibilité à l'oxydation de l'air** : La vitamine C en solution aqueuse peut être lentement oxydée par le dioxygène dissous.
- Quel serait l'effet d'un temps d'attente trop long entre la préparation de la solution S et son titrage sur la masse m_{exp} déterminée ?
 - Cela conduirait-il à une **surestimation** ou une **sous-estimation** de la teneur en vitamine C ? Justifier.
- b) **Utilisation d'un indicateur** : Pourquoi utilise-t-on de l'empois d'amidon ? À quel moment l'ajoute-t-on généralement et pourquoi ? Que se passerait-il si on l'ajoutait au tout début du titrage ?
- c) **Problème de solubilité** : La solution titrante de diiode n'est pas stable sur le long terme. Pour un contrôle qualité routinier, on utilise souvent une méthode de titrage en retour (iodométrie indirecte).
- Proposer un protocole en deux étapes : (i) Ajouter un volume connu et en excès d'une solution de diiode de concentration connue à la solution S. (ii) Titrer l'excès de diiode par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).
 - Écrire l'équation de la réaction entre le thiosulfate et le diiode : $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (tétrationate).
 - Expliquer en quoi cette méthode peut être plus précise pour doser un réducteur comme la vitamine C.

Solution

Dosage de la vitamine C par iodométrie

1. Étude de la solution titrante

1.a. Concentration théorique C_T de la solution de diiode Données :

- Masse de diiode pesée : $m(\text{I}_2) = 6,35 \text{ g}$
- Masse molaire du diiode : $M(\text{I}_2) = 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Volume final de la solution : $V = 500,0 \text{ mL} = 0,5000 \text{ L}$

Calcul détaillé :

- a) **Calcul de la quantité de matière de diiode :**

$$n(\text{I}_2) = \frac{m(\text{I}_2)}{M(\text{I}_2)} = \frac{6,35}{253,8}$$

Calcul intermédiaire :

$$\frac{6,35}{253,8} = \frac{635}{2538} \times 10^{-2} \approx 0,2502 \times 10^{-1} = 0,02502$$

Plus précisément :

$$\frac{6,35}{253,8} = \frac{6,35 \times 100}{253,8 \times 100} = \frac{635}{25380} = \frac{127}{5076} \approx 0,02502$$

On garde 3 chiffres significatifs :

$$n(\text{I}_2) = 0,0250 \text{ mol}$$

- b) **Calcul de la concentration :**

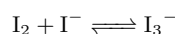
$$C_T = \frac{n(\text{I}_2)}{V} = \frac{0,0250}{0,5000}$$

$$C_T = 0,0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_T = 0,0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1.b. Rôle de l'iodure de potassium KI Le diiode (I_2) est peu soluble dans l'eau pure (solubilité $\approx 0,0013 \text{ mol/L}$ à 25°C). Pour augmenter sa solubilité et préparer une solution concentrée, on utilise de l'iodure de potassium.

Mécanisme :



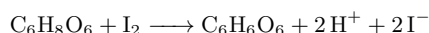
- Formation du complexe **ion triiodure** I_3^- , beaucoup plus soluble dans l'eau
- La réaction est rapide et réversible
- En présence de vitamine C, le I_2 est consommé, déplaçant l'équilibre vers la gauche
- On peut donc considérer que tout le diiode est disponible pour la réaction

2. Stoechiométrie du titrage

2.a. Identification de l'oxydant et du réducteur Définitions :

- **Oxydant** : espèce chimique qui capte des électrons (se réduit)
- **Réducteur** : espèce chimique qui cède des électrons (s'oxyde)

Analyse de la réaction :



- **Diiodure (I_2)** : passe de l'état d'oxydation 0 à -1 (dans I^-) → il gagne des électrons → c'est l'oxydant
- **Acide ascorbique ($C_6H_8O_6$)** :
 - Forme oxydée : $C_6H_6O_6$ (acide déhydroascorbique)
 - Forme réduite : $C_6H_8O_6$ (acide ascorbique)
 - Perte de 2H (équivalent à perte de $2e^- + 2H^+$) → c'est le réducteur

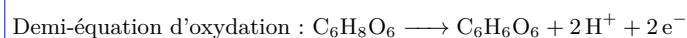
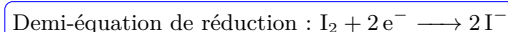


2.b. Demi-équations électroniques Couple I_2/I^- :

- Réduction : $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$

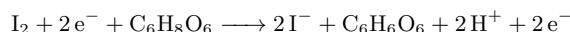
Couple $C_6H_6O_6/C_6H_8O_6$:

- Le passage de $C_6H_8O_6$ à $C_6H_6O_6$ correspond à une oxydation
- On perd 2 atomes H, ce qui équivaut à la perte de 2 électrons et 2 protons
- Oxydation : $C_6H_8O_6 \rightarrow C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2e^-$

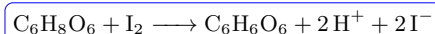


2.c. Équation bilan et relation stoechiométrique Obtention de l'équation bilan :

Addition des deux demi-équations (les électrons s'annulent) :



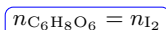
Simplification :



Relation stoechiométrique :

D'après l'équation bilan, les coefficients stoechiométriques sont 1 pour $C_6H_8O_6$ et 1 pour I_2 .

Donc à l'équivalence :



1 mole de vitamine C réagit avec 1 mole de diiode

3. Détermination de la masse de vitamine C dans le comprimé

3.a. Quantité de matière de diiode à l'équivalence Données :

- Concentration de la solution titrante : $C_T = 0,0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Volume équivalent : $V_{eq} = 17,2 \text{ mL} = 0,0172 \text{ L}$

$$n(I_2)_{eq} = C_T \times V_{eq}$$

$$n(I_2)_{eq} = 0,0500 \times 0,0172$$

Calcul détaillé :

$$0,0500 \times 0,0172 = 0,0500 \times (1,72 \times 10^{-2}) = 8,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(I_2)_{eq} = 8,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

3.b. Quantité d'acide ascorbique dans le prélèvement D'après la relation stoechiométrique : $n_{C_6H_8O_6} = n_{I_2}$

$$n_A = n(I_2)_{\text{eq}} = 8,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_A = 8,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

3.c. Quantité totale dans la fiole de 250,0 mL Raisonement :

— Le prélèvement de 20,0 mL représente une fraction de la solution S (250,0 mL)

— Facteur de dilution : $\frac{250,0}{20,0} = 12,5$

$$n_{\text{tot}} = n_A \times \frac{V_S}{V_P}$$
$$n_{\text{tot}} = 8,60 \times 10^{-4} \times \frac{250,0}{20,0}$$
$$n_{\text{tot}} = 8,60 \times 10^{-4} \times 12,5$$

Calcul détaillé :

$$8,60 \times 10^{-4} \times 12,5 = 8,60 \times 12,5 \times 10^{-4} = 107,5 \times 10^{-4} = 1,075 \times 10^{-2}$$

$$n_{\text{tot}} = 1,075 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

3.d. Masse d'acide ascorbique expérimentale Donnée : $M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$m_{\text{exp}} = n_{\text{tot}} \times M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$$
$$m_{\text{exp}} = 1,075 \times 10^{-2} \times 176,12$$

Calcul détaillé étape par étape :

a) $1,075 \times 10^{-2} = 0,01075$

b) $0,01075 \times 176,12 = ?$

Calcul :

$$0,01075 \times 176 = 1,892$$

$$0,01075 \times 0,12 = 0,00129$$

$$\text{Total} = 1,892 + 0,00129 = 1,89329$$

Soit $m_{\text{exp}} = 1,893 \text{ g}$

Conversion en milligrammes :

$$1,893 \text{ g} = 1893 \text{ mg}$$

$$m_{\text{exp}} = 1893 \text{ mg}$$

4. Contrôle qualité et interprétation

4.a. Pourcentage massique dans le comprimé Donnée : $m_{\text{comprimé}} = 0,650 \text{ g}$

$$\text{Titre} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{comprimé}}} \times 100$$

$$\text{Titre} = \frac{1,893}{0,650} \times 100$$

Calcul détaillé :

$$\frac{1,893}{0,650} = 2,9123\dots$$

$$2,9123 \times 100 = 291,23$$

$$\text{Titre} \approx 291\%$$

4.b. Conformité et explications Comparaison :

— Annoncé : 500 mg = 0,500 g

— Mesuré : 1893 mg = 1,893 g

$$\frac{1,893}{0,500} = 3,786 \text{ (environ 3,8 fois plus)}$$

Conclusion : Le résultat expérimental n'est **pas conforme**.

Deux explications réalistes :

a) Explication liée au protocole :

- La solution de diode n'est pas à la concentration théorique de $0,0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Causes possibles :
 - Erreur de pesée (masse réelle de I_2 différente de 6,35 g)
 - Diode impur ou partiellement sublimé
 - Volume final incorrect (erreur de jauge)

b) Explication liée au produit :

- Présence d'autres substances réductrices dans le comprimé
- Les excipients ou additifs pourraient réagir avec le diode
- Filtration insuffisante n'éliminant pas tous les interférents

4.c. Rôle de l'acide oxalique Rôle principal : Stabiliser la vitamine C en acidifiant le milieu.

Justification :

- La vitamine C s'oxyde lentement à l'air, surtout en milieu neutre ou basique
- En milieu acide, cette oxydation est ralentie
- L'acide oxalique est choisi car il n'interfère pas avec le diode

Effet d'un milieu basique :

a) Sur la vitamine C :

- Oxydation accélérée par l'oxygène de l'air
- Diminution de la concentration réelle pendant le dosage

b) Sur le dosage :

- Réaction parasite : $\text{I}_2 + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{I}^- + \text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}$
- Formation d'hypoiodite (IO^-) qui est aussi un oxydant
- Consommation supplémentaire de diode
- Résultat faussé (surestimation de la vitamine C)

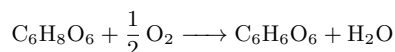
5. Analyse des incertitudes et variantes

5.a. Sensibilité à l'oxydation de l'air Effet d'un temps d'attente trop long :

- Une partie de la vitamine C est oxydée par l'oxygène dissous
- Il reste moins de vitamine C à titrer
- Le volume équivalent V_{eq} sera plus faible

Sous-estimation de la masse de vitamine C

Justification détaillée :



La vitamine C disparaît progressivement, donc $n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}$ diminue. Comme V_{eq} est proportionnel à $n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}$, on mesure un V_{eq} trop petit, d'où une masse calculée trop faible.

5.b. Utilisation de l'empois d'amidon Pourquoi utiliser l'amidon ?

- L'amidon forme avec le diode un complexe bleu-violet intense
- Très sensible : détecte des traces de diode ($\approx 10^{-5} \text{ M}$)
- Virage franc et facile à observer

Moment d'ajout optimal :

- On l'ajoute généralement **en fin de titrage**, quand la couleur jaune pâle du diode devient très faible
- Justification : Si ajouté trop tôt, le complexe amidon- I_2 peut piéger le diode et ralentir la réaction
- Le virage serait moins net et progressif

Conséquence d'un ajout au début :

- Formation du complexe dès le début
- Réaction ralentie (diode piégé dans le complexe)
- Virage progressif (bleu qui s'intensifie)
- Difficulté à repérer précisément l'équivalence

5.c. Titrage en retour (iodométrie indirecte) Protocole en deux étapes :

a) Étape 1 : Réaction avec excès de diode

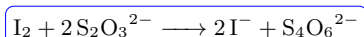
- Prélever un volume V_S de la solution S
- Ajouter un volume V_{I_2} connu d'une solution de diode de concentration C_{I_2}
- Cet ajout doit être en large excès par rapport à la vitamine C
- Laisser réagir complètement : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{I}^-$

b) Étape 2 : Dosage de l'excès de diode

- Titrer l'excès de diode par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$
- Équation : $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

- Ajouter l'empois d'amidon en fin de titrage

Équation thiosulfate-diode :



Tétrathionate : $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (ion tétrathionate)

Avantages de cette méthode :

- Stabilité des solutions :**
 - La solution de thiosulfate est plus stable que celle de diode
 - On peut préparer une solution de thiosulfate étalon primaire
- Précision accrue :**
 - On travaille par différence (excès connu - excès titré)
 - Moins sensible aux erreurs de lecture du volume équivalent
- Adaptation aux réactions lentes :**
 - On laisse le temps à la réaction vitamine C - diode d'être complète
 - Pas de problème de vitesse de réaction pendant le titrage
- Sélectivité :**
 - Possibilité de doser plusieurs réducteurs successivement
 - Meilleure spécificité dans les mélanges complexes

Calcul type avec cette méthode :

$$n_{\text{I}_2, \text{initial}} = C_{\text{I}_2} \times V_{\text{I}_2}$$

$$n_{\text{I}_2, \text{excès}} = \frac{1}{2} \times C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times V_{\text{eq}}$$

$$n_{\text{I}_2, \text{réagi}} = n_{\text{I}_2, \text{initial}} - n_{\text{I}_2, \text{excès}}$$

$$n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = n_{\text{I}_2, \text{réagi}}$$

Dosage oxydoréducteur d'un antiseptique à base de peroxyde d'hydrogène

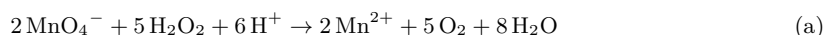
Exercice

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est couramment utilisé comme antiseptique et désinfectant en solution aqueuse. Dans le cadre du contrôle qualité, il est nécessaire de vérifier expérimentalement la teneur réelle en H_2O_2 d'un lot commercial, annoncée à 3% (m/V).

Le dosage est réalisé par titrage d'oxydoréduction en milieu acide à l'aide d'une solution de permanganate de potassium (KMnO_4). Une méthode alternative de confirmation par iodométrie sera ensuite discutée.

Données chimiques et analytiques :

- En milieu acide, l'ion permanganate MnO_4^- est réduit en ion Mn^{2+} .
- Réaction globale du titrage (milieu H_2SO_4) :



- Le permanganate de potassium est auto-indicateur : l'équivalence est repérée par l'apparition d'une coloration rose pâle persistante.
- Masses molaires :
 - $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - $M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 134,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Densité mesurée de la solution antiseptique : $\rho = 1,010 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Conditions expérimentales :

- Concentration de la solution titrante en permanganate : $C_{\text{MnO}_4^-} = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Volume de solution antiseptique prélevé : $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10,0 \text{ mL}$
- Volume de permanganate versé à l'équivalence : $V_{\text{eq}} = 14,8 \text{ mL}$
- Titre annoncé par le fabricant : « Solution de H_2O_2 à 3% (m/V) »

Travail demandé

- Analyse stœchiométrique**
 - Établir les demi-équations d'oxydation et de réduction correspondant aux couples mis en jeu.
 - Vérifier l'équilibrage de l'équation globale donnée.
 - Déduire la relation stœchiométrique liant les quantités de matière de MnO_4^- et de H_2O_2 à l'équivalence.
- Détermination de la teneur en H_2O_2**
 - Calculer la quantité de matière de permanganate consommée à l'équivalence.
 - En déduire la quantité de matière de H_2O_2 contenue dans le prélèvement.

- c) Calculer la concentration molaire de H_2O_2 dans la solution antiseptique.
- d) En déduire la concentration massique correspondante (en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).
- c) **Contrôle de conformité du produit**
 - a) Calculer le titre massique de la solution en pourcentage (m/V).
 - b) Comparer la valeur obtenue à celle indiquée sur l'étiquette du produit.
 - c) Estimer la densité théorique de la solution en supposant qu'elle ne contient que de l'eau et du H_2O_2 , puis discuter l'écart éventuel avec la densité mesurée.
- d) **Méthode de confirmation : dosage iodométrique**
 - a) Écrire l'équation de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ion iodure en milieu acide.
 - b) Décrire le principe et les étapes d'un dosage indirect du H_2O_2 par iodométrie.
 - c) Discuter l'intérêt analytique de cette méthode en comparaison avec la permanganométrie.

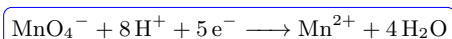
Solution

1. Analyse stœchiométrique

1.a. Demi-équations d'oxydation et de réduction Couple 1 : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (milieu acide)

L'ion permanganate MnO_4^- est l'oxydant et se réduit en Mn^{2+} (potentiel standard $E^\circ = +1,51 \text{ V}$, source : CRC Handbook).

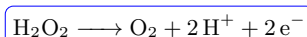
Demi-équation de réduction :



Couple 2 : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

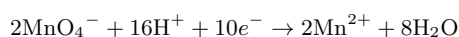
Le peroxyde H_2O_2 est le réducteur et s'oxyde en dioxygène ($E^\circ = +0,70 \text{ V}$).

Demi-équation d'oxydation :

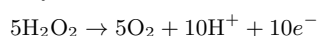


1.b. Vérification de l'équation globale Les demi-équations échangent respectivement 5 et 2 électrons. Plus petit commun multiple : 10.

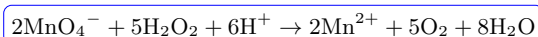
Réduction $\times 2$:



Oxydation $\times 5$:



Addition et simplification ($16\text{H}^+ - 10\text{H}^+ = 6\text{H}^+$) :



Bilan vérifié : atomes (Mn, O, H) et charges équilibrés.

1.c. Relation stœchiométrique à l'équivalence À l'équivalence :

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{5} \Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2}n_{\text{MnO}_4^-}$$

2. Détermination de la teneur en H_2O_2

2.a. Quantité de matière de permanganate consommée Données : $C_{\text{MnO}_4^-} = 0,0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (3 chiffres sig.), $V_{\text{eq}} = 14,8 \text{ mL} = 1,48 \cdot 10^{-2} \text{ L}$.

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0,0200 \times 1,48 \times 10^{-2} = 2,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{MnO}_4^-) = 2,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

2.b. Quantité de matière de H_2O_2 dans le prélèvement

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5}{2} \times 2,96 \times 10^{-4} = 7,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = 7,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

2.c. Concentration molaire de H_2O_2 $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10,0 \text{ mL} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ L}$.

$$C(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{7.40 \times 10^{-4}}{1.00 \times 10^{-2}} = 0,0740 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,0740 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.d. Teneur massique $M_{\text{H}_2\text{O}_2} = 34,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (CRC Handbook).

$$\tau_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.0740 \times 34.01 = 2,52 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\tau_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,52 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Interprétation Une teneur de $2,52 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (0.25%) correspond à une eau oxygénée " 10 volumes " standard (antiseptique). Étiquetage conforme.

3. Contrôle de conformité du produit

3.a. Titre massique en pourcentage (m/V) Titre (m/V) = masse soluté (g) par 100 mL solution = τ (g/L) / 10.

$$\text{Titre (m/V)} = \frac{2.52}{10} = 0.252 \%$$

$$\text{Titre} = 0.252 \% \text{ (m/V)}$$

3.b. Comparaison avec l'étiquette - Annoncé : 3% (m/V) = $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Eur. Pharm. : specs 2.5-3.5%). - Mesuré : $2,52 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Écart relatif :

$$\left(\frac{30.0 - 2.52}{30.0} \right) \times 100 = 91.6 \%$$

$$\text{Écart relatif} = 91.6 \%$$

Conclusion : Produit **non conforme** (concentration 12 fois inférieure).

3.c. Densité théorique et discussion Densité théorique (solution diluée $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9970 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ à 25°C , CRC) :

$$\rho_{\text{théo}} \approx \frac{2.52 + 997.0}{1000} = 0,9995 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \approx 1,000 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

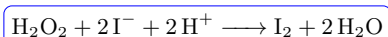
$$\rho_{\text{théo}} \approx 1,000 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

Mesurée : $1,010 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Discussion : Écart (+1.0%) indique additifs (ex. phosphates stabilisants, Eur. Pharm. <0038>) augmentant ρ .

4. Méthode de confirmation : dosage iodométrique

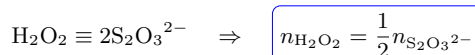
4.a. Réaction entre H_2O_2 et I^-



Quantitative avec catalyseur Mo(VI).

4.b. Principe du dosage indirect Étapes :

- Prélever/acidifier $V_{\text{échantillon}}$, ajouter excès KI.
- Laisser réagir ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2$).
- Titrage : $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (amidon fin).



Permanganométrie	Iodométrie
Avantages : — Rapide (instantané) — Auto-indicateur (violet \rightarrow incolore) — Méthode officielle Eur. Pharm.	Avantages : — Très précis ($\pm 0.1\%$ possible) — Étalon primaire ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) — Moins d'interférences oxydantes
Inconvénients : — Interférences réductrices (ascorbate, sucre) — KMnO_4 instable si mal stocké — Sur-titrage difficile à détecter	Inconvénients : — Protocole long (2 étapes) — Sensible O_2 /lumière (I_2 volatil) — Réaction $\text{H}_2\text{O}_2/\text{I}^-$ lente sans catalyseur

4.c. Comparaison analytique Privilégier iodométrie pour confirmation (Skoog).

Conclusion générale

- **Causes probables :**
 - Décomposition catalytique (Fe^{3+} , Mn^{2+} traces) : $2 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ($t_{1/2} < 1$ jour)
 - Stockage défectueux : lumière UV ou $T > 30^\circ\text{C}$, flacon transparent
 - Péremption dépassée ou contamination
- **Recommandations :**
 - Rejeter immédiatement le lot analysé
 - Contrôle par iodométrie (méthode de confirmation)
 - Vérifier chaîne stockage (opaque, $< 25^\circ\text{C}$)
 - Contacter fournisseur (non-conformité $> 90\%$)

Produit NON CONFORME – Teneur réelle : 0.252 % (par rapport. 3 %)

Exercice

A — Standardisation de KMnO_4 (étalon primaire)

On prépare une solution de KMnO_4 de concentration voisine de $0,0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on la standardise sur l'oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pur).

Manip A

- On pèse $m = 0,1675 \text{ g}$ de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et on dissout dans un erlenmeyer.
- On acidifie avec H_2SO_4 (excès) et on chauffe à 60°C – 70°C .
- On titre par KMnO_4 jusqu'à teinte rose persistante.
- Volume à l'équivalence : $V_{\text{eq,A}} = 23,45 \text{ mL}$.
- a) Écrire l'équation bilan en milieu acide entre MnO_4^- et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.
- b) Calculer la concentration exacte $C_{\text{MnO}_4^-}$ (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de la solution de KMnO_4 .
- c) Donner deux raisons expérimentales justifiant le chauffage modéré lors de cette standardisation.

Exercice

B — Dosage de l'antiseptique par permanganométrie

On titre l'antiseptique après dilution. Manip B

- On prélève $V_0 = 10,00 \text{ mL}$ d'antiseptique, puis on dilue à $V_f = 250,0 \text{ mL}$ dans une fiole jaugée.
- On prélève un aliquot $V_a = 25,00 \text{ mL}$ de la solution diluée, on acidifie (H_2SO_4 en excès), puis on titre par KMnO_4 .
- Volumes d'équivalence (3 essais) : $18,62 \text{ mL}$, $18,55 \text{ mL}$, $18,60 \text{ mL}$.
- a) Calculer $V_{\text{eq,B}}$ et l'écart maximal.
- b) En utilisant l'équation de dosage (équation (a)), déterminer $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ dans l'aliquot titré, puis dans la fiole ($250,0 \text{ mL}$), puis dans les $10,00 \text{ mL}$ initiaux.
- c) En déduire la concentration molaire C_0 de H_2O_2 dans l'antiseptique initial.
- d) Convertir C_0 en titre massique :
 - en $\% \text{ m/V}$ (g de H_2O_2 pour 100 mL d'antiseptique),
 - puis en $\% \text{ m/m}$ en utilisant $\rho = 1,010 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.
- e) Citer trois sources d'erreurs/biais spécifiques à ce dosage redox et indiquer le sens probable (surestimation / sous-estimation).

Exercice

C — Confirmation iodométrique (discussion d'interférences)

On soupçonne la présence d'un composé réducteur dans la matrice (stabilisant oxydable) pouvant aussi consommer MnO_4^- en milieu acide, ce qui fausserait le dosage permanganométrique.

Pour confirmer et corriger cette interférence, on réalise un dosage iodométrique de H_2O_2 dans la même matrice.

Rappels iodométrie



- a) Expliquer qualitativement pourquoi un réducteur parasite provoque une interférence positive (surestimation du titre) en permanganométrie.
- b) Proposer une stratégie iodométrique (avec essai à blanc) pour corriger l'effet de matrice.
- c) À partir des équations ci-dessus, établir la relation stœchiométrique entre $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ et $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ à l'équivalence.

Exercice

D — Synthèse et validation

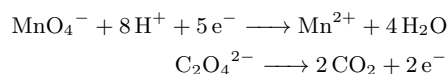
- Le fabricant annonce une concentration de 3,0 % (m/m) en H_2O_2 . Le résultat obtenu en partie B est-il conforme aux spécifications ?
- En cas de non-conformité, quelle méthode (permanganométrie ou iodométrie) serait la plus fiable pour trancher ? Justifier.
- Pourquoi la standardisation du KMnO_4 est-elle nécessaire avant le dosage, alors que sa concentration est préparée théoriquement ?

Correction détaillée

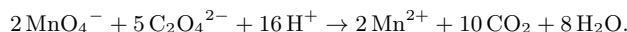
Solution

A — Standardisation

A1 — Équation bilan $\text{MnO}_4^- / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ Demi-équations en milieu acide :



PPCM des électrons = 10, d'où :



2 — Calcul de $C_{\text{MnO}_4^-}$

$$n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m}{M} = \frac{0,1675 \text{ g}}{134,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,250 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

Dans l'erenmeyer : $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1,250 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

La stoechiométrie donne :

$$n(\text{MnO}_4^-) = \frac{2}{5} n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{2}{5} \times 1,250 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

Or $V_{\text{eq,A}} = 23,45 \text{ mL} = 2,345 \cdot 10^{-2} \text{ L}$, donc :

$$C_{\text{MnO}_4^-} = \frac{n}{V} = \frac{5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{2,345 \cdot 10^{-2} \text{ L}} = 2,132 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3 — Pourquoi chauffer ?

- À température ambiante, l'oxydation de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ par MnO_4^- est lente : le chauffage améliore la cinétique et évite une fausse équivalence (attente trop longue, dérive de lecture).
- La réaction est favorisée une fois une petite quantité de Mn^{2+} formée (effet d'auto-accélération) : le chauffage aide à atteindre rapidement un régime réactionnel net et reproductible.

Solution

B — Dosage de H_2O_2

B1 — Moyenne et fidélité

$$V_{\text{eq,B}} = \frac{18,62 + 18,55 + 18,60}{3} = 18,59 \text{ mL}.$$

Écart maximal :

$$\Delta V_{\text{max}} = 18,62 - 18,55 = 0,07 \text{ mL}.$$

B2 — Quantités de matière via l'équation de dosage À l'équivalence, d'après l'équation (a) :

$$\frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{n(\text{MnO}_4^-)} = \frac{5}{2} \Rightarrow n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5}{2} n(\text{MnO}_4^-).$$

Moles de permanganate versées sur l'aliquot :

$$n(\text{MnO}_4^-) = C_{\text{MnO}_4^-} \cdot \bar{V}_{\text{eq,B}} = 2,132 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 18,59 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 3,963 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

Donc, dans l'aliquot (25,00 mL de solution diluée) :

$$n_a(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5}{2} \times 3,963 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 9,907 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

Dans la fiole (250,0 mL), facteur $250,0/25,00 = 10$:

$$n_f(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 n_a(\text{H}_2\text{O}_2) = 9,907 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Ces moles correspondent aux 10,00 mL initiaux :

$$n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 9,907 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

B3 — Concentration molaire dans l'antiseptique initial

$$C_0 = \frac{n_0}{V_0} = \frac{9,907 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{10,00 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,9907 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

B4 — Conversion en % m/V puis % m/m Masse de H₂O₂ par litre :

$$\gamma_m = C_0 M(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,9907 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 34,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 33,69 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Donc, par 100 mL :

$$33,69 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 0,100 \text{ L} = 3,369 \text{ g.}$$

Ainsi, titre % m/V :

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 3,37 \text{ g pour } 100 \text{ mL} \Rightarrow 3,37 \% \text{ (m/V)}.$$

Pour % m/m : masse de 100 mL d'antiseptique :

$$m_{\text{solution}} = \rho V = 1,010 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 100 \text{ mL} = 101,0 \text{ g.}$$

Donc :

$$w(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{3,369 \text{ g}}{101,0 \text{ g}} \times 100 = 3,33 \% \text{ (m/m)}.$$

B5 — Erreurs et biais (sens attendu)

- Dépassement du point final (rose trop soutenu) \Rightarrow volume trop grand $\Rightarrow n(\text{MnO}_4^-)$ surestimé $\Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ surestimé.
- Présence d'un réducteur dans la matrice consommant aussi MnO_4^- (interférence positive en milieu acide) $\Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ surestimé.
- Décomposition préalable de H_2O_2 (lumière, traces métalliques, stockage) avant titrage $\Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ sous-estimé.

Solution

Partie C — Iodométrie et blanc

C1 — Pourquoi biais positif en permanganométrie ? Toute espèce réductrice oxydable par KMnO_4 en milieu acide consomme une partie du titrant, augmentant le volume à l'équivalence et simulant une quantité plus élevée de H_2O_2 (interférence positive).

C2 — Stratégie iodométrique avec blanc

- Ajouter un excès connu de I^- en milieu acide : H_2O_2 libère I_2 selon l'équation (1).
- Doser le I_2 formé par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ selon l'équation (2) (amidon proche de l'équivalence).
- Réaliser un **blanc matrice** (mêmes réactifs, même procédure, mais sans H_2O_2 ou avec H_2O_2 détruit) pour quantifier la libération/consommation d'iode due uniquement à la matrice, puis corriger le résultat.

C3 — Lien stœchiométrique $n(\text{H}_2\text{O}_2) / n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ D'après l'équation (1) : 1 mole de H_2O_2 produit 1 mole de I_2 .

D'après l'équation (2) : 1 mole de I_2 consomme 2 moles de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Donc :

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2n(\text{I}_2) = 2n(\text{H}_2\text{O}_2) \Rightarrow n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{1}{2}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}).$$

Solution

Partie D — Synthèse et validation

D1 — Conformité aux spécifications Le résultat obtenu est de 3,33 % (m/m), alors que l'allégation est de 3,0 % (m/m).

- L'écart est de +0,33 point de pourcentage.
- Dans le domaine pharmaceutique, la tolérance est généralement de $\pm 5\%$ à $\pm 10\%$ sur le principe actif.
- Ici, l'écart relatif est d'environ +11%, ce qui pourrait être considéré comme non conforme selon les critères du laboratoire.

D2 — Comparaison des méthodes En cas de doute, la méthode iodométrique serait plus fiable car :

- Elle est plus spécifique à H_2O_2 (la réduction de I_2 par d'autres réducteurs est moins probable qu'avec MnO_4^-).
- La possibilité de faire un blanc matrice permet de corriger les interférences.

- La détection à l'amidon est très sensible et précise.

La permanganométrie reste plus rapide et simple, mais plus sujette aux interférences.

D3 — Nécessité de la standardisation La standardisation du KMnO_4 est indispensable car :

- Le KMnO_4 n'est pas un étalon primaire : il peut contenir des impuretés (dioxyde de manganèse MnO_2) et se décomposer lentement dans l'eau.
- Sa concentration évolue avec le temps (oxydation de l'eau, lumière, température).
- Pour un dosage quantitatif en contrôle qualité, la précision sur la concentration du titrant est critique.
- L'oxalate de sodium ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) est un excellent étalon primaire : pur, stable, masse molaire précise.

Transition

Transition : De la transformation chimique à la mesure physique

Dans le chapitre précédent, l'oxydo-réduction a été étudiée comme une **transformation chimique** fondée sur des échanges d'électrons : identification des couples oxydant/réducteur, calcul des nombres d'oxydation, et surtout écriture en demi-équations pour obtenir un bilan global rigoureux. Cette étape est essentielle, car elle donne le langage universel du redox : une réaction s'y comprend par **qui** cède des électrons, **qui** les capte, et **combien** d'électrons sont effectivement échangés.

Cependant, une question plus profonde se pose naturellement : comment **quantifier la « force »** d'un couple rédox, c'est-à-dire sa tendance à oxyder ou à réduire, sans se limiter à des comparaisons qualitatives ? Autrement dit, peut-on associer à un système rédox une **grandeur mesurable**, qui résume l'état du milieu et permette de prévoir le sens d'évolution lorsque les concentrations (ou le pH) changent ?

L'idée fondamentale de l'électrochimie

C'est précisément l'objet de l'**électrochimie** : relier la chimie des transferts d'électrons à une grandeur physique, la *potentiel*, mesurable à l'aide d'électrodes et d'une cellule électrochimique.

L'idée centrale est de *séparer* les deux demi-réactions sur deux électrodes :

- L'oxydation se produit à l'**anode** (pôle négatif),
- La réduction se produit à la **cathode** (pôle positif),
- Les électrons circulent alors dans un **circuit externe**.

Dans ces conditions, la réaction ne se manifeste plus seulement par une variation de composition (comme en solution homogène), mais aussi par une **différence de potentiel électrique** entre les deux électrodes.

L'équation de Nernst : le pont entre chimie et physique

En régime d'équilibre (circuit ouvert), cette différence de potentiel dépend de la composition du milieu via l'**équation de Nernst**, qui relie le potentiel au quotient réactionnel et permet, en particulier, de faire le pont entre :

- Les potentiels standards des couples,
- Les constantes d'équilibre des réactions,
- Les conditions non standard (concentrations variables, influence du pH).

De la prédiction qualitative à l'analyse quantitative

Ainsi, ce nouveau chapitre ne remplace pas le chapitre d'oxydo-réduction : il l'*organise* autour d'une mesure expérimentale et d'applications analytiques et biomédicales :

- **Potentiométrie** (dosages, électrodes sélectives),
- **Capteurs** biomédicaux (glucomètres, mesure de $p\text{O}_2$),
- **Contrôle** de milieux oxydants/réducteurs (désinfection, corrosion).

Les couples rédox et les bilans électroniques introduits auparavant deviennent alors des outils prédictifs : on ne demande plus seulement « **quelle réaction est possible ?** », mais aussi « **quelle tension en résulte, et comment cette tension varie-t-elle avec le milieu ?** »

Ce chapitre vous donne les clés pour transformer une réaction chimique en signal mesurable et exploitable.

Chapitre 8.

Électrochimie : Des réactions redox aux mesures électriques

Introduction : De la matière à l'énergie

L'électrochimie est la science qui étudie l'interconversion entre l'énergie chimique et l'énergie électrique. Elle repose sur un principe fondamental le **transfert d'électrons**. Alors que dans une réaction chimique classique, ce transfert se fait de manière désordonnée et locale (contact direct entre réactifs), l'électrochimie parvient à **contrôler** ce flux électronique en séparant spatialement l'oxydation de la réduction. Cette séparation force les électrons à emprunter un chemin extérieur, transformant ainsi une réaction chimique en un courant électrique mesurable et exploitable.

Ce chapitre explore les principes thermodynamiques et cinétiques qui gouvernent ces transformations. Avant de détailler les lois quantitatives de **Nernst** et de **Faraday**, il est essentiel de comprendre comment l'humanité est passée de l'observation fortuite de phénomènes bioélectriques à la conception de générateurs de haute technologie.

Évolution historique et implications technologiques

La maîtrise de la séparation spatiale des réactions électrochimiques ne s'est pas faite en un jour ; elle est le fruit d'une longue série d'avancées expérimentales et conceptuelles débutée à la fin du siècle des Lumières.

L'étincelle biologique (1780) Tout commence avec les observations de **Luigi Galvani** en 1780. En étudiant la contraction des muscles de grenouille sous l'effet de décharges électriques, il met en évidence le lien intrinsèque entre phénomènes électriques et excitabilité neuromusculaire. Bien qu'il interprète cela comme une « électricité animale », ses travaux ouvrent la voie à une nouvelle compréhension du vivant et de la matière.

La première source continue (1799) En réponse à Galvani, **Alessandro Volta** propose une interprétation purement physique : l'électricité naît du contact entre deux métaux différents. Il concrétise cette théorie en 1800 avec la première **pile voltaïque**, un empilement alterné de disques de zinc et de cuivre séparés par du carton imbibé de saumure. Cette invention est une rupture technologique majeure : pour la première fois, les scientifiques disposent d'une source de courant continu stable, véritable outil d'exploration pour l'électrolyse et la chimie naissante.

Vers la stabilité et le stockage (19^{ème} siècle) Si la pile de Volta permet des découvertes, elle souffre d'une chute rapide de tension (polarisation). En 1836, **John Frederic Daniell** résout ce problème en introduisant le concept de **compartiments séparés** : une électrode de cuivre dans du sulfate de cuivre et une de zinc dans du sulfate de zinc, reliées par une barrière poreuse. Cette architecture stabilise la tension et rend possible l'essor de la télégraphie. Quelques décennies plus tard, en 1859, **Gaston Planté** franchit un nouveau cap avec l'accumulateur au plomb. C'est la naissance de la **batterie rechargeable** : un système capable non plus seulement de produire, mais de stocker l'énergie électrique, préfigurant l'électrification de l'automobile.

L'ère moderne Au cours du 20^{ème} siècle, l'optimisation des électrolytes (piles sèches Leclanché) et des matériaux d'électrode a conduit aux technologies actuelles : les piles à combustible (conversion directe hydrogène électricité) et surtout les batteries Lithium-ion, qui alimentent aujourd'hui notre monde numérique. Ce parcours historique illustre parfaitement comment la compréhension fondamentale des réactions redox a transformé de simples curiosités de laboratoire en technologies indispensables à notre société numérique et mobile.

8.1. Piles électrochimiques : Architecture et principes

8.1.1. fondements théoriques et principes opératoires :

Imagine d'abord une expérience très simple : on verse un oxydant et un réducteur dans le même bécher. La réaction démarre, la solution change, parfois un dépôt apparaît ... mais tout se passe au même endroit, et l'énergie libérée se disperse sans qu'on puisse vraiment la "récupérer".

Pour comprendre les piles électrochimiques, il faut suivre le pas suivant dans cette histoire : au lieu de laisser les réactifs se rencontrer directement, on décide de les séparer. On place l'oxydation d'un côté et la réduction de l'autre, chacune sur sa propre électrode, puis on relie les deux électrodes par un fil. À partir de ce moment, les électrons n'ont plus le choix : s'ils veulent passer du réducteur vers l'oxydant, ils doivent emprunter le chemin du circuit externe. Ce détour transforme une réaction chimique en courant électrique mesurable, donc en énergie électrique utilisable.

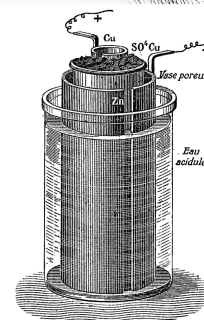
C'est exactement cette idée, passer d'une réaction redox "observée" à une réaction redox "mise en scène et contrôlée", qui marque une étape décisive : la chimie ne se contente plus de décrire une transformation, elle apprend à la piloter et à convertir son énergie de façon utile, base de nombreuses technologies énergétiques.



(a) Luigi Galvani



(b) Alessandro Volta



(c) John F. Daniell

Figure 8.1 Les pères fondateurs de l'électrochimie : Galvani (l'observation), Volta (l'invention) et Daniell (le perfectionnement).

8.1.2. Limites des réactions redox en solution homogène

Dans une solution homogène, un oxydant du premier couple (Ox_1) et un réducteur (Red_2) du second couple, diffusent librement et peuvent entrer en collision. Le transfert d'électron se fait alors *localement*, au contact direct des espèces, sans dispositif imposant un trajet aux électrons ni permettant de régler un débit électronique. La réaction peut être spontanée et visible (changement de couleur, dépôt métallique, dégagement gazeux), mais l'énergie chimique associée à la transformation, quantifiée par $\Delta_r G$, n'est pas convertie de façon contrôlée en travail électrique récupérable dans un circuit externe.

L'idée clé est donc la suivante : lorsque l'oxydation et la réduction se produisent au même endroit, l'électron est échangé « sur place » au sein du mélange, ce qui empêche de créer une circulation électronique orientée et mesurable. Les limitations qui en découlent peuvent être analysées selon quatre angles : (i) flux électronique, (ii) dissipation énergétique, (iii) possibilité de mesure, (iv) sélectivité chimique.

8.1.2.1. Absence de contrôle du flux électronique

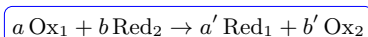
Dans une réaction redox homogène, les **électrons** sont transférés **localement** entre molécules ou ions en contact. Ce processus est microscopique ; il ne force pas les électrons à parcourir un conducteur externe selon une direction unique. Ainsi, même si des échanges d'électrons ont bien lieu, ils ne se traduisent pas par un **courant électrique exploitable** dans un fil, faute de séparation spatiale des sites d'oxydation et de réduction.

Cette limitation peut être illustrée par une analogie hydraulique : un mélange homogène ressemble à une eau qui s'agitte en tous sens dans un bassin ; sans canal, il est impossible d'imposer un flux unidirectionnel capable d'entraîner une roue. La pile, au contraire, correspond à un dispositif qui **canalise** le flux, les électrons doivent passer par le circuit externe.

8.1.2.2. Mécanisme et dissipation énergétique

Lorsqu'un oxydant (Ox_1) et un réducteur (Red_2) sont mélangés dans un même béccher, le transfert d'électrons survient via des **collisions directes** au sein du milieu réactionnel. Le caractère éventuellement rapide de la transformation (selon les systèmes et les conditions) ne change pas le point essentiel : en l'absence d'un trajet imposé à travers un circuit externe, l'énergie libre de réaction $\Delta_r G$ n'est pas récupérée sous forme de **travail électrique** macroscopique ; elle se dissipe alors de manière **non contrôlée** (le plus souvent sous forme de chaleur, et plus généralement sous forme d'effets dissipatifs).

Pour une réaction redox générique :



La **force motrice** thermodynamique est portée par $\Delta_r G$. Dans une pile, cette force motrice peut se manifester comme une différence de potentiel mesurable entre deux électrodes séparées, ce qui permet (au maximum, en régime réversible) de convertir $\Delta_r G$ en travail électrique ; en milieu homogène, elle ne se traduit pas en tension exploitable entre deux bornes, précisément parce que les demi-réactions ne sont pas spatialement découplées.

8.1.2.3. Manque de capacité de mesure directe

Du point de vue expérimental, une réaction redox homogène se manifeste généralement par des indices indirects :

- ▷ Changements de couleur (ex. réduction de MnO_4^-)
- ▷ Formation de dépôts ou précipités (ex. réduction de Ag^+ en Ag)
- ▷ Dégagement gazeux (selon le système réactionnel)
- ▷ Variation de concentration suivie par titrage ou spectroscopie

Cependant, il n'existe pas de manière propre de mesurer une force électromotrice (FEM) en « branchant un voltmètre sur le bécier ». Sans séparation des demi-réactions sur deux électrodes distinctes, la notion de différence de potentiel entre deux bornes est mal définie expérimentalement : on n'obtient pas une tension stable directement associée aux deux demi-équations.

8.1.2.4. Problèmes de sélectivité et d'interférences

Dans un système contenant plusieurs couples redox, le mélange homogène favorise les réactions concurrentes, plusieurs oxydants peuvent capter les électrons, et plusieurs réducteurs peuvent en céder, au même endroit et au même moment. L'absence de séparation spatiale empêche d'orienter le transfert électronique vers une seule transformation, ce qui conduit à des produits parasites et à une baisse de rendement chimique et énergétique.

Par exemple, si plusieurs espèces oxydantes sont présentes simultanément (ex. Fe^{3+} et Cu^{2+}), un même réducteur peut réagir en parallèle avec plusieurs acceptateurs d'électrons. Cette absence de sélectivité complique l'analyse, la purification, et rend difficile l'optimisation d'un procédé.

Point clé : Pourquoi le redox homogène ne génère pas d'électricité ?

Dans une réaction redox homogène :

- ▷ Les électrons échangés le sont **localement**, sans trajet imposé dans un conducteur externe.
- ▷ L'énergie associée à $\Delta_r G$ se dissipe **sans contrôle** (souvent sous forme de chaleur) au lieu d'être récupérée comme travail électrique.
- ▷ Aucun **courant orienté** n'est imposé dans un circuit extérieur.
- ▷ Une FEM **stable et directement mesurable** n'est pas accessible sans séparation des demi-réactions.

8.1.3. Principe de séparation spatiale des demi-réactions : (fondement de la pile)

La solution conceptuelle permettant de surmonter les limitations des systèmes homogènes est la séparation spatiale systématique des deux demi-réactions constitutives d'un processus redox global. Cette idée, pleinement réalisée dans les piles électrochimiques, repose sur une organisation hiérarchique rigoureuse.

8.1.3.1. Concept fondamental : du bécier unique au dispositif bipolaire

Plutôt que de laisser l'oxydant et le réducteur se rencontrer directement dans un même compartiment, on les isole dans deux **demi-pile** distinctes, physiquement séparées mais connectées de manière contrôlée. Chaque demi-pile ou cellule constitue un système électrochimique élémentaire où se déroule exclusivement l'une des deux demi-réactions.

Demi-pile électrochimique est un système constitué de :

- a) Une **électrode** : conducteur électronique (métal, graphite, etc...) servant d'interface pour l'échange d'électrons.
- b) Un **électrolyte** : solution conductrice ionique contenant les espèces oxydée et réduite d'un couple redox spécifique (Ox/Red).
- c) L'**interface électrode électrolyte** : lieu physique où se produit le transfert de charge (demi-réaction).

8.1.3.2. Architecture d'une pile complète : le modèle à deux demi-cellules

Une pile galvanique (ou voltaïque) repose sur l'association de deux demi-cellules distinctes reliées par deux voies de conduction complémentaires :

- (i) Un **circuit extérieur métallique** où circulent les électrons, permettant la conversion d'énergie chimique en travail électrique.
- (ii) Un **pont ionique** (généralement un pont salin) où migrent les ions, assurant la fermeture du circuit interne sans mélange direct des solutions électrolytiques.

Composants essentiels et leurs rôles

Anode (—) : électrode d'**Oxydation**

Site où se produit la demi-réaction d'oxydation : $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + ne^-$. C'est l'électrode qui produit les électrons, ces derniers quittent l'électrode vers le circuit extérieur. Dans une pile galvanique, elle constitue la borne **négative**. Physiquement, on observe souvent au niveau de cette électrode une usure (La Corosion si elle est métallique) ou une augmentation de la concentration en espèces oxydées dans la solution adjacente.

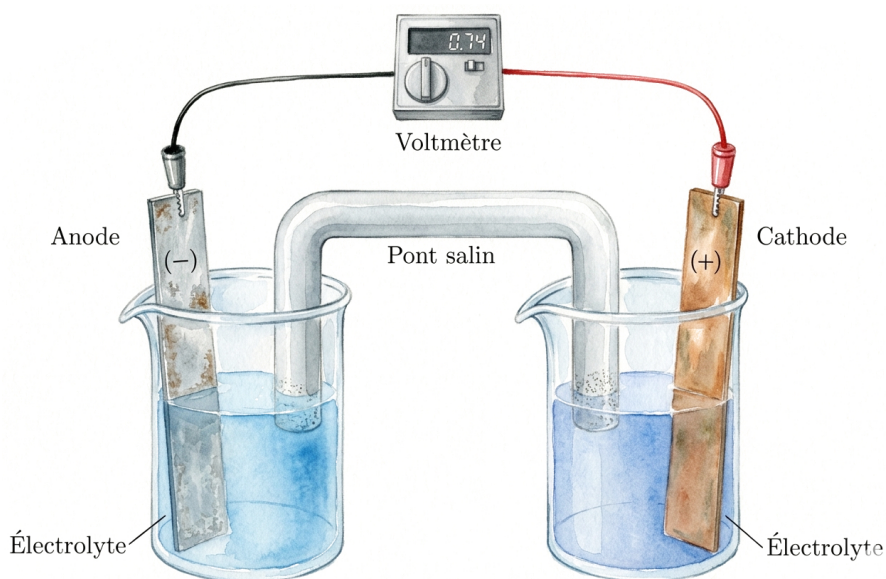


Figure 8.2 Architecture d'une pile

Cathode (+) : électrode de Réduction

Site où se produit la demi-réaction de réduction : $Ox + ne^- \rightarrow Red$. C'est l'électrode qui consomme les électrons arrivant par le circuit extérieur en provenance de l'anode. Elle constitue la borne **positive** de la pile.

On peut y observer soit un dépôt métallique (si la réduction conduit à un métal, phénomène appelé électrodéposition ou galvanoplastie), soit une diminution de la concentration en espèces oxydées dans la solution environnante.

Circuit extérieur : voie électronique

Connexion métallique (fils conducteurs) entre l'anode et la cathode. Les électrons y circulent **spontanément** de l'anode (source) vers la cathode (puits). Ce circuit permet de connecter des appareils de mesure (voltmètre) qui convertissent l'énergie électrique en travail utile.

Pont salin : voie ionique

Dispositif (souvent un tube en U inversé contenant un gel d'électrolyte inerte comme KCl ou KNO_3) reliant les solutions des deux demi-cellules. Il assure la conduction ionique nécessaire au maintien de l'électronneutralité dans chaque compartiment :

- Les **cations** migrent vers le compartiment cathodique (où s'accumulent des charges négatives)
- Les **anions** migrent vers le compartiment anodique (où s'accumulent des charges positives)

Sans ce pont, l'accumulation de charges stoppait rapidement la réaction. Il empêche également le mélange direct des solutions, limitant les réactions parasites.

8.1.4. Fonctionnement synergique et continuité des flux dans une pile galvanique

Le fonctionnement durable d'une pile galvanique repose sur un principe central, le **couplage indissociable** entre un transport électronique (dans le circuit externe) et un transport ionique (dans le circuit interne). Tant que la réaction rédox transfère des électrons à l'interface électrode/solution, elle crée simultanément des déséquilibres de charge dans les solutions ; le courant ne peut persister que si ces déséquilibres sont compensés en continu par la migration d'ions.

Tableau 8.1 Évolutions observables dans une pile de Daniell en fonctionnement.

Élément	Évolution	Conséquence observable
Électrode de Zn	$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	Masse diminue, corrosion visible
Électrode de Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	Masse augmente, dépôt métallique
Solution anodique	Augmentation $[Zn^{2+}]$	Concentration en Zn^{2+} augmente
Solution cathodique	Diminution $[Cu^{2+}]$	Solution bleue pâlit (si colorée)
Pont salin	Migration K^+ , Cl^-	Transport de charge, maintien neutralité
Circuit externe	Flux d'électrons e^-	Courant mesurable, travail électrique

Deux voies de conduction complémentaires :

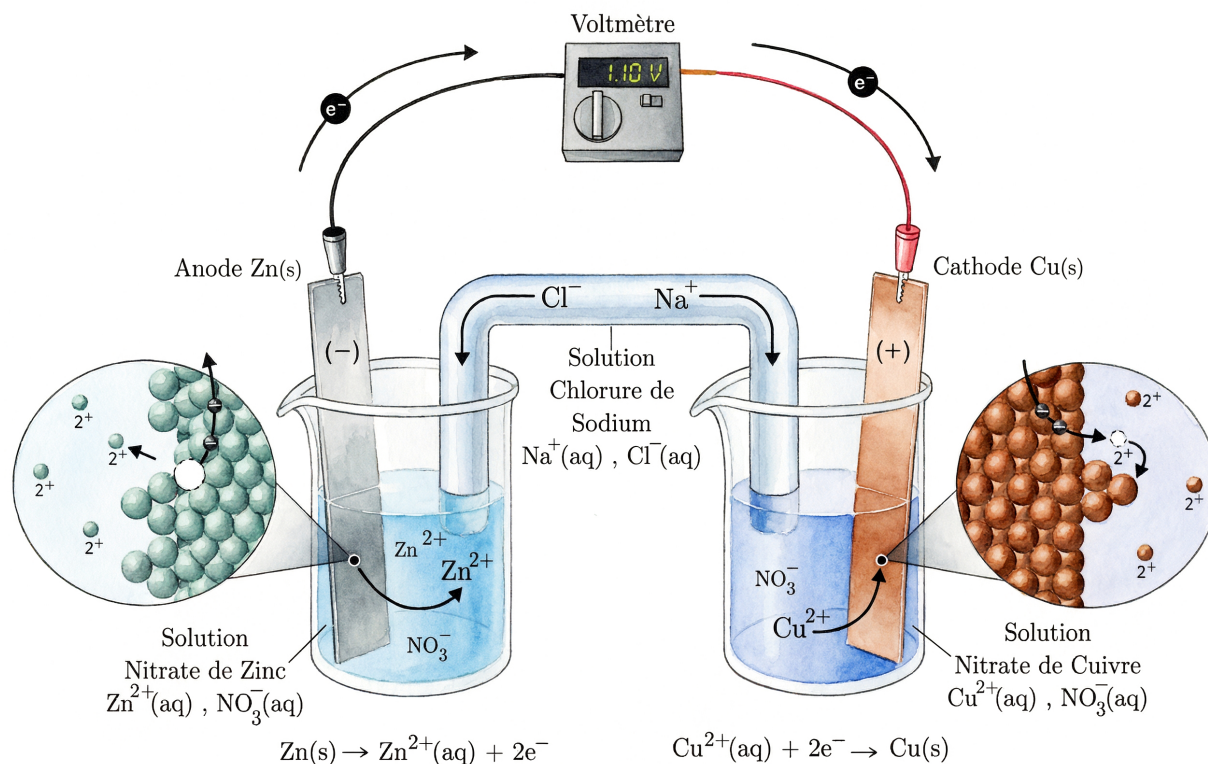


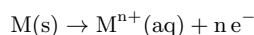
Figure 8.3 Fonctionnement d'une pile

- Flux électronique externe :** conduction métallique dans laquelle les électrons circulent de l'anode vers la cathode à travers le fil Conducteur (rouge et noire dans la figure 8.3), sous l'effet de la force électromotrice de la pile.
- Flux ionique interne :** conduction électrolytique au sein des solutions des deux demi-piles et du pont salin (ou séparateur), assurée principalement par la migration des ions inertes du pont salin. Les **anions** du pont salin migrent vers le compartiment **anodique** (où s'accumulent des cations produits par l'oxydation) et les **cations** du pont salin migrent vers le compartiment **cathodique** (où des cations sont consommés par la réduction), de façon à maintenir l'électroneutralité de chaque compartiment et permettre la continuité du courant.

Attention

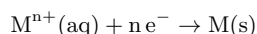
Conséquences d'absence de conduction ionique :

- Accumulation de charges dans les compartiments (excès de charge positive côté anode, excès de charge négative côté cathode).
 - À l'interface anode/solution, l'oxydation produit des électrons qui quittent l'électrode vers le circuit externe, tandis que des cations apparaissent dans la solution :



Ainsi, le **compartiment anodique** tend à devenir globalement **positif** si aucun apport d'ions négatifs ne vient compenser la charge créée en solution.

- À l'interface cathode/solution, la réduction consomme des électrons provenant du circuit externe et, très souvent, des cations de la solution :



La disparition de **cations** laisse alors un excès relatif d'anions spectateurs dans le **compartiment cathodique**, qui tend à devenir globalement **négatif** en l'absence de compensation.

- Apparition d'une différence de potentiel interne opposée à la FEM (polarisation), qui freine puis annule le transfert net d'électrons.
- Chute rapide du courant, même si les réactifs ne sont pas encore épuisés.

8.1.4.1. Le rôle crucial du pont salin :

Si les électrons circulaient uniquement dans le circuit extérieur, un problème fondamental surviendrait rapidement à l'intérieur de la pile :

- À l'**anode** (siège de l'oxydation) : les électrons quittent l'électrode, laissant derrière eux un excès de charges positives.
- À la **cathode** (siège de réduction) : les électrons arrivent en grand nombre, créant un excès de charges négatives.

Ces accumulations de charges opposées généreraient un champ électrique interne qui s'opposerait rapidement au transfert d'électrons. En pratique, sans dispositif correcteur, la pile cesserait de fonctionner presque instantanément.

C'est précisément pour résoudre ce problème que l'on introduit un **pont salin** (ou tout autre dispositif assurant une conduction ionique). Ce composant permet aux ions de migrer entre les deux demi-piles, rétablissant ainsi l'équilibre des charges et maintenant la pile en fonctionnement.

Le pont salin remplit ainsi plusieurs rôles essentiels :

- Maintenir l'électronneutralité** : en compensant les charges créées par le transfert d'électrons.
- Assurer la continuité du courant** : en dissipant les accumulations de charges.
- Isolement chimique partiel** : entre les solutions pour éviter les réactions parasites.
- Prévention de la polarisation** : en maintenant l'équilibre des concentrations ioniques.

Mécanisme de compensation Le fonctionnement repose sur une migration ionique directionnelle :

- **Cations** (comme K^+) migrent vers le compartiment cathodique pour compenser l'excès d'électrons.
- **Anions** (comme Cl^-) migrent vers le compartiment anodique pour compenser le déficit d'électrons.

Cette double circulation crée un équilibre dynamique où chaque électron circulant dans le circuit externe est compensé par le mouvement d'ions dans le pont.

Technologies disponibles Différents dispositifs peuvent assurer cette fonction, chacun adapté à des applications spécifiques :

Tableau 8.2 Différents types de ponts ioniques et leurs caractéristiques.

Type	Composition typique	Rôle et mécanisme
Pont salin classique	Gel de KCl ou KNO_3 dans agar-agar (gélatine Végétale)	Fournit des ions spectateurs (K^+ , Cl^-) qui migrent pour neutraliser les charges accumulées
Membrane poreuse	Céramique, verre fritté	Barrière physique permettant la diffusion lente d'ions tout en empêchant le mélange rapide des solutions
Membrane échangeuse d'ions	Résine sulfonée (cationique) ou ammonium quaternaire (anionique)	Permet la migration sélective de cations ou d'anions spécifiques
Séparateur polymère	Polyéthylène, polypropylène microporeux	Structure poreuse imbibée d'électrolyte, utilisée dans les piles commerciales

Le pont salin n'est donc pas un simple accessoire, mais un élément constitutif indispensable qui permet à la pile de maintenir un fonctionnement continu en équilibrant les flux électroniques et ioniques.

Migration compensatoire (cas typique) :

- Les **anions** du pont salin migrent vers l'**anode** afin de neutraliser l'excès de charges positives dû à la formation de cations par oxydation.
- Les **cations** du pont salin migrent vers la **cathode** afin de compenser la disparition de charges positives liée à la réduction.

Bilan global : Dans un régime de fonctionnement continu, chaque transfert d'électrons dans le circuit externe doit être compensé par un transfert de charge ionique dans le circuit interne, c'est cette synergie qui assure la **conservation de la charge** à l'échelle du système et empêche la polarisation bloquante.

8.1.4.2. Représentation (notation) d'une pile :

Une pile électrochimique est souvent décrite par une **notation abrégée** (notation de pile), qui résume les deux demi-piles et leur connexion ionique. Pour la pile Daniell, on écrit par exemple :

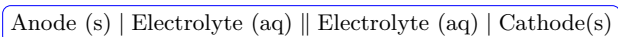


Par **convention**, la demi-pile écrite à gauche de la double barre est l'**anode** (où se produit l'oxydation) et celle écrite à droite est la **cathode** (où se produit la réduction).

Signification des séparateurs.

- La barre simple | représente une **frontière de phase** (par exemple entre un solide métallique et une solution aqueuse).
- La double barre || représente la **jonction électrolytique** (pont salin, diaphragme) : elle permet la conduction ionique entre les deux compartiments et évite l'accumulation de charges qui bloquerait la pile.

Alors d'une façon générale c'est :

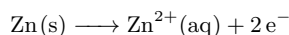


Exemples de notations :

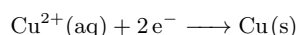
- Pile avec électrode à hydrogène** : $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ bar}) | \text{H}^+(\text{aq}, 1 \text{ M}) || \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ M}) | \text{Cu}$
- Pile avec concentrations différentes** : $\text{Ag} | \text{Ag}^+(\text{aq}, 0,1 \text{ M}) || \text{Ag}^+(\text{aq}, 0,01 \text{ M}) | \text{Ag}$

Lecture physico-chimique de gauche à droite.

- À gauche : $\text{Zn}(\text{s}) | \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ correspond à l'électrode de zinc plongée dans une solution contenant Zn^{2+} ; c'est l'**anode** et la demi-équation (écrite en oxydation) est :



- À droite : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Cu}(\text{s})$ correspond à l'électrode de cuivre plongée dans une solution contenant Cu^{2+} ; c'est la **cathode** et la demi-équation (écrite en réduction) est :



Conséquences expérimentales. Les électrons circulent dans le circuit extérieur **de l'anode vers la cathode** (ici du zinc vers le cuivre), tandis que les ions du pont salin se déplacent pour maintenir l'électroneutralité (anions vers l'anode, cations vers la cathode). La force électromotrice mesurée en circuit ouvert s'écrit alors :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

8.1.4.3. Relations quantitatives fondamentales

Le fonctionnement d'une pile électrochimique est gouverné par des relations thermodynamiques précises qui relient la **force électromotrice** (FEM) aux grandeurs d'état — énergie libre de Gibbs, quotient réactionnel, constante d'équilibre — et permettent de prévoir l'influence de la température et de la composition du milieu (activités) sur le potentiel mesuré.

a. Lien entre énergie libre et force électromotrice

Pour une réaction d'oxydoréduction globale mettant en jeu un transfert de n électrons, la variation d'énergie libre de Gibbs $\Delta_r G$ est reliée à la FEM de la pile E_{pile} par :

$$\Delta_r G = -nFE_{\text{pile}}$$

où $F = 96485 \text{ C/mol}$ est la **constante de Faraday** (charge d'une mole d'électrons).

- Si $E_{\text{pile}} > 0$, alors $\Delta_r G < 0$: la réaction globale est **spontanée**.
- Si $E_{\text{pile}} < 0$, alors $\Delta_r G > 0$: la réaction n'est pas spontanée dans ce sens (cas d'une **électrolyse**).

FEM et potentiels d'électrode. La FEM d'une pile se calcule à partir des potentiels des deux électrodes :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

La cathode est le siège de la réduction, l'anode celui de l'oxydation. Une FEM positive confirme la spontanéité dans le sens choisi.

À l'équilibre. Lorsque la pile est complètement déchargée, $E_{\text{pile}} = 0$ et $\Delta_r G = 0$. La composition du milieu correspond alors à la constante d'équilibre thermodynamique K° . En combinant les relations fondamentales :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = -nF E_{\text{pile}}^\circ$$

on obtient :

$$E_{\text{pile}}^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K^\circ \quad \text{soit, à } 25 \text{ }^\circ\text{C} : \quad \log_{10} K^\circ = \frac{n E_{\text{pile}}^\circ}{0,06}$$

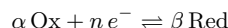
Ces relations permettent de calculer K° à partir des potentiels standards tabulés, ou inversement.

b. Du potentiel standard à l'équation de Nernst

Le potentiel standard E° d'un couple redox caractérise sa tendance intrinsèque à se réduire, mesurée dans les conditions de référence (activités unitaires, 1 bar, 298 K). En conditions réelles, le potentiel E dépend de la composition du milieu à travers l'**équation de Nernst**.

Convention fondamentale. On écrit *toujours* la demi-réaction dans le **sens de la réduction**. Cette convention fixe une fois pour toutes le signe dans l'équation de Nernst et évite les erreurs.

Pour une demi-réaction générale :

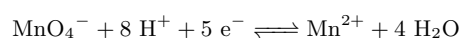


le quotient réactionnel est :

$$Q = \frac{a_{\text{Red}}^\beta}{a_{\text{Ox}}^\alpha}$$

où les électrons et les espèces d'activité unitaire (solides purs, liquides purs, solvant) n'apparaissent pas. Lorsque d'autres espèces participent (protons, eau, etc.), elles figurent dans Q avec leur coefficient stœchiométrique en exposant.

Exemple. Pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ en milieu acide :



$$Q = \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8} = \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8} \quad (\text{solution diluée})$$

L'eau liquide, solvant, a une activité de 1 et n'apparaît pas dans Q .

Dérivation thermodynamique. Pour toute réaction :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

En électrochimie, le travail électrique maximal donne $\Delta_r G = -nFE$ et $\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$. En substituant :

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q \quad \Rightarrow \quad E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Forme opérationnelle à 25 °C. En passant au logarithme décimal ($\ln x = 2,303 \log_{10} x$) et en évaluant le préfacteur :

$$\frac{RT}{F} = \frac{8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 298 \text{ K}}{96485 \text{ C/mol}} = 0,02569 \text{ V} \quad \Rightarrow \quad \frac{2,303 RT}{F} = 0,05916 \text{ V} \approx 0,06 \text{ V}$$

On obtient la formule de travail, valable à 25 °C :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log_{10} Q$$

Activités et concentrations. En solution suffisamment diluée, le coefficient d'activité $\gamma \approx 1$ et l'on assimile l'activité à la concentration donc $a \approx C$. Pour un couple simple $\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$, cela donne :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log_{10} \left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \right)$$

Interprétation physique. Le potentiel E d'un couple redox mesure sa tendance à capter des électrons. L'équation de Nernst formalise cette idée :

— **Excès d'oxydant** $\left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \ll 1 \right)$:

Le logarithme est négatif, le terme correctif $-\frac{0,06}{n} \log_{10} \left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \right)$ devient **positif**. Ainsi $E > E^\circ$: la réduction est favorisée.

— **Excès de réducteur** $\left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \gg 1 \right)$:

Le logarithme est positif, le terme correctif est négatif. Ainsi $E < E^\circ$: l'oxydation est favorisée.

En d'autres termes : plus un couple est riche en forme oxydée, plus son potentiel est élevé et plus il « réclame » des électrons. Inversement, un excès de réducteur abaisse le potentiel et favorise l'oxydation. **Application : les**

piles de concentration. Deux demi-piles contenant le *même* couple redox, mais à des concentrations différentes, possèdent des potentiels E différents (d'après Nernst). La FEM de la pile provient alors **uniquement** du gradient de composition, sans qu'aucune réaction chimique globale nouvelle n'intervienne.

c. FEM de la pile et évolution avec l'avancement

Une pile est constituée de deux demi-cellules. Sa force électromotrice est la différence de potentiel entre la cathode (siège de la réduction) et l'anode (siège de l'oxydation) :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{\oplus} - E_{\ominus}$$

En appliquant l'équation de Nernst à chaque électrode (à 298 K) :

$$E_{\text{pile}} = \left(E_{\oplus}^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log_{10} Q_{\oplus} \right) - \left(E_{\ominus}^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log_{10} Q_{\ominus} \right)$$

où Q_{\oplus} et Q_{\ominus} sont les quotients des demi-réactions écrites en réduction. En regroupant les termes :

$$E_{\text{pile}} = (E_{\oplus}^{\circ} - E_{\ominus}^{\circ}) - \frac{0,06}{n} \log_{10} \left(\frac{Q_{\oplus}}{Q_{\ominus}} \right)$$

On reconnaît la forme compacte de l'équation de Nernst pour la pile :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{pile}}^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log_{10} Q$$

avec :

— $E_{\text{pile}}^{\circ} = E_{\oplus}^{\circ} - E_{\ominus}^{\circ}$: FEM standard de la pile.

— $Q = \frac{Q_{\oplus}}{Q_{\ominus}} = \frac{\prod a_{\text{produits}}^{\nu}}{\prod a_{\text{réactifs}}^{\nu}}$: quotient réactionnel de la réaction globale équilibrée.

— n : nombre d'électrons échangés dans la réaction globale (après égalisation des demi-réactions).

Équilibre et constante d'équilibre. Lorsque la pile se décharge, les réactifs sont consommés et Q augmente. Le potentiel E_{pile} diminue progressivement jusqu'à s'annuler à l'équilibre thermodynamique ($E_{\text{pile}} = 0$, $Q = K$). On retrouve ainsi l'expression déjà établie en (a) :

$$E_{\text{pile}}^{\circ} = \frac{0,06}{n} \log_{10} K$$

Contexte historique

L'équation porte le nom du chimiste allemand **Walther Hermann Nernst** (1864–1941), prix Nobel de chimie en 1920. Ses travaux ont unifié thermodynamique et électrochimie en montrant comment le potentiel d'une électrode dépend quantitativement de la composition du milieu.

Transition vers la pratique. Si les lois thermodynamiques fixent la FEM théorique et le sens d'évolution d'une pile, les performances réelles (tension en charge, courant délivrable, durée de vie) dépendent fortement de la conception matérielle : nature des électrodes, architecture de la cellule, conductivité de l'électrolyte, gestion des produits de réaction, etc. Pour aborder les générateurs usuels et leurs domaines d'application, il est donc nécessaire de les classer non plus seulement par leurs grandeurs électrochimiques, mais selon leur structure et leur mode de fonctionnement.

8.1.4.4. Classification des piles selon leur conception

Comme le montre le tableau 8.3, les différentes familles de piles ne se distinguent que par la manière dont elles organisent l'espace réactionnel, l'électrolyte et l'acheminement des réactifs. Derrière cette diversité apparente se cachent en réalité quelques idées directrices simples, qui gouvernent le fonctionnement de toute pile électrochimique et que l'on peut formuler de façon générale.

Principes conceptuels d'une pile électrochimique Le fonctionnement d'une pile repose sur trois idées structurantes, qui se retrouvent dans toutes les architectures précédemment décrites :

- Séparation spatiale des demi-réactions** : La réaction d'oxydoréduction globale est décomposée en deux demi-réactions physiquement séparées (anode et cathode), ce qui empêche le transfert direct d'électrons entre réducteur et oxydant et rend possible la récupération de ce flux électronique sous forme de courant électrique utilisable.
- Circulation imposée des électrons** : Les électrons libérés à l'anode sont contraints de circuler à travers un circuit externe (conducteur métallique, charge, dispositif électronique), où ils effectuent un travail électrique avant d'être consommés à la cathode ; c'est ce chemin imposé qui donne à la pile son rôle de générateur.
- Compensation ionique et neutralité électrique** : Pour que la circulation des électrons se poursuive sans accumulations de charges, le milieu doit conserver sa neutralité globale ; cette condition est assurée par la migration d'ions dans l'électrolyte et, le cas échéant, à travers un pont salin ou une membrane échangeuse d'ions, qui ferment le circuit ionique.

Cette trinité conceptuelle transforme ainsi une réaction chimique spontanée, qui serait naturellement dissipative, en un générateur électrochimique capable de délivrer un travail électrique contrôlé et exploitable.

Tableau 8.3 Classification des piles selon leur conception et leur structure électrochimique. L'équation de Nernst est le fondement théorique de plusieurs de ces catégories, notamment des piles de concentration.

Type de pile	Caractéristiques structurelles	Exemple typique
Pile à liquides séparés	Deux compartiments contenant des solutions électrolytiques distinctes, mis en contact ionique par un pont salin ou une membrane poreuse, afin de permettre la circulation des ions tout en empêchant le mélange direct des solutions.	Pile de Daniell : $\text{Zn} \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \text{Cu}$
Pile à électrolyte commun	Les deux électrodes sont plongées dans le même électrolyte, ce qui simplifie la structure de la pile ; la séparation des demi-réactions repose alors uniquement sur la nature et le potentiel des électrodes solides.	Pile $\text{Zn} \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ag}^+(\text{aq}) \text{Ag}$ dans une solution contenant l'anion inerte NO_3^- .
Pile de concentration	Les deux demi-piles mettent en jeu le même couple redox , mais à des concentrations ioniques différentes ; la force électromotrice provient alors exclusivement du gradient de concentration, conformément à l'équation de Nernst qui prédit à 25 °C : $E_{\text{pile}} = \frac{0,06}{n} \log_{10} \left(\frac{a_2}{a_1} \right)$	$\text{Ag} \text{Ag}^+(c_1) \text{Ag}^+(c_2) \text{Ag}$ avec $c_1 \neq c_2$.
Pile à combustible	Les réactifs (souvent gazeux) sont fournis en continu depuis une source externe, ce qui permet un fonctionnement prolongé tant que l'alimentation en combustible et en comburant est maintenue ; la pile fonctionne ainsi comme un réacteur électrochimique ouvert.	Pile hydrogène-oxygène (H_2/O_2) avec électrolyte aqueux alcalin ou acide et électrodes catalytiques (Pt).
Pile sèche	L'électrolyte est immobilisé sous forme de pâte ou de gel, ce qui rend la pile compacte, transportable et peu sujette aux fuites de liquide ; ce principe est à la base de nombreuses piles primaires usuelles.	Pile Leclanché (Zn-C) à électrolyte pâteux NH_4Cl et ZnCl_2 .

8.1.5. Classification fondamentale : piles galvaniques et électrolytiques

8.1.5.1. Principe de classification thermodynamique

La différence fondamentale entre les deux grandes familles de cellules électrochimiques repose sur la spontanéité de la réaction rédox globale et sur le sens de la conversion énergétique. Sur le plan thermodynamique, le critère est donné par la relation

$$\Delta G = -nFE$$

Le signe de la force électromotrice E_{cell} reflète directement le caractère spontané ($\Delta G < 0$) d'une pile galvanique, ou non spontané ($\Delta G > 0$) de la réaction de cellule électrolytique.

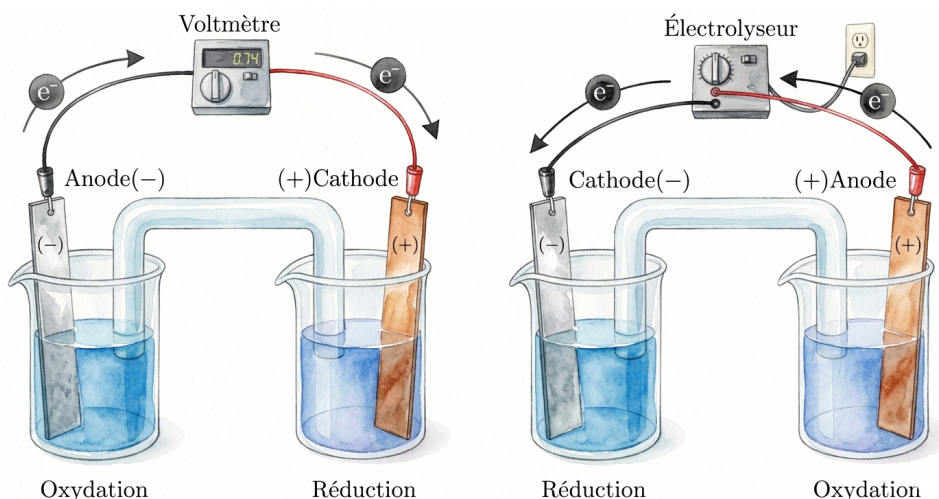


Figure 8.4 Comparaison entre une pile galvanique (à gauche) et une électrolytique (à droite)

1. Cellules galvaniques (ou voltaïques)

- Une **pile galvanique** est une cellule électrochimique dans laquelle une réaction rédox globale **spontanée** ($\Delta G < 0$) se produit, ce qui se traduit par une force électromotrice **positive** $E > 0$.
- Une partie de l'énergie libérée par la réaction est convertie en travail électrique utile, le reste est perdu en chaleur.
- La pile (le **système**) effectue un **travail sur l'environnement** : elle fournit un courant qui peut alimenter une charge (lampe, moteur, circuit électronique, etc.), tant que les réactifs ne sont pas épuisés.
- Du point de vue du flux de charges, les électrons sont produits à l'**anode** (oxydation) et se déplacent, via le circuit externe, vers la **cathode** (réduction), tandis que les ions circulent dans l'électrolyte et/ou le pont salin afin de maintenir la neutralité électrique.

Remarque : le courant conventionnel circule en sens opposé au flux d'électrons.

- Toutes les piles et batteries commerciales usuelles (pile Daniell, pile alcaline, accumulateur plomb acide, batteries Li-ion, Ni-MH, etc.) reposent sur des cellules galvaniques, éventuellement assemblées en série ou en parallèle.

2. Cellules électrolytiques

- Une **cellule électrolytique** est une cellule électrochimique dans laquelle une source d'énergie électrique externe impose une réaction rédox **non spontanée** ($\Delta G > 0$), ce qui correspond à une force électromotrice de cellule **négative** si l'on écrit la réaction dans le sens imposé ($E < 0$).
- L'alimentation externe fournit du travail électrique qui est converti en **augmentation d'énergie libre chimique** : on transforme des réactifs thermodynamiquement défavorisés en produits à plus haute énergie (par exemple séparation de composés, dépôt de métal, décomposition de l'eau).
- Dans ce cas, c'est l'**environnement** (générateur, alimentation) qui effectue un **travail sur le système** (la cellule), en forçant un courant à circuler en sens opposé à celui qu'il prendrait spontanément.
- Les électrons sont toujours transférés de l'**anode** vers la **cathode**, mais ici leur mouvement est **forcé** par la source externe : l'anode est reliée au pôle positif et la cathode au pôle négatif du générateur.
- De nombreuses opérations industrielles reposent sur des cellules électrolytiques : électrodéposition (placage de métaux sur des objets), raffinage électrolytique (Cu, Al), production de Cl_2 , NaOH, électrolyse de l'eau, formation ou régénération de certains accumulateurs.

Attention

Signe des électrodes et inversion de polarité

Il est crucial de noter que les définitions d'anode et de cathode sont **indépendantes du signe électrique** : la règle immuable est **Oxydation = Anode** et **Réduction = Cathode**. Le courant conventionnel circule en sens

opposé au flux d'électrons.

En revanche, la polarité s'inverse selon le mode de fonctionnement :

- ▷ **Pile galvanique (Générateur)** : L'anode est le pôle **néгатif** (−) car c'est la source d'électrons (libérés par l'oxydation spontanée) qui alimente le circuit externe. La cathode est le pôle **positif** (+).
- ▷ **Cellule électrolytique (Récepteur)** : L'anode est reliée au pôle **positif** (+) du générateur externe (elle reçoit les électrons), et la cathode au pôle **néгатif** (−) (elle fournit les électrons). L'anode devient donc **positive** et la cathode **néгатive**.

Tableau 8.4 Comparaison systématique des piles galvaniques et des cellules électrolytiques.

Aspect	Pile galvanique (voltaïque)	Cellule électrolytique
Nature de la réaction	Spontanée ($\Delta G < 0$)	Non spontanée ($\Delta G > 0$)
Signe de la FEM	$E_{\text{pile}} > 0$	$E_{\text{pile}} < 0$ (pour la réaction écrite dans le sens imposé)
Conversion énergétique	Chimique → Électrique	Électrique → Chimique
Sens du travail	Système → Environnement	Environnement → Système
Polarité anode	Négative	Positive
Polarité cathode	Positive	Négative
Sens des électrons	De l'anode vers la cathode (courant spontané)	De l'anode vers la cathode (courant imposé par la source)
Architecture typique	Deux demi-cellules reliées par un pont salin	Souvent deux électrodes dans le même électrolyte, ou montage analogue
Exemples courants	Pile Daniell, pile alcaline, batteries Li-ion, accumulateur plomb-acide	Électrolyse de l'eau, production de Cl_2/NaOH , électrodéposition, raffinage électrolytique des métaux

8.1.6. Grandeurs caractéristiques d'une pile

Trois grandeurs fondamentales caractérisent le comportement électrique et énergétique d'une pile : la force électromotrice (FEM), qui représente sa « tension idéale » ; le courant et la puissance qu'elle peut délivrer en charge ; et sa capacité, qui mesure sa réserve totale de *charge* (et donc l'énergie récupérable via la tension). Leur compréhension permet de relier la thermodynamique des réactions redox aux performances pratiques d'un générateur électrochimique.

8.1.6.1. Force électromotrice (FEM) :

définition, conditions de mesure et interprétation :

La Force ÉlectroMotrice (notée E ou FEM) est la grandeur thermodynamique clé qui quantifie la tendance d'une pile à faire circuler des électrons dans un circuit.

La FEM est la **différence de potentiel maximale** entre les bornes de la pile lorsqu'elle ne débite **aucun courant** (circuit ouvert). C'est donc la tension « à vide » du générateur, déterminée par les couples redox mis en jeu et l'état du milieu (activités, souvent assimilées aux concentrations). où chaque potentiel d'électrode obéit à l'équation de **Nernst** (au moins en première approximation dans les solutions diluées).

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{\oplus} - E_{\ominus}$$

8.1.6.2. Courant, puissance et capacité : régime de décharge réel

En pratique, lorsqu'une pile alimente un circuit fermé, ses performances sont régies non seulement par la thermodynamique (la FEM), mais aussi par des facteurs **ohmiques** (résistances) et **cinétiques** (polarisation, limitations de transport).

Courant débité : pourquoi la tension baisse ? (modèle simplifié) Une pile peut être vue comme :

- une **source idéale** de tension E (la FEM, tension « à vide »),
- **en série** avec une **résistance interne** r (électrolyte, électrodes, contacts, interfaces).

Dès qu'on branche une charge et qu'un courant I circule, une partie de la tension est « consommée » à l'intérieur de la pile. C'est exactement une chute de tension de type ohmique : rI . Donc la tension réellement mesurée aux bornes devient :

$$U_{\text{bornes}} = E - rI$$

Si la charge est une résistance R_{charge} , l'ensemble vu par la source vaut $R_{\text{charge}} + r$, donc :

$$I = \frac{E}{R_{\text{charge}} + r}$$

Attention

Le paradoxe de la pile « fatiguée »

Au voltmètre, une pile peut sembler « bonne » car le voltmètre demande un courant quasi nul : $I \approx 0$, donc $U_{\text{bornes}} \approx E$.

Mais dès qu'on branche un appareil (courant non nul), la tension chute : $U_{\text{bornes}} = E - rI$.

Une pile en fin de vie a souvent un r plus grand (et/ou des pertes de polarisation), donc la chute rI devient très importante et la tension s'effondre en charge.

Puissance délivrée : ce que reçoit la charge La charge reçoit la puissance :

$$P = U_{\text{bornes}} I = (E - rI)I$$

Deux idées importantes :

— Si I est très faible : $U_{\text{bornes}} \approx E$ mais la puissance P est faible (car $P \approx EI$).

— Si I est très grand : la chute rI devient importante, U_{bornes} baisse, et la puissance utile peut rediminuer.

Dans le modèle ohmique simple, la puissance transférée à la charge est maximale lorsque :

$$R_{\text{charge}} = r$$

Mais ce n'est **pas** le meilleur choix pour le rendement, car une fraction importante de la puissance part en pertes internes.

Pertes internes (échauffement) :

$$P_{\text{perdue}} = rI^2$$

Rendement énergétique :

$$\eta = \frac{W_{\text{réel}}}{W_{\text{max}}} = \frac{\int_0^t U_{\text{bornes}} I dt}{\int_0^t E I dt} < 1$$

Interprétation : l'énergie maximale correspond à « E multiplié par la charge transférée », alors que l'énergie réellement récupérée est limitée par la tension en charge U_{bornes} .

Capacité : la réserve de charge (et l'énergie récupérable) La **capacité** C (en $A \cdot h$ ou C) est la **quantité totale de charge** que la pile peut fournir avant d'être considérée comme déchargée.

— **Capacité théorique** C_{th} (**chimie idéale**) : elle dépend de la quantité de réactifs réellement disponibles. Si l'avancement maximal est ξ_{max} (mol) pour le réactif limitant, alors la charge totale transférable vaut :

$$C_{\text{th}} = nF \xi_{\text{max}}$$

— **Capacité pratique (réalité)** : elle est plus faible que C_{th} parce qu'une partie de la chimie n'est pas exploitée totalement :

- ▷ autodécharge (réactions parasites),
- ▷ réactifs partiellement inaccessibles (porosité, passivation),
- ▷ limitations à fort courant (diffusion, polarisation).

— **Pourquoi la capacité dépend du courant de décharge** : à courant élevé, la tension en charge baisse davantage (chute rI + polarisation), on atteint plus vite la tension de coupure, donc la capacité « mesurée » diminue. C'est pour cela que les fabricants annoncent une capacité pour un régime donné (ex. « $C/10$ »).

Synthèse : de l'idéal (chimie) au réel (usage). On peut comprendre une pile en trois « étages » :

a) **Ce que la chimie peut donner (idéal thermodynamique)**. La réaction redox fixe une **tension idéale** appelée **FEM** E (tension à vide, sans courant) et une **quantité totale d'électricité** possible appelée **capacité théorique** (C_{th}).

Idee-clé : c'est le **maximum** que la pile pourrait fournir si tout était parfait.

b) **Ce que la pile donne quand on tire du courant (réel électrique)**. Dès qu'on branche un appareil, un courant I circule. Alors une partie de la tension est « perdue » à cause de la **résistance interne** r (chute rI) et de la **polarisation** (pertes liées aux réactions lentes, au transport des ions, etc.). La tension mesurée aux bornes devient donc une **tension en charge** U_{bornes} , plus petite que E .

- c) **Ce qu'on récupère vraiment (pratique utilisable)**. Comme il y a des pertes, la **capacité pratique** est inférieure à C_{th} , la **puissance délivrée** est limitée, et le **rendement** est $< 100\%$.

Idée-clé : ce sont les performances **effectives** pendant l'utilisation.

Conclusion : l'idéal (chimie) fixe un plafond, le réel (électrique) impose des pertes, et le pratique (usage) décrit ce que l'on obtient effectivement.

8.1.7. Le potentiel d'électrode : une grandeur relative

L'une des difficultés conceptuelles fondamentales en électrochimie est que le **potentiel d'électrode** d'un couple redox ne peut pas être mesuré de manière absolue. Cette limitation n'est pas technique mais physique, elle découle de la nature même de l'interface électrode électrolyte. Comprendre cette relativité est essentiel pour interpréter correctement les tables de potentiels standard et leurs applications.

8.1.7.1. L'impossibilité physique de mesurer un potentiel absolu

Lorsqu'une électrode métallique **M** est plongée dans une solution contenant ses ions M^{n+} , une différence de potentiel s'établit à l'interface électrode/solution. Cette différence, souvent notée **potentiel de Galvani** $\Delta\phi$, résulte d'une séparation de charges jusqu'à l'établissement d'un équilibre dynamique.

Le dilemme expérimental : mesurer une tension exige toujours **deux bornes**.

- La première borne est l'électrode **M**.
- La seconde borne doit être en contact électrique avec la solution, ce qui impose d'y introduire un **second conducteur** (une autre électrode).
- Or cette seconde électrode crée inévitablement **sa propre interface** électrode/solution, donc son propre $\Delta\phi$, non contrôlé a priori.

Ainsi, un voltmètre ne peut jamais donner « le potentiel de **M** » : il mesure une **différence de potentiels** entre deux électrodes (à laquelle peuvent s'ajouter des potentiels de jonction).

Attention

Analogie (une seule phrase). Comme pour une altitude, on ne mesure pas une valeur absolue sans référence : on ne mesure que des **différences** entre deux points.

8.1.7.2. La solution, l'électrode à hydrogène (ESH) comme référence universelle :

Face à l'impossibilité de mesurer un potentiel d'électrode de manière isolée, la communauté scientifique a adopté une convention internationale : définir un **zéro conventionnel** pour l'échelle des potentiels. Ce zéro est fixé par l'**Électrode Standard à Hydrogène** (ESH), dont le potentiel standard est arbitrairement défini comme :

$$E_{ESH}^{\circ} \equiv 0,0 \text{ V} \quad \text{à toute température.}$$

Cela signifie que l'ESH sert de *référence* (origine) pour l'échelle des potentiels, et non que toute mesure électrochimique serait indépendante de la température : dès que les conditions ne sont pas rigoureusement standards (activités, pressions, etc.), l'équation de Nernst introduit une dépendance explicite en T via le terme $\frac{RT}{nF}$.

Ainsi, tout potentiel standard tabulé E° se lit comme une différence de potentiel mesurée par rapport à l'ESH.

- Convention** : $E_{H^+/H_2}^{\circ} \equiv 0,0 \text{ V}$ (zéro de l'échelle)
- Conditions standard** : $a_{H^+} = 1$, $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$, électrode de platine platiné, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- Signification** : Un $E^{\circ} = +0,80 \text{ V}$ signifie "0,80 V plus oxydant que H^+ sous conditions standard"

Construction et conditions rigoureuses : Une ESH fonctionnelle requiert des conditions expérimentales très contrôlées :

- Électrode de platine platiné** : Fil (ou lame) de Pt inerte recouvert par électrodéposition d'une couche de **platine noir** (Pt finement divisé et poreux). Cette structure augmente considérablement la surface réelle de contact par rapport à la surface géométrique, améliorant la cinétique du transfert électronique. Elle abaisse la surtension d'activation du couple H^+/H_2 , ce qui favorise un comportement (quasi) réversible et un potentiel reproductible.
- Solution acide standard** : Une solution aqueuse où l'activité thermodynamique des protons est fixée à $a_{H^+} \approx 1$ (souvent assimilée à une solution acide $\approx 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ en conditions diluées). On choisit un électrolyte-support aussi *inerte* que possible vis-à-vis de l'interface Pt/solution, afin de limiter les perturbations du potentiel et de préserver la réversibilité de l'électrode.
- Gaz hydrogène standard** : Du dihydrogène $H_2(g)$ de haute pureté maintenu à une pression partielle standard de $P^{\circ} = 1 \text{ bar}$ (10^5 Pa). Le barbotage continu assure deux fonctions critiques : il impose l'activité de H_2 au voisinage de l'électrode (dans l'expression de Nernst) et chasse l'oxygène dissous susceptible d'induire des réactions parasites.
- Température contrôlée** : Le système doit être thermostaté, généralement à $T = 298,15 \text{ K}$. Bien que le potentiel standard de l'ESH soit défini comme nul par convention, le terme $\frac{RT}{nF}$ de la loi de Nernst dépend de T ; une variation thermique non contrôlée peut donc affecter la reproductibilité des mesures.

Une électrode de platine platiné (platine noir, surface poreuse) est immergée dans une solution acide telle que $a(H^+) = 1$. Du $H_2(g)$ ultra-pur barbote à $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$ pour établir l'équilibre à l'interface. Le zoom ou l'agrandissement sur la figure

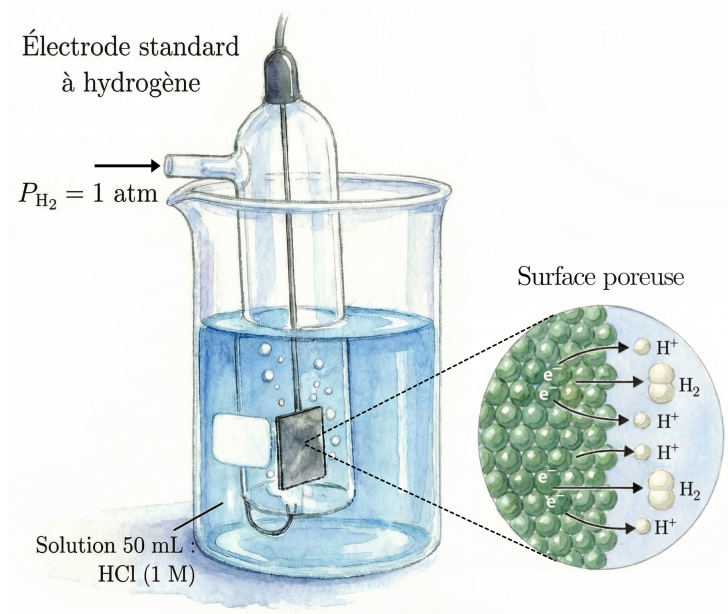
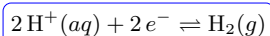


Figure 8.5 Schéma détaillé de l'électrode standard à hydrogène (ESH)

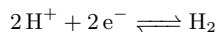
ci-dessus (8.5) illustre un sens net donné ; la demi-réaction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ est réversible.

Fonctionnement et équilibre électrochimique La demi-réaction à l'interface platine/solution est :



Le platine ne participe pas à la réaction redox ; il sert de conducteur inerte et de catalyseur pour établir rapidement l'équilibre dynamique.

Pourquoi $E^\circ(\text{ESH}) = 0\text{ V}$: une convention Pour le couple H^+/H_2 , écrit dans le sens réduction :



l'équation de Nernst donne à 298 K :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \right)$$

Pour un gaz idéal, l'activité est assimilée à la pression relative :

$$a_{\text{H}_2} \simeq \frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ} \quad \text{avec} \quad P^\circ = 1 \text{ bar},$$

d'où :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{P_{\text{H}_2}/P^\circ}{a_{\text{H}^+}^2} \right)$$

Par **convention**, on définit le potentiel standard de l'électrode standard à hydrogène (ESH) par :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ \equiv 0 \text{ V}$$

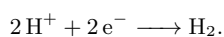
Ainsi, en conditions standards ($a_{\text{H}^+} = 1$ et $P_{\text{H}_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$), l'expression de Nernst conduit à :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}.$$

Hors conditions standards, le potentiel de l'ESH s'écarte de zéro selon l'équation de Nernst.

L'ESH peut fonctionner dans les deux sens L'ESH n'est pas intrinsèquement une cathode ou une anode : son rôle dépend du couple auquel elle est associée.

— Si elle **reçoit** des électrons : elle est **cathode** (réduction) :



— Si elle **cède** des électrons : elle est **anode** (oxydation) :



Le sens dépend du couple auquel elle est associée dans la pile de mesure.

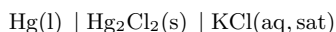
Pourquoi avoir choisi l'hydrogène ? Justifications Le couple H^+/H_2 a été retenu comme base de l'échelle des potentiels car il définit une réaction simple, bien caractérisée, et pouvant être rendue proche de l'équilibre sur une surface de platine adaptée.

- **Réversibilité** : Sur le platine platiné, la cinétique d'échange du couple H^+/H_2 est élevée, ce qui minimise la polarisation et favorise un potentiel de référence stable.
- **Simplicité et universalité** : Le proton intervient dans une grande partie des équilibres acido-basiques et rédox en milieu aqueux, ce qui rend la référence très générale.
- **Reproductibilité** : La mise en contact contrôlée entre $\text{H}_2(\text{g})$ et une solution acide permet de fixer des activités/pressions définies, améliorant la comparabilité inter-laboratoires.
- **Données bien établies** : Les grandeurs thermodynamiques associées à H_2 et H^+ sont parmi les plus documentées, ce qui a facilité son adoption comme étalon.

Limites pratiques et électrodes de référence secondaires Bien que fondamentale pour la définition de l'échelle, l'ESH est lourde à mettre en œuvre (nécessité d'une bouteille d'hydrogène (H_2), risque d'explosion, empoisonnement facile du Pt). Au laboratoire, on privilégie des **électrodes de référence secondaires**, plus robustes et simples d'emploi, dont le potentiel est stable et connu par rapport à l'ESH.

À 25°C, les plus courantes sont :

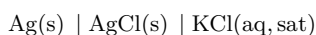
- **Électrode au Calomel Saturée (ECS)** :



Constituée de mercure liquide en contact avec du calomel (Hg_2Cl_2 , chlorure mercurique solide) et une solution saturée de KCl. C'était la référence historique la plus courante, très stable, mais aujourd'hui délaissée en raison de la toxicité du mercure.

$E_{\text{ECS}} \approx +0,244\text{ V}$ par rapport ESH (à 25°C)

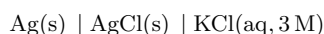
- **Électrode Argent-Chlorure d'Argent (KCl saturé)** :



Composée d'un fil d'argent chloruré (AgCl) plongeant dans une solution interne de KCl saturé. C'est l'électrode de référence moderne standard : robuste, non toxique et compacte.

$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} \approx +0,197\text{ V}$ par rapport ESH (à 25°C)

- **Électrode Argent-Chlorure d'Argent (KCl, 3M)** :



Variante de la précédente utilisant une concentration de KCl non saturée (3 mol/L). Elle évite la cristallisation du sel au niveau de la jonction (fritté) lors des variations de température, offrant une meilleure stabilité thermique.

$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} \approx +0,210\text{ V}$ par rapport ESH (à 25°C)

Note : Ces valeurs dépendent de la température et de la concentration exacte de l'électrolyte interne.

Récapitulation : Le potentiel d'électrode est une grandeur **relative** car :

- On ne peut mesurer que des **différences de potentiel** entre deux électrodes.
- La communauté a attribué la valeur **zéro** au potentiel standard de l'ESH. $E_{\text{ECS}} \approx +0,241\text{ V/ESH}$
- Le **potentiel standard** E° d'un couple = FEM de la pile :
[couple étudié (conditions standard)] || ESH
- Cette convention transforme une impossibilité de mesure absolue en un système de référence **cohérent, universel et exploitable**.

8.1.7.3. Définition et détermination du potentiel standard E°

Le **potentiel standard** E° d'un couple redox est défini de manière opérationnelle.

Le potentiel standard $E_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ$ d'un couple redox est la **Force Électromotrice** (FEM) de la pile formée par :

- Une demi-cellule contenant le couple étudié **dans ses conditions standard** (toutes les espèces à activité 1, température spécifiée, généralement 298 K).
- Une **Électrode Standard à Hydrogène** (ESH) comme autre demi-cellule.

La pile est assemblée de telle sorte que la réduction se produise sur l'électrode du couple étudié (si $E^\circ > 0$) ou sur l'ESH (si $E^\circ < 0$).

Montage expérimental pour déterminer E° : La figure 8.6 illustre très bien l'outils expérimental pour déterminer la valeur du potentiel standard, le montage est constitué de deux demi-piles reliées par un pont salin (typiquement une

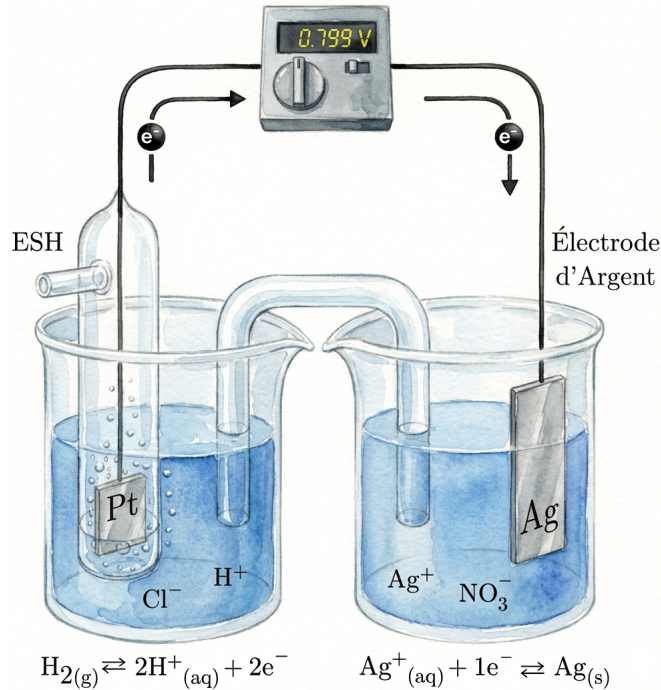


Figure 8.6 Montage expérimental pour la détermination du potentiel standard du couple Ag^+/Ag .

solution concentrée de KCl gélifié dans de l'agar-agar). La demi-pile de gauche est l'Électrode Standard à Hydrogène (ESH), qui sert de référence universelle. Elle est maintenue dans des conditions rigoureuses : une électrode de platine platiné plonge dans une solution acide où $a_{\text{H}^+} = 1$, tandis qu'un barbotage continu d'hydrogène ultra-pur à la pression de 1 bar ($P_{\text{H}_2} = 1$) assure l'équilibre à l'interface. La demi-pile de droite est l'électrode de travail, ici une électrode d'argent métallique ($\text{Ag}_{(\text{s})}$) plongeant dans une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) dont l'activité en ions Ag^+ est exactement 1 ($a_{\text{Ag}^+} = 1$). Un voltmètre à très haute impédance mesure la force électromotrice (FEM) de la pile en circuit ouvert, évitant tout courant qui perturberait l'équilibre. Par convention de schéma (souvent adoptée en électrochimie), l'électrode standard à hydrogène (ESH), prise comme référence, est représentée à gauche. Dans ce montage de mesure, la tension lue au voltmètre s'écrit alors :

$$E_{\text{mes}} = E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}}$$

Cette écriture **droite-gauche** dépend donc de la convention de dessin (placement de l'ESH) et ne définit pas à elle seule la nature des électrodes.

La relation physique générale à retenir est :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}},$$

avec **Oxydation à l'anode** et **Réduction à la cathode**. Ainsi, dans l'exemple où l'électrode d'argent possède un potentiel standard $E^\circ > 0$, l'ESH joue le rôle d'anode (oxydation) face à ce couple ; ce rôle s'inverserait face à un couple de potentiel standard négatif.

Démonstration thermodynamique et calcul : La tension mesurée E_{mes} correspond à la différence de potentiel entre la cathode et l'anode. En appliquant la loi de Nernst à chaque demi-pile sous leurs conditions respectives, on obtient :

$$\begin{aligned} E_{\text{mes}} &= E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - E_{\text{ESH}} \\ &= \left[E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}(\text{s})}} \right) \right] - \left[\underbrace{E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ}_0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{(a_{\text{H}^+})^2}{\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ}} \right) \right] \end{aligned}$$

Sous les conditions standard imposées ($T = 298,15 \text{ K}$, $a_{\text{Ag}^+} = 1$, $a_{\text{Ag}(\text{s})} = 1$, $a_{\text{H}^+} = 1$, $P_{\text{H}_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$), tous les termes logarithmiques deviennent nuls ($\ln(1) = 0$). L'équation se réduit alors à :

$$E_{\text{mes}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - 0$$

Ainsi, la force électromotrice mesurée en circuit ouvert donne directement accès au potentiel standard du couple étudié :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = E_{\text{mes}} = +0,799 \text{ V}$$

Signification et échelle des potentiels standard Le signe et la valeur de E° sont des grandeurs thermodynamiques intrinsèques qui quantifient la tendance relative d'un couple oxydant/réducteur à capter des électrons par rapport au couple de référence H^+/H_2 . Cette échelle permet une classification prévisionnelle des propriétés redox :

- $E^\circ > 0$: Le couple est **plus oxydant** que H^+/H_2 . L'espèce oxydée (ex : Ag^+) a une plus forte affinité pour les électrons que H^+ . Son réducteur (ex : $Ag(s)$) est donc un réducteur **plus faible** que H_2 et ne réagit pas avec les acides non oxydants pour dégager du dihydrogène. C'est le cas des métaux dits **nobles**.
- $E^\circ < 0$: Le couple est **plus réducteur** que H^+/H_2 . Le réducteur (ex : $Zn(s)$) cède ses électrons plus facilement que H_2 et peut donc réduire H^+ en H_2 . Ces métaux sont attaqués par les acides avec dégagement gazeux.

Le classement de tous les couples par E° décroissant constitue l'**échelle des potentiels standard**, une véritable échelle de pouvoir oxydant. Elle permet d'appliquer la **règle du gamma** (ou règle des diagonales) pour prédire le sens spontané des réactions d'oxydoréduction : l'oxydant du couple ayant le E° le plus élevé réagit avec le réducteur du couple ayant le E° le plus faible.

Limites et précautions d'usage

- a) **Relativité** : Un $E^\circ = +0,80$ V pour Ag^+/Ag ne signifie pas que le potentiel absolu de l'argent est de 0,80 V, mais qu'il est de 0,80 V **par rapport à l'ESH**.
- b) **Conditions standard** : E° est défini pour des activités unité, ce qui diffère des concentrations 1 M pour les solutions non-idéales.
- c) **Dépendance en pH** : Pour les couples impliquant H^+ ou OH^- , E° dépend du pH. On définit alors souvent un potentiel standard formel à pH donné.
- d) **Références secondaires** : En pratique, l'ESH est encombrante et peu pratique. On utilise des électrodes de référence plus stables comme l'électrode au calomel saturée (ECS, $E \approx +0,24$ V /ESH) ou l'électrode $Ag/AgCl$, dont le potentiel par rapport à l'ESH est parfaitement connu.

Résumé : Le potentiel d'électrode est une grandeur **relative** car :

- a) On ne peut mesurer expérimentalement qu'une **différence de potentiel** entre deux électrodes.
- b) La communauté a conventionnellement attribué la valeur **zéro** au potentiel de l'Électrode Standard à Hydrogène (ESH).
- c) Le **potentiel standard** E° d'un couple est donc la FEM de la pile formée par ce couple (dans ses conditions standard) et une ESH.
- d) Cette convention permet d'établir une **échelle cohérente et universelle** des pouvoirs oxydants, indispensable pour prédire le sens et l'équilibre des réactions d'oxydoréduction.

Cette relativité n'est pas une faiblesse mais une force : elle transforme une impossibilité de mesure absolue en un système de référence pratique et universellement accepté.

8.1.7.4. Prédiction du sens des réactions :

La règle du gamma (ou règle des diagonales) est un outil graphique simple permettant de prévoir le sens spontané d'une réaction d'oxydoréduction à partir des potentiels standard des couples impliqués.

Le principe de la règle du gamma est simple, Sur un axe vertical des potentiels croissants (du bas vers le haut), on place les deux couples redox concernés. On relie ensuite par une diagonale l'oxydant le plus fort (potentiel le plus élevé) au réducteur le plus fort (potentiel le plus bas). Cette diagonale forme un "γ" avec l'axe des potentiels et indique le sens spontané de la réaction : l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort.

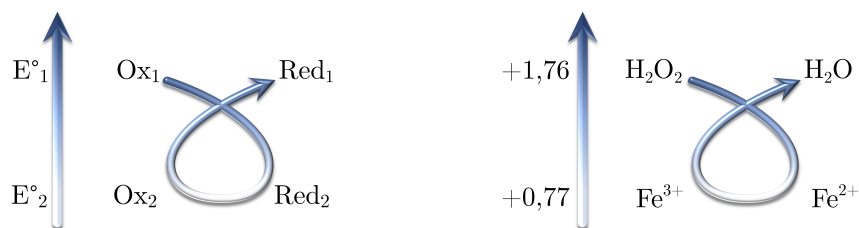


Figure 8.7 Prédiction du sens des réactions avec la règle de gamma

Exemple pratique : Peut-on oxyder Fe^{2+} en Fe^{3+} avec du H_2O_2 ?

- Couple 1 : Fe^{3+}/Fe^{2+} $E^\circ = +0,77$ V
- Couple 2 : H_2O_2/H_2O $E^\circ = +1,76$ V

Analyse comparative des potentiels : En comparant les valeurs des potentiels standard, on constate que :

$$E^\circ(H_2O_2/H_2O) = 1,76 \text{ V} > E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

Cette différence de potentiel nous permet d'identifier :

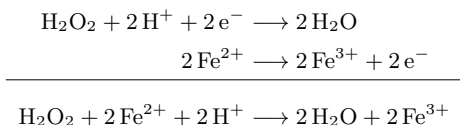
- **L'oxydant le plus fort** : H_2O_2 car son potentiel est le plus élevé, donc il a la plus grande tendance à capter des électrons.

Tableau 8.5 Échelle des potentiels standards E° à 25 °C (par rapport à l'ESH).

N°	Élément	Couple redox	Demi-équation de réduction	E° (V)
Oxydants extrêmement Forts ($E^\circ > +1,8$ V)				
1	F	F_2/F^-	$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2,866
2	O	O_3/O_2	$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	+2,075
3	S	$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2,010
4	Ag	Ag^{2+}/Ag^+	$Ag^{2+} + e^- \rightleftharpoons Ag^+$	+1,980
5	Co	Co^{3+}/Co^{2+}	$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,920
6	Pb	Pb^{4+}/Pb^{2+}	$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
Oxydants Forts ($+1,2 < E^\circ < +1,8$ V)				
7	Mn	MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,507
8	Au	Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au(s)$	+1,498
9	Ce	Ce^{4+}/Ce^{3+}	$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1,440
10	Cl	Cl_2/Cl^-	$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,358
11	Cr	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,332
12	Mn	MnO_2/Mn^{2+}	$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,224
13	O	O_2/H_2O	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,229
Oxydants modérés ($+0,8 < E^\circ < +1,2$ V)				
14	Br	Br_2/Br^-	$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,087
15	N	NO_3^-/NO	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O$	+0,957
16	Hg	Hg_2^{2+}/Hg	$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	+0,796
17	Ag	Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0,799
18	Fe	Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771
19	O	O_2/H_2O_2	$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,695
Oxydants faibles ($0 < E^\circ < +0,8$ V)				
20	I	I_2/I^-	$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,536
21	Cu	Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,342
22	Ag	$AgCl/Ag$	$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+0,222
23	S	SO_4^{2-}/SO_2	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SO_2(aq) + 2H_2O$	+0,158
24	Cu	Cu^{2+}/Cu^+	$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0,153
25	Sn	Sn^{4+}/Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,151
26	S	S/H_2S	$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	+0,142
27	H	H^+/H_2	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0
Réducteurs faibles ($0 < E^\circ < -0,8$ V)				
28	Pb	Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	-0,126
29	Sn	Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	-0,138
30	Ni	Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	-0,257
31	Co	Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	-0,277
32	Cd	Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	-0,403
33	Fe	Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0,440
34	Cr	Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	-0,740
35	Zn	Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0,762
Réducteurs Forts ($-0,8 < E^\circ < -2,5$ V)				
36	Mn	Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	-1,185
37	V	V^{2+}/V	$V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V(s)$	-1,175
38	Ti	Ti^{2+}/Ti	$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti(s)$	-1,630
39	Al	Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-1,662
40	Be	Be^{2+}/Be	$Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be(s)$	-1,847
41	U	U^{3+}/U	$U^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons U(s)$	-1,789
42	Mg	Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	-2,372
Réducteur extrêmement Forts ($E^\circ < -2,5$ V)				
43	Na	Na^+/Na	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	-2,714
44	Ca	Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	-2,868
45	Sr	Sr^{2+}/Sr	$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr(s)$	-2,899
46	Ba	Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	-2,912
47	K	K^+/K	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	-2,936
48	Li	Li^+/Li	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	-3,040

- **Le réducteur le plus fort** : Fe^{2+} car le potentiel de son couple est le plus faible, donc il a la plus grande tendance à céder des électrons.

Réaction spontanée : Puisque H_2O_2 est l'oxydant le plus fort et Fe^{2+} le réducteur le plus fort, leur réaction est thermodynamiquement favorisée. Le peroxyde d'hydrogène peut donc oxyder les ions fer(II) en ions fer(III) selon la réaction :



Vérification thermodynamique : La force motrice de cette réaction peut être quantifiée par le calcul de la force électromotrice standard de la pile correspondante :

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{oxydant}) - E^\circ(\text{réducteur}) = 1,76 - 0,77 = 0,99 \text{ V} > 0$$

Une valeur positive de ΔE° confirme que la réaction est bien spontanée dans le sens écrit.

Exemple 2 : Réduction Cu^{2+} par Zn (électrochimie de base). Couples :

- Cu^{2+}/Cu : +0,34 V
- Zn^{2+}/Zn : -0,76 V

$\Delta E^\circ = 0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ V}$. Diagonale : Cu^{2+} oxydant fort oxydant Zn (réducteur fort). Réaction :



Conventions :

- **Potentils tabulés** : les E° sont des **potentils standards de réduction**.
- **Nernst (à 25 °C)** : pour une demi-équation écrite en réduction $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$,

$$E = E^\circ - \frac{0,05916}{n} \log Q, \quad Q = \frac{a(\text{produits})}{a(\text{réactifs})}.$$

- **Activités** : en solution diluée,

$$a_i \approx \frac{[i]}{c^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol/L}.$$

Donc si $[i]$ est exprimée en mol/L, on peut écrire numériquement $a_i \simeq [i]$.

- **Phases condensées pures** : solides purs et eau liquide ont $a = 1$ et n'apparaissent pas dans Q .

Exercices corrigés :

Exercice

Électrode Ag^+/Ag (Nernst + interprétation)

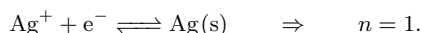
Énoncé On plonge une électrode d'argent $\text{Ag}(\text{s})$ dans une solution de nitrate d'argent AgNO_3 . On suppose une solution diluée : $a_{\text{Ag}^+} \approx [\text{Ag}^+]/c^\circ$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et $a_{\text{Ag}(\text{s})} = 1$.

- Calculer E pour $[\text{Ag}^+] = 10^{-2} \text{ mol/L}$.
- Calculer E pour $[\text{Ag}^+] = 10^{-6} \text{ mol/L}$.
- Interpréter : que se passe-t-il si on **dilue** la solution en Ag^+ ?

Donnée : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,799 \text{ V}$.

Solution

Demi-équation (réduction) :



Quotient réactionnel (produits / réactifs) :

$$Q = \frac{a_{\text{Ag}(\text{s})}}{a_{\text{Ag}^+}} = \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}}.$$

Nernst à 25 °C :

$$E = E^\circ - 0,059 \log \left(\frac{1}{a_{\text{Ag}^+}} \right) = E^\circ + 0,059 \log(a_{\text{Ag}^+}).$$

En solution diluée, $a_{\text{Ag}^+} \approx [\text{Ag}^+]/c^\circ$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (avec c° est la concentration standard de référence

utilisée pour définir une activité sans dimension), donc :

$$E \simeq 0,799 + 0,059 \log [\text{Ag}^+].$$

a) $[\text{Ag}^+] = 10^{-2} \rightarrow \log(10^{-2}) = -2$

$$E = 0,799 + 0,059(-2) = 0,6807 \text{ V.}$$

b) $[\text{Ag}^+] = 10^{-6} \rightarrow \log(10^{-6}) = -6$

$$E = 0,799 + 0,059(-6) = 0,4440 \text{ V.}$$

c) **Interprétation** : en diluant, $[\text{Ag}^+]$ diminue $\Rightarrow a_{\text{Ag}^+}$ diminue $\Rightarrow Q = 1/a_{\text{Ag}^+}$ augmente $\Rightarrow E$ diminue (Nernst). L'électrode devient **moins oxydante** (potentiel de réduction plus faible).

Exercice

Règle du gamma (spontanéité) : Fe^{2+} et H_2O_2

Énoncé Peut-on oxyder Fe^{2+} en Fe^{3+} avec H_2O_2 en milieu acide ?

— Couple A : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E^\circ = +0,77 \text{ V}$

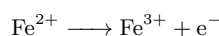
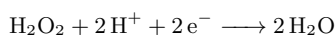
— Couple B : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = +1,76 \text{ V}$

- Utiliser **uniquement** la règle du gamma pour prévoir le sens spontané.
- Écrire les deux demi-équations dans le sens spontané.
- Écrire l'équation-bilan.
- Calculer ΔE° et conclure.

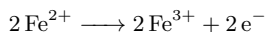
Solution

a) **Gamma** : comme $E^\circ_{(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} > E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}$, l'oxydant le plus fort est H_2O_2 (il se **réduit**) et le réducteur le plus fort est Fe^{2+} (il s'**oxyde**).

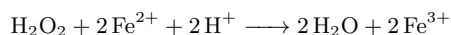
b) Demi-équations (milieu acide) :



Multiplication de la seconde par 2 :



c) Équation-bilan :



d) Validation par ΔE° :

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}} = 1,76 - 0,77 = +0,99 \text{ V} > 0,$$

donc la réaction est spontanée dans le sens écrit.

Exercice

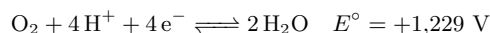
pH d'égalité : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

Énoncé À 25°C , on suppose $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$ et $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 1$.

Déterminer le pH pour lequel :

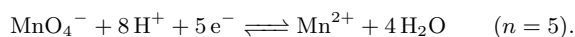
$$E_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} = E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}.$$

Données :



Solution

1) **Couple permanganate**. Demi-équation de réduction :



Quotient réactionnel :

$$Q_{\text{Mn}} = \frac{a_{\text{Mn}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}^4}{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8} \approx \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}.$$

Donc :

$$E_{\text{Mn}} = 1,51 - \frac{0,059}{5} \log \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \right).$$

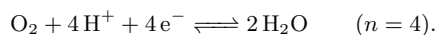
Avec $[\text{Mn}^{2+}] = [\text{MnO}_4^-] = 1$:

$$E_{\text{Mn}} = 1,51 - \frac{0,059}{5} \log \left(\frac{1}{[\text{H}^+]^8} \right).$$

Or $\log \left(\frac{1}{[\text{H}^+]^8} \right) = 8 \text{ pH}$, donc :

$$E_{\text{Mn}} = 1,51 - \frac{0,059}{5} \cdot 8 \text{ pH} = 1,51 - 0,094656 \text{ pH}.$$

2) Couple dioxygène.



$$Q_{\text{O}_2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4} \approx \frac{1}{(P_{\text{O}_2}/P^\circ)[\text{H}^+]^4}.$$

Avec $P_{\text{O}_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$:

$$E_{\text{O}_2} = 1,229 - \frac{0,059}{4} \log \left(\frac{1}{[\text{H}^+]^4} \right) = 1,229 - 0,059 \text{ pH}.$$

3) Égalité des potentiels.

$$\begin{aligned} 1,51 - 0,094656 \text{ pH} &= 1,229 - 0,059 \text{ pH} \\ 0,281 &= 0,035496 \text{ pH} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} \approx 7,92. \end{aligned}$$

Lecture gamma (commentaire) Quand le pH augmente, $[\text{H}^+]$ diminue, donc Q augmente et les potentiels de réduction diminuent (Nernst). Le permanganate décroît plus vite, il perd plus rapidement son caractère oxydant en milieu moins acide.

Exercice

Pile Daniell : gamma + $\Delta_r G^\circ$ + K°

Énoncé Soit la pile (à 25 °C) :



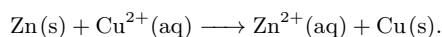
Données :

$$E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = +0,340 \text{ V}, \quad E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0,763 \text{ V}.$$

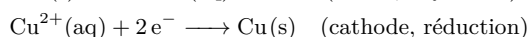
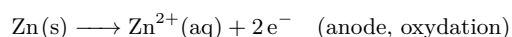
- Utiliser la **règle du gamma** pour prédire le sens spontané.
- Identifier anode/cathode et écrire les demi-équations.
- Calculer E°_{pile} .
- Déduire $\Delta_r G^\circ$ puis la constante d'équilibre K° .

Solution

- a) **Gamma** : $0,340 > -0,763$. L'oxydant le plus fort est Cu^{2+} et le réducteur le plus fort est Zn(s) . Réaction spontanée :



- b) Demi-équations :



- c) Potentiel standard de pile :

$$E^\circ_{\text{pile}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}} = 0,340 - (-0,763) = 1,103 \text{ V}.$$

- d) Thermodynamique :

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ_{\text{pile}}, \quad n = 2.$$

$$\Delta_r G^\circ \approx -2 \times 96485 \times 1,103 \approx -2,13 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Relation avec l'équilibre :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad \Rightarrow \quad \ln K^\circ = \frac{nFE^\circ_{\text{pile}}}{RT}$$

Numériquement à $T = 298,15 \text{ K}$:

$$\ln K^\circ \approx \frac{2 \times 96485 \times 1,103}{8,314 \times 298,15} \approx 85,9, \quad K^\circ \approx 10^{37,3}.$$

Conclusion : K° est énorme, la réaction est pratiquement totale vers la droite.

Exercice

Méthode gamma et équation de Nernst

Énoncé À 25°C , on mélange :

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{I}_2]_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{I}^-]_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Données :

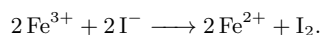
$$E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = +0,77 \text{ V}, \quad E^\circ_{(\text{I}_2/\text{I}^-)} = +0,54 \text{ V}.$$

- Prédire le sens spontané par la règle du gamma.
- Calculer les potentiels initiaux E_{Fe} et E_{I} (Nernst).
- Conclure : la réaction démarre-t-elle spontanément ?

Solution

Méthode gamma puis Nernst homogène

- Gamma (standard)** : $0,77 > 0,54$. L'oxydant le plus fort est Fe^{3+} et le réducteur le plus fort est I^- .
Réaction attendue :



- Nernst.

(a) **Couple fer** : $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ($n = 1$).

$$Q_{\text{Fe}} = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \approx \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}.$$

$$E_{\text{Fe}} = 0,77 - 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}.$$

Ici le rapport vaut 1, donc $E_{\text{Fe}} = 0,77 \text{ V}$.

(b) **Couple iode** : $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$ ($n = 2$).

$$Q_{\text{I}} = \frac{a_{\text{I}^-}^2}{a_{\text{I}_2}} \approx \frac{[\text{I}^-]^2}{[\text{I}_2]}.$$

$$E_{\text{I}} = 0,54 - \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{I}^-]^2}{[\text{I}_2]} \right).$$

Numériquement :

$$\frac{[\text{I}^-]^2}{[\text{I}_2]} = \frac{(10^{-1})^2}{10^{-3}} = \frac{10^{-2}}{10^{-3}} = 10^1 \Rightarrow \log(10^1) = 1,$$

donc :

$$E_{\text{I}} = 0,54 - \frac{0,059}{2} \times 1 = 0,54 - 0,02958 = 0,510 \text{ V}.$$

- Conclusion (démarrage spontané)**. Comme $E_{\text{Fe}} > E_{\text{I}}$ ($0,77 > 0,510$), l'oxydant effectif Fe^{3+} est plus oxydant que I_2 dans ces conditions : la réaction démarre spontanément dans le sens prévu.

Message final (à retenir) La règle du gamma est la **boussole** : elle donne le sens spontané à partir des E° . L'équation de Nernst est la **loupe** : elle quantifie l'effet des concentrations, du pH et des pressions.

Exercice

Étude d'une pile $\text{Zn}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Une pile est formée par deux compartiments :

Compartiment 1 : Une plaque de zinc immergée dans une solution (50 mL) de ZnSO_4 (0,01 M).

Compartiment 2 : Un fil de platine immergé dans une solution (50 mL) contenant du dichromate de potassium (0,02 M) et du chlorure de chrome CrCl_3 (0,01 M) en milieu acide. Un pont salin contenant du sulfate de potassium relie les deux compartiments.

- Écrire les demi-équations des réactions et l'équation bilan.

- b) Dessiner un schéma du montage de la pile et indiquer la polarité, le sens de circulation des électrons, du courant et des ions. Quel est le rôle du pont salin ?
- c) Calculer la force électromotrice initiale, sachant que le pH du compartiment 2 est maintenu à pH = 1.
- d) Calculer la concentration des espèces à l'équilibre. Peut-on considérer la réaction comme totale ?
- e) Le compartiment 1 est tamponné à pH = 8, le voltmètre indique une force électromotrice égale à 2,12 V. Calculer le produit de solubilité de Zn(OH)₂.

Données : $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

Solution

Données de l'énoncé

Compartiment 1 :

- Électrode : plaque de zinc
- Solution : 50 mL de ZnSO₄ 0,01 M
- $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 0,01 \text{ M}$

Compartiment 2 :

- Électrode : fil de platine (inerte)
- Solution : 50 mL avec K₂Cr₂O₇ 0,02 M et CrCl₃ 0,01 M
- $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_0 = 0,02 \text{ M}$, $[\text{Cr}^{3+}]_0 = 0,01 \text{ M}$
- Milieu acide (pH imposé)

Pont salin : Sulfate de potassium (K₂SO₄) reliant les deux compartiments.

Potentels standards : $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

a) Demi-équations et réaction globale :

Méthodologie : Détermination du sens spontané Règle du gamma : L'oxydant le plus fort (potentiel standard le plus élevé) réagit avec le réducteur le plus fort (potentiel standard le plus bas).

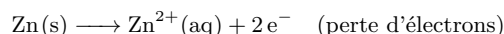
Ici :

- Oxydant le plus fort : Cr₂O₇²⁻ ($E^\circ = 1,33 \text{ V}$)
- Réducteur le plus fort : Zn ($E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V} \Rightarrow \text{Zn}$, le métal est le réducteur)

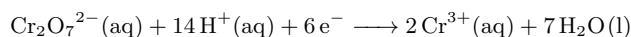
Donc : La réaction spontanée est l'oxydation du zinc et la réduction du dichromate.

Demi-équations équilibrées

À l'anode (compartiment 1) - Oxydation :



À la cathode (compartiment 2) - Réduction : Le dichromate se réduit en milieu acide. Il faut équilibrer les atomes d'oxygène avec H₂O et les charges avec e⁻.

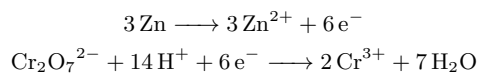


Astuce : Équilibrer une demi-équation en milieu acide

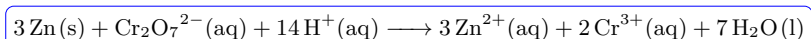
- a) Équilibrer les atomes autres que O et H
- b) Équilibrer O avec H₂O
- c) Équilibrer H avec H⁺
- d) Équilibrer les charges avec e⁻

Équation bilan

Pour additionner les demi-équations, le nombre d'électrons échangés doit être identique. Le PPCM (2,6) est 6.



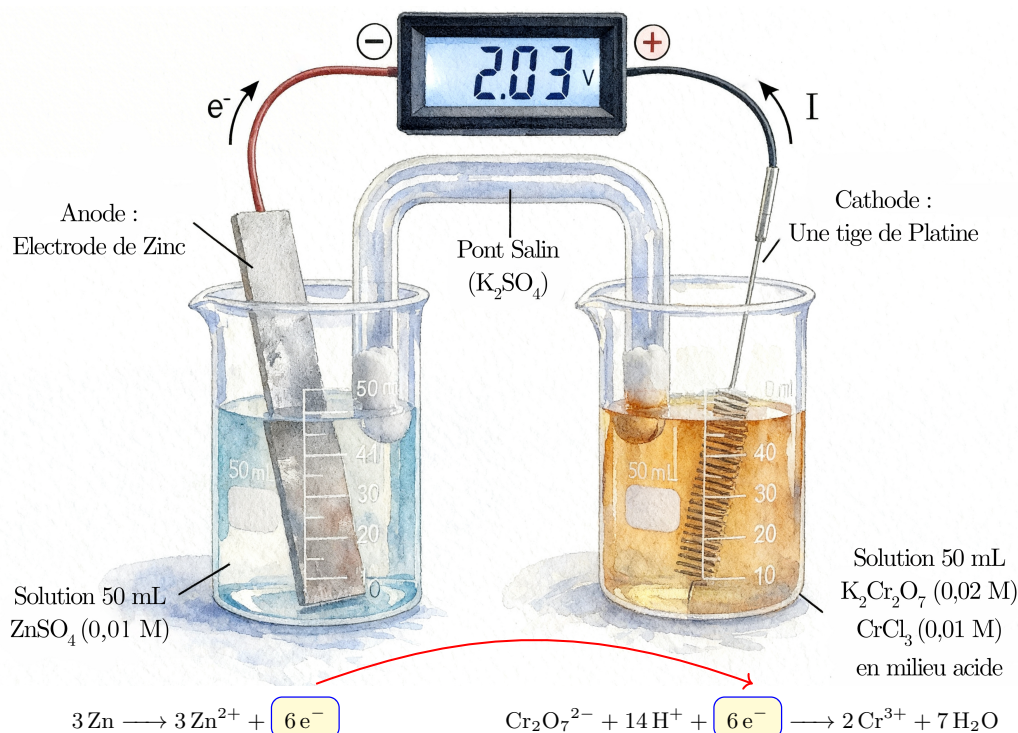
Addition membre à membre (les électrons s'annulent) :



Rôle du pont salin

- Assurer la continuité électrique en fermant le circuit (circulation des ions)
- Maintenir l'électroneutralité dans chaque compartiment :
 - À l'anode : production de Zn²⁺ ⇒ arrivée d'anions SO₄²⁻
 - À la cathode : consommation de H⁺ ⇒ arrivée de cations K⁺
- Éviter le mélange des solutions des deux compartiments

b) Dessiner un schéma du montage de la pile avec la polarité, le sens d'électrons.



D'après les deux demi-équations on peut distinguer le sens du déplacement des électrons. Les électrons sont produits à l'anode (par oxydation du Zinc) et consommés à la cathode (par réduction de $Cr_2O_7^{2-}$) et à travers le fil conducteur, ils se déplacent de :

Anode (compartiment gauche, électrode de Zn) \longrightarrow Cathode (compartiment droit, électrode de Pt)

c) **Force électromotrice initiale (pH = 1)**

Potentiel de l'anode (compartiment 1) : La loi de Nernst pour le couple Zn^{2+}/Zn s'écrit :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log[Zn^{2+}]$$

Avec $n = 2$ et $[Zn^{2+}]_0 = 10^{-2}$ M :

$$\begin{aligned} E_{Zn} &= -0,76 + \frac{0,06}{2} \log(10^{-2}) \\ &= -0,76 - 0,06 = -0,82 \text{ V} \end{aligned}$$

Potentiel de la cathode (compartiment 2) : Pour le couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, la loi de Nernst est :

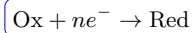
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \right)$$

Avec pH = 1 $\Rightarrow [H^+] = 10^{-1}$ M, et $n = 6$:

$$\begin{aligned} E_{Cr} &= 1,33 + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{0,02 \times (10)^{-14}}{(0,01)^2} \right) \\ &= 1,33 + 0,01 \log(2 \times 10^{-12}) = 1,213 \text{ V} \end{aligned}$$

Attention

Attention à la formule de Nernst : Pour une demi-équation de réduction :



La formule de Nernst s'écrit :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Oxydant}]}{[\text{Réducteur}]}$$

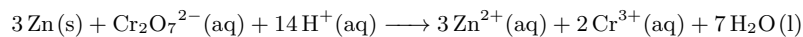
Ne pas inverser numérateur et dénominateur : l'oxydant (forme oxydée) est toujours au numérateur, le réducteur (forme réduite) au dénominateur. Cela ne dépend pas du sens de la réaction dans laquelle intervient le couple.

Force électromotrice initiale :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{\text{Cr}} - E_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{pile}} = 1,213 - (-0,82) = \boxed{2,033 \text{ V}}$$

Deuxième méthode : utilisation du quotient réactionnel Q : Une autre façon de déterminer la force électromotrice de la pile consiste à utiliser directement la réaction globale et le quotient réactionnel Q . Cette méthode est souvent plus rapide et met en évidence le rôle de la composition initiale du système. Pour la réaction globale :



le quotient réactionnel Q est défini par :

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]^3 \cdot [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}$$

en excluant les phases condensées pures (solides et liquides). La force électromotrice de la pile s'exprime alors par la relation :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{pile}}^\circ - \frac{0,06}{n} \log Q$$

où :

- $E_{\text{pile}}^\circ = E_{\text{Cr}}^\circ - E_{\text{Zn}}^\circ = 1,33 - (-0,76) = 2,09 \text{ V}$ est la FEM standard de la pile,
- $n = 6$ est le nombre d'électrons échangés dans la réaction globale,
- Q est le quotient réactionnel calculé à partir des concentrations initiales.

Le quotient réactionnel initial Q s'écrit :

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]^3 \cdot [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}} = \frac{(0,01)^3 \cdot (0,01)^2}{0,02 \cdot (0,1)^{14}}$$

La force électromotrice est donnée par :

$$E_{\text{pile}} = 2,09 - \frac{0,06}{6} \times \log \frac{(0,01)^3 \cdot (0,01)^2}{0,02 \cdot (0,1)^{14}} = 2,09 - 0,01 \times 5,70 = \boxed{2,033 \text{ V}}$$

Les deux méthodes donnent le même résultat :

$$E_{\text{pile}} = 2,033 \text{ V}$$

Ceci confirme la cohérence des deux approches et valide l'utilisation de la formule globale à partir de la réaction.

d) **Concentrations des espèces à l'équilibre :**

Calcul de la constante d'équilibre

À l'équilibre, $E_{\text{pile}} = 0$, donc $E_{\text{Cr}} = E_{\text{Zn}}$. La constante d'équilibre K se calcule à partir des potentiels standards :

$$\log K = \frac{n\Delta E^\circ}{0,06} = \frac{6 \times (1,33 - (-0,76))}{0,06}$$

$$K = \frac{6 \times 2,09}{0,06} = \frac{12,54}{0,06} = 209$$

$$K = 10^{209} \quad (\text{valeur extrêmement grande})$$

Donc : La réaction est **totale**ment déplacée vers la droite.

Détermination du réactif limitant : Travaillons avec les quantités de matière dans 0,05 L :

- $n_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 0,01 \times 0,05 = 5 \times 10^{-4}$ mol
- $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^0 = 0,02 \times 0,05 = 10^{-3}$ mol
- $n_{\text{Cr}^{3+}}^0 = 0,01 \times 0,05 = 5 \times 10^{-4}$ mol
- $n_{\text{H}^+}^0 = 0,1 \times 0,05 = 5 \times 10^{-3}$ mol (à pH = 1)

Tableau d'avancement

	3 Zn	+	Cr ₂ O ₇ ²⁻	+	14 H ⁺	→	3 Zn ²⁺	+	2 Cr ³⁺	+	7 H ₂ O
t_0 (mol)	excès		$1 \cdot 10^{-3}$		$5 \cdot 10^{-3}$		$5 \cdot 10^{-4}$		$5 \cdot 10^{-4}$		solvant

Détermination de x_{\max} :

Le réactif limitant est celui qui disparaît en premier. Testons les deux réactifs en solution :

- Si Cr₂O₇²⁻ était limitant ($x = 1,0 \times 10^{-3}$ mol) : il faudrait $14 \times 1,0 \times 10^{-3} = 1,4 \times 10^{-2}$ mol de H⁺.
Or $n_{\text{H}^+}^0 = 5,0 \times 10^{-3}$ mol < $1,4 \times 10^{-2}$ mol → impossible.
- Si H⁺ est limitant :

$$x_{\max} = \frac{n_{\text{H}^+}^0}{14} = \frac{5,0 \times 10^{-3}}{14} \approx 3,57 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Par rapport le Cr₂O₇²⁻ : $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^0 = 1,0 \times 10^{-3}$ mol > x_{\max} → c'est Cohérent.

État final (mol) avec $x_{\max} = 3,57 \times 10^{-4}$ mol :

	3 Zn	+	Cr ₂ O ₇ ²⁻	+	14 H ⁺	→	3 Zn ²⁺	+	2 Cr ³⁺	+	7 H ₂ O
$t_{\text{éq}}$ (mol)	excès		$6,43 \cdot 10^{-4}$		$2 \cdot 10^{-6}$		$1,57 \cdot 10^{-3}$		$1,21 \cdot 10^{-3}$		solvant

Concentrations à l'équilibre ($V = 0,050$ L) :

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{1,57 \times 10^{-3}}{0,050} = 0,0314 \text{ M}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{éq}} = \frac{6,43 \times 10^{-4}}{0,050} = 0,0129 \text{ M}$$

$$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{éq}} = \frac{1,214 \times 10^{-3}}{0,050} = 0,0243 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{éq}} \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad (\text{pH final} \approx 4,4 \text{ à l'équilibre réel})$$

Remarque : Si on utilisait la valeur exacte $x_{\max} = \frac{5}{14} \times 10^{-3}$, on trouverait $n_{\text{H}^+}^{\text{éq}} = 0$ (théorique), mais dans la réalité, l'équilibre laisse toujours une infime quantité de H⁺, d'où un pH faiblement acide.

Peut-on considérer la réaction comme totale ? La réponse est **oui**, pour plusieurs raisons :

- Le réactif limitant H⁺ est quasi totalement consommé :

$$n_{\text{H}^+}^{\text{éq}} \approx 2 \times 10^{-6} \text{ mol} \quad \text{soit} \quad [\text{H}^+]_{\text{éq}} \approx 4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Cette quantité est négligeable devant les concentrations des autres espèces.

- La constante d'équilibre est extrêmement grande ($K = 10^{209} \gg 1$), ce qui signifie que la réaction est thermodynamiquement très favorable et totalement déplacée vers les produits.
- Les réactions d'oxydoréduction entre un métal (ici le Zinc) et un oxydant fort comme l'ion dichromate en milieu acide sont généralement quantitatives (c'est-à-dire que la transformation est complète et le réactif limitant est entièrement consommé.)

On peut donc considérer la réaction comme **quasi-totale**.

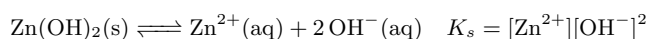
e) **Produit de solubilité de Zn(OH)₂ (pH = 8)**

Nouvelle condition expérimentale

Le compartiment 1 est maintenant tamponné à pH = 8, donc :

$$[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ M} \quad \Rightarrow \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-8}} = 10^{-6} \text{ M}$$

À ce pH, Zn^{2+} précipite sous forme $Zn(OH)_2$ selon l'équilibre :



Expression du potentiel de l'anode

La concentration en Zn^{2+} est maintenant contrôlée par le K_s :

$$[Zn^{2+}] = \frac{K_s}{[OH^{-}]^2}$$

Le potentiel de l'électrode de zinc devient :

$$\begin{aligned} E_{Zn} &= E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log[Zn^{2+}] \\ &= -0,76 + 0,03 \log \left(\frac{K_s}{[OH^{-}]^2} \right) \\ &= -0,76 + 0,03 (\log K_s - 2 \log[OH^{-}]) \end{aligned}$$

Avec $\log[OH^{-}] = \log(10^{-6}) = -6$:

$$E_{Zn} = -0,76 + 0,03(\log K_s + 12)$$

Utilisation de la FEM mesurée

Le voltmètre indique $E_{pile} = 2,12$ V. Les conditions du compartiment 2 n'ont pas changé (pH = 1), donc $E_{Cr} = 1,213$ V.

$$E_{pile} = E_{Cr} - E_{Zn} \quad \Rightarrow \quad E_{Zn} = 1,213 - 2,12 = \boxed{-0,907 \text{ V}}$$

Détermination de K_s

En égalant les deux expressions de E_{Zn} :

$$\begin{aligned} -0,907 &= -0,76 + 0,03(\log K_s + 12) \\ 0,03(\log K_s + 12) &= -0,907 + 0,76 = -0,147 \\ \log K_s + 12 &= \frac{-0,147}{0,03} = -4,9 \\ \log K_s &= -4,9 - 12 = -16,9 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow K_s = 10^{-16,9} \approx 1,26 \times 10^{-17}$$

$$\boxed{K_s(Zn(OH)_2) \approx 1,26 \cdot 10^{-17}}$$

La valeur trouvée pour K_s est en bon accord avec les données tabulées (environ 3×10^{-17}). Cela valide la cohérence de la mesure et l'exploitation de la FEM pour déterminer un produit de solubilité.

Exercice

Dosage permanganate/acide oxalique

Un volume de 20 mL de solution de permanganate de potassium est dosé par acide oxalique. La réaction est réalisée en milieu acide et la solution se décolore lorsque 13,6 mL d'acide oxalique 0,1 N

- Écrivez les demi-réactions et les équations de réaction globale.
- Calculer la normalité et la molarité du permanganate de potassium.

Couples : MnO_4^{-}/Mn^{2+} ; $CO_2/C_2H_2O_4$.

Solution

Données

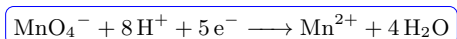
Grandeur	Valeur
Volume de $KMnO_4$	$V_1 = 20$ mL
Volume d'acide oxalique à l'équivalence	$V_2 = 13,6$ mL
Normalité de l'acide oxalique	$N_2 = 0,1$ N

Couples redox : MnO_4^{-}/Mn^{2+} ; $CO_2/C_2H_2O_4$.

Demi-réactions et équation globale

Demi-réaction de réduction ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$) Le manganèse passe de l'état d'oxydation +VII à +II : il gagne donc **5 électrons**.

- On équilibre l'oxygène avec H_2O : $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- On équilibre l'hydrogène avec H^+ : $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- On équilibre les charges avec les électrons :

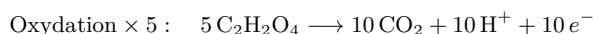
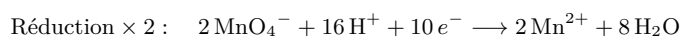


Demi-réaction d'oxydation ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}_2$) Chaque atome de carbone passe de l'état d'oxydation +III à +IV ; la molécule cède donc **2 électrons** au total.

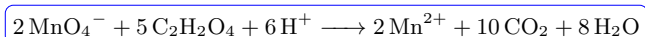
- On équilibre le carbone : $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{CO}_2$
- On équilibre l'hydrogène avec H^+ : $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+$
- On équilibre les charges avec les électrons :



Équation de la réaction globale On doit égaliser le nombre d'électrons échangés. Le PPCM de 5 et 2 est 10, d'où :



En additionnant membre à membre et en simplifiant ($16 \text{H}^+ - 10 \text{H}^+ = 6 \text{H}^+$ et les $10 e^-$ s'annulent) :



Calcul de la normalité et de la molarité du permanganate de potassium

Normalité de KMnO_4

À l'équivalence, la loi fondamentale des dosages en normalité s'écrit :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

D'où :

$$N_1 = \frac{N_2 \times V_2}{V_1} = \frac{0,1 \times 13,6}{20}$$

$$N_1 = 0,068 \text{ N} = 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ N}$$

Molarité de KMnO_4

La relation entre normalité et molarité fait intervenir le nombre n_e d'électrons échangés par entité :

$$N = n_e \times C$$

Pour MnO_4^- , on a $n_e = 5$ (5 électrons gagnés lors de la réduction), donc :

$$C_1 = \frac{N_1}{n_e} = \frac{0,068}{5}$$

$$C_1 = 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Vérification par la stœchiométrie

a) Quantité de matière d'acide oxalique :

$$n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = \frac{N_2}{2} \times V_2 = 0,05 \times 13,6 \times 10^{-3} = 6,80 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

(on divise N_2 par 2 car l'acide oxalique échange 2 électrons)

b) D'après les coefficients stœchiométriques de l'équation globale :

$$\frac{n(\text{KMnO}_4)}{2} = \frac{n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)}{5} \implies n(\text{KMnO}_4) = \frac{2}{5} \times 6,80 \cdot 10^{-4} = 2,72 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

c) Concentration molaire :

$$C_1 = \frac{n(\text{KMnO}_4)}{V_1} = \frac{2,72 \times 10^{-4}}{20 \times 10^{-3}} = 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Exercice

Une solution d'un volume de 200 mL contient 0,01 mol de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 0,025 mol de chlorure d'aluminium AlCl_3 et 81 mg de FeCl_3 .

a) Quelle est la concentration maximale d'argent qui peut être dissoute sans précipitation ?

b) Classez par ordre croissant le pH de précipitation des cations métalliques.

$\text{p}K_s$: $\text{Al}(\text{OH})_3=33,52$; $\text{Cu}(\text{OH})_2=19,32$; $\text{Fe}(\text{OH})_3=38,70$; $\text{AgCl}=9,73$. $M(\text{FeCl}_3)=162 \text{ g/mol}$.

Solution

Données

- Volume de la solution : $V = 200 \text{ mL} = 0,200 \text{ L}$
- Nitrate de cuivre : $n_{\text{Cu}} = 0,010 \text{ mol}$ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- Chlorure d'aluminium : $n_{\text{Al}} = 0,025 \text{ mol}$ de AlCl_3
- Chlorure de fer(III) : $m = 81 \text{ mg} = 0,081 \text{ g}$ de FeCl_3 , $M = 162 \text{ g/mol}$
- Constantes produit de solubilité :

$$\text{p}K_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = 33,52$$

$$\text{p}K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 19,32$$

$$\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38,70$$

$$\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,73$$

1. Concentration maximale d'argent sans précipitation

On cherche la concentration maximale de Ag^+ que l'on peut ajouter sans que AgCl ne précipite. Cela nécessite de connaître la concentration en ions chlorure dans la solution initiale.

Concentration en ions chlorure

- AlCl_3 : $n_{\text{Cl}} = 3 \times 0,025 = 0,075 \text{ mol}$
- FeCl_3 :

$$n_{\text{Fe}} = \frac{0,081}{162} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cl}} = 3 \times 5,0 \times 10^{-4} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ n'apporte pas de Cl^- .

Total :

$$n_{\text{Cl}^-} = 0,075 + 0,0015 = 0,0765 \text{ mol}$$

Concentration :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,0765}{0,200} = 0,3825 \text{ mol/L}$$

Condition de non-précipitation de AgCl

Le produit de solubilité :

$$K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,73} \approx 1,86 \times 10^{-10}$$

La précipitation commence quand :

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = K_s$$

D'où la concentration maximale avant précipitation :

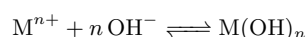
$$[\text{Ag}^+]_{\text{max}} = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,86 \times 10^{-10}}{0,3825} \approx 4,86 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

Réponse :

$$[\text{Ag}^+]_{\text{max}} \approx 4,86 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

2. Classement par ordre croissant du pH de précipitation des cations métalliques

Les cations sont : Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} . Leur précipitation sous forme d'hydroxyde suit la réaction :



Le début de précipitation a lieu quand :

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{K_s}{[\text{M}^{n+}]} \right)^{1/n}$$

avec $[\text{M}^{n+}]$ la concentration initiale du cation.

Concentrations initiales

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0,010}{0,200} = 0,050 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{0,025}{0,200} = 0,125 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{5,0 \times 10^{-4}}{0,200} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Pour Fe^{3+}

$$K_s = 10^{-38,70} \approx 2,00 \times 10^{-39}$$

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{2,00 \times 10^{-39}}{2,5 \times 10^{-3}} \right)^{1/3} = (8,0 \times 10^{-37})^{1/3}$$

$$[\text{OH}^-] \approx 9,28 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} \approx -\log(9,28 \times 10^{-13}) \approx 12,03$$

$$\text{pH} = 14 - 12,03 \approx 1,97$$

Pour Al^{3+}

$$K_s = 10^{-33,52} \approx 3,02 \times 10^{-34}$$

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{3,02 \times 10^{-34}}{0,125} \right)^{1/3} = (2,42 \times 10^{-33})^{1/3}$$

$$[\text{OH}^-] \approx 1,34 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} \approx -\log(1,34 \times 10^{-11}) \approx 10,87$$

$$\text{pH} \approx 3,13$$

Pour Cu^{2+}

$$K_s = 10^{-19,32} \approx 4,79 \times 10^{-20}$$

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{4,79 \times 10^{-20}}{0,050} \right)^{1/2} = (9,58 \times 10^{-19})^{1/2}$$

$$[\text{OH}^-] \approx 9,79 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} \approx -\log(9,79 \times 10^{-10}) \approx 9,01$$

$$\text{pH} \approx 4,99$$

Ordre croissant de pH de début de précipitation

$$\text{Fe}^{3+} (1,97) < \text{Al}^{3+} (3,13) < \text{Cu}^{2+} (4,99)$$

Réponse :

$$\text{Fe}^{3+} < \text{Al}^{3+} < \text{Cu}^{2+}$$

Exercice

Pile Cu/Ag et Cu(OH)₂

Soit la pile suivante :



Donc :

- **Compartiment anodique** : électrode de cuivre métallique plongeant dans 50 mL d'une solution de Cu(OH)₂ à [Cu²⁺] = 0,05 mol/L (on considère que tout le cuivre est sous forme Cu²⁺).
- **Compartiment cathodique** : électrode de platine plongeant dans 50 mL d'une solution contenant :

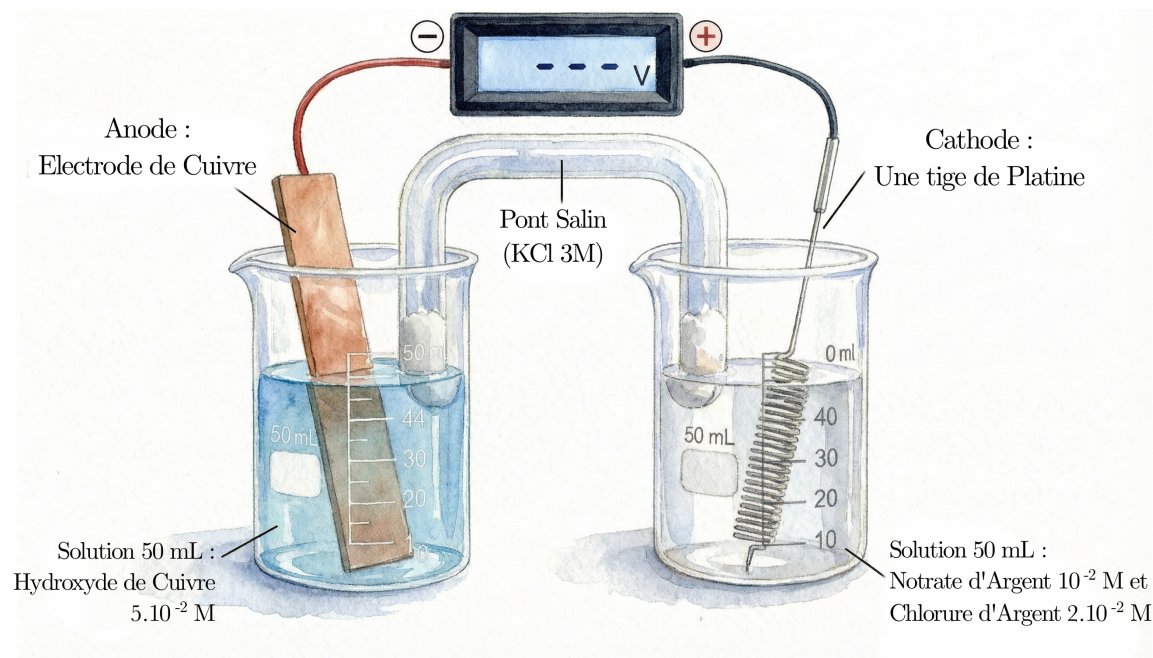
$$[\text{Ag}^+]_{\text{total}} = 0,01 \text{ mol/L} \quad \text{et} \quad [\text{Cl}^-]_{\text{total}} = 0,02 \text{ mol/L}$$

En présence d'ions chlorure, une partie des ions Ag⁺ précipite sous forme de AgCl(s).

- Pont salin : KCl d'une concentration 3 fois molaire.

Le voltmètre numérique affiche une valeur V à déterminer.

$$\begin{aligned} \text{Potentiels standard à } 25^\circ\text{C} : E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) &= 0,80 \text{ V} & E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) &= 0,34 \text{ V} \\ \text{Constantes de solubilité : } K_s(\text{AgCl}) &= 10^{-9,75} & K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) &= 10^{-19,32} \end{aligned}$$



Questions

- a) Écrire les demi-équations et l'équation bilan de la pile en fonctionnement. Préciser l'anode et la cathode, ainsi que les réactions d'oxydation et de réduction.
- b) D'après le schéma, indiquer le sens du courant électrique et celui des électrons dans le circuit extérieur, en justifiant.
- c) Calculer la concentration effective en ions Ag⁺ libres dans le compartiment cathodique, en tenant compte de la précipitation de AgCl. (Donnée : $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,75}$).
- d) Calculer la force électromotrice de la pile (valeur affichée par le voltmètre) dans les conditions initiales ? et y'auras t'il un impacte sur la FEM si on a pas de précipitation de AgCl ?
- e) La pile débite jusqu'à épuisement (équilibre). Déterminer les concentrations des espèces à l'équilibre avec :
 - i) Calculer la constante d'équilibre K de la réaction bilan.
 - ii) Établir le tableau d'avancement de la réaction.
- f) On modifie maintenant le compartiment anodique : on le tamponne à pH = 10. La nouvelle FEM mesurée est de 1,05 V. En déduire une valeur expérimentale du produit de solubilité K_s de Cu(OH)₂.

Solution

Solution : Pile Cu/Ag et Cu(OH)₂

Avant de commencer, rappelons quelques notions clés :

- **Potentiel standard (E°)** : Tendance d'une espèce à gagner des électrons (à se réduire). Plus E° est grand, plus l'espèce est un bon oxydant.
- **Loi de Nernst (à 25°C)** :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Oxydant}]}{[\text{Réducteur}]}$$

où n est le nombre d'électrons échangés.

- **Fonctionnement d'une pile** : L'anode est le siège de l'oxydation (pôle -), la cathode le siège de la réduction (pôle +). La force électromotrice (FEM) est :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} > 0$$

- **Produit de solubilité (K_s)** :

- Pour $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$: $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$
- Pour $\text{Cu(OH)}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$: $K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$

Réponse (a) : Les deux demi-équations et l'équation globale :

Objectif : Déterminer le sens spontané de la réaction et écrire les équations.

Identification des couples redox :

- Compartiment anodique (gauche) : électrode de Cu dans $\text{Cu}^{2+} \Rightarrow$ couple Cu^{2+}/Cu
- Compartiment cathodique (droite) : électrode de Pt dans $\text{Ag}^+ \Rightarrow$ couple Ag^+/Ag

Comparaison des potentiels standards :

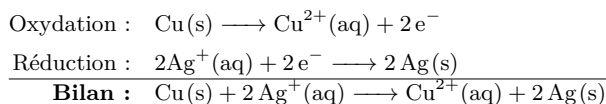
$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V} > E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

Remarque : Le couple ayant le potentiel standard le plus élevé gagne les électrons et se réduit. Il constitue la **cathode** (pôle +). L'autre couple s'oxyde à l'**anode** (pôle -).

Demi-réactions :

- **À l'anode (oxydation)** : $\text{Cu(s)} \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$
- **À la cathode (réduction)** : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag(s)}$

Équation bilan : Pour équilibrer les électrons, on multiplie la réduction par 2 :

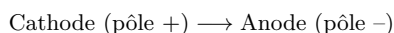


Réponse (b) : Sens du courant et sens des électrons : une distinction essentielle

Le courant conventionnel (I)

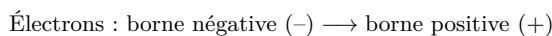
Par convention historique (Franklin, 18^{ième} siècle), on dit que le courant électrique circule de la borne **positive** (+) vers la borne **négative** (-) à l'extérieur du générateur. C'est une convention pratique qui permet d'appliquer les lois de l'électricité (Ohm, Kirchhoff) sans se soucier de la nature des charges.

Dans notre cas, le courant circule dans le sens opposé au mouvement des électrons. Il va donc de :



le sens des électrons :

Physiquement, dans un fil métallique, ce sont les **électrons** (charges négatives) qui se déplacent réellement. Comme ils sont négatifs, ils sont repoussés par la borne négative (où ils sont en excès) et attirés par la borne positive (où ils manquent). Ils circulent donc en sens inverse du courant conventionnel :



Dans notre cas, les électrons sont produits à l'anode (par oxydation du Cu) et consommés à la cathode (par réduction de Ag^+). Dans le circuit extérieur, ils se déplacent donc de :



Ce qu'il faut retenir pour les piles

- **Anode** = oxydation = produit des électrons = borne **négative** (-)
- **Cathode** = réduction = consomme des électrons = borne **positive** (+)

Dans le circuit extérieur :

Courant I : cathode (+) \rightarrow anode (-)
Électrons : anode (-) \rightarrow cathode (+)

Réponse (c) : Calcul de $[Ag^+]_{libres}$:

Précipitation de AgCl : La réaction de précipitation est : $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$

Calcul des quantités initiales :

$$n_{Ag^+}^0 = 0,010 \times 0,050 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{Cl^-}^0 = 0,020 \times 0,050 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Etat	Ag^+	+	Cl^-	\rightleftharpoons	$AgCl(s)$
Initial (mol)	$5,0 \times 10^{-4}$		$1,0 \times 10^{-3}$		0
En cours (mol)	$5,0 \times 10^{-4} - x$		$1,0 \times 10^{-3} - x$		x
équilibre (mol)	ε		$5,0 \times 10^{-4}$		$\approx 5,0 \times 10^{-4}$

Avec :

- x : avancement volumique (en mol)
- $\varepsilon \ll 5,0 \times 10^{-4}$ (quantité résiduelle)

Résolution : Comme $K_s = 1,78 \times 10^{-10}$ est très faible, la précipitation est quasi-totale. Les ions Ag^+ sont limitants face aux ions Cl^- .

À l'équilibre :

$$[Cl^-]_{libre} \approx \frac{5,0 \times 10^{-4}}{0,050} = 0,01 \text{ M}$$

— La relation du K_s donne :

$$[Ag^+]_{libre} = \frac{K_s}{[Cl^-]_{libre}} = \frac{1,78 \times 10^{-10}}{0,01} = 1,78 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Donc : $\varepsilon = 1,78 \times 10^{-8} \ll 0,01$

$$[Ag^+]_{libre} = 1,78 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Méthode exacte (pour les curieux) : Pour les étudiants souhaitant une résolution rigoureuse sans approximation, voici la résolution exacte de l'équation du second degré.

À partir de l'expression du K_s :

$$(5,0 \times 10^{-4} - x)(1,0 \times 10^{-3} - x) = K_s$$

$$x^2 - 1,5 \times 10^{-3}x + 5,0 \times 10^{-7} = 1,78 \times 10^{-10}$$

$$x^2 - 1,5 \times 10^{-3}x + 4,999822 \times 10^{-7} = 0$$

$$\sqrt{\Delta} \approx 5,000712 \times 10^{-4} \Rightarrow \begin{cases} x_1 = \frac{1,5 \times 10^{-3} - 5,000712 \times 10^{-4}}{2} \approx 4,999644 \times 10^{-4} \\ x_2 = \frac{1,5 \times 10^{-3} + 5,000712 \times 10^{-4}}{2} \approx 1,0000356 \times 10^{-3} \end{cases}$$

Donc l'équation admet deux solutions réelles distinctes, mais une seule a un sens physique :

- x_1 est physiquement acceptable car $x_1 \leq n_{Ag^+}^0$.
- x_2 est rejetée car $x_2 > n_{Ag^+}^0$ (impossible de précipiter plus d'ions Ag^+ qu'il n'y en avait au départ).

Ag^+ est le réactif limitant. Après précipitation totale :

$$n_{Cl^-}^{final} = 1,0 \times 10^{-3} - 5,0 \times 10^{-4} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$[Cl^-] = \frac{5,0 \times 10^{-4}}{0,050} = 0,01 \text{ M}$$

Application du produit de solubilité : À l'équilibre avec le précipité : $K_s = [Ag^+][Cl^-]$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{10^{-9,75}}{0,01} = \frac{10^{-9,75}}{10^{-2}}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{libre}} \approx 1,78 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

Remarque : Cette résolution rigoureuse par l'équation du second degré confirme que l'approximation faite dans la méthode simplifiée ($x \approx 5,0 \times 10^{-4}$) est excellente. La différence entre les deux méthodes est totalement négligeable.

Remarque : La concentration en ions Ag^+ libres est extrêmement faible car la précipitation avec Cl^- est quasi-totale (K_s très petit).

Réponse (d) : Calcul de FEM :

Principe : $E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$

Potentiel de l'anode (couple Cu^{2+}/Cu) :

$$E_{\text{anode}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,059}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]$$

$$E_{\text{anode}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \log(0,05)$$

$$\log(0,05) = \log(5 \times 10^{-2}) = \log 5 - 2 \approx 0,70 - 2 = -1,30$$

$$E_{\text{anode}} = 0,34 + 0,0295 \times (-1,30) = 0,34 - 0,03835 \approx 0,3017 \text{ V}$$

Potentiel de la cathode (couple Ag^+/Ag) :

$$E_{\text{cathode}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log[\text{Ag}^+]$$

Avec $[\text{Ag}^+] = 10^{-7,75} \text{ M}$ (question c) :

$$E_{\text{cathode}} = 0,80 + 0,059 \log(10^{-7,75}) = 0,80 + 0,059 \times (-7,75)$$

$$E_{\text{cathode}} = 0,80 - 0,45725 \approx 0,3428 \text{ V}$$

Force électromotrice :

$$E_{\text{pile}} = 0,3428 - 0,3017 = 0,041 \text{ V (soit 41 mV)}$$

Impact de l'absence de précipitation d'AgCl :

Sans précipitation, $[\text{Ag}^+] = 0,01 \text{ M}$:

$$E'_{\text{cathode}} = 0,80 + 0,059 \log(0,01) = 0,80 + 0,059 \times (-2) = 0,682 \text{ V}$$

$$E'_{\text{pile}} = 0,682 - 0,3017 = 0,380 \text{ V}$$

Remarque : La précipitation de AgCl , abaisse considérablement le potentiel de la cathode et donc la tension de la pile (de 0,38 V à 0,041 V).

Réponse (e) : Calcul des Concentrations des espèces à l'équilibre :

i) Calcul de la constante d'équilibre K

$$E_{\text{pile}}^\circ = E_{\text{cathode}}^\circ - E_{\text{anode}}^\circ = 0,80 - 0,34 = 0,46 \text{ V}$$

$$\text{Relation avec } K : \log K = \frac{n \times E_{\text{pile}}^\circ}{0,059} = \frac{2 \times 0,46}{0,059} \approx 15,59$$

$$K = 10^{15,59} \approx 3,89 \times 10^{15}$$

Remarque : K est immense donc la réaction $\text{Cu(s)} + 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)}$ est totale dans le sens direct.

ii) Tableau d'avancement :

Données initiales

- Volume commun : $V = 50 \text{ mL} = 0,050 \text{ L}$
- Anode (Cu^{2+}) : $n_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,05 \times 0,050 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$
- Cathode (Ag^+ total dissous) : $n_{\text{Ag}^+}^0 = 0,01 \times 0,050 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

État	Cu	+	2 Ag^+	\rightleftharpoons	Cu^{2+}	+	2 Ag
Initial (mol)	excès		$5,0 \times 10^{-4}$		$2,5 \times 10^{-3}$		0
En cours (mol)	excès		$5,0 \times 10^{-4} - 2\xi$		$2,5 \times 10^{-3} + \xi$		2ξ
Équilibre (mol)	excès		ε		$2,5 \times 10^{-3} + \xi_{\text{max}}$		$5,0 \times 10^{-4}$

Avec :

- ξ : avancement en mol
- $\xi_{\text{max}} = \frac{5,0 \times 10^{-4}}{2} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ (avancement maximal si réaction totale)
- ε : quantité résiduelle d'ions Ag^+ à l'équilibre (très faible)

Constante d'équilibre La réaction de la pile a pour constante :

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2} = 3,89 \times 10^{15}$$

En fonction des quantités de matière :

$$K = \frac{\frac{n_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{éq}}}{V}}{\left(\frac{n_{\text{Ag}^+}^{\text{éq}}}{V}\right)^2} = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{éq}} \times V}{(n_{\text{Ag}^+}^{\text{éq}})^2}$$

Approximation de réaction quasi-totale, K étant très grand ($> 10^{15}$), les ions Ag^+ sont presque entièrement consommés :

$$\xi_{\text{éq}} \approx \xi_{\text{max}} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Quantité de Cu^{2+} à l'équilibre

$$n_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{éq}} = n_{\text{Cu}^{2+}}^0 + \xi_{\text{éq}} = 2,5 \times 10^{-3} + 2,5 \times 10^{-4} = 2,75 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{éq}} = 2,75 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Calcul de la quantité résiduelle d'ions Ag^+ on sais que quantité résiduelle d'ions Ag^+ à l'équilibre (très faible) $\varepsilon = n_{\text{Ag}^+}^{\text{éq}}$, et de l'expression de K :

$$\varepsilon^2 = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{éq}} \times V}{K}$$

$$\varepsilon^2 = \frac{(2,75 \times 10^{-3}) \times 0,050}{3,89 \times 10^{15}} = \frac{1,375 \times 10^{-4}}{3,89 \times 10^{15}} = 3,53 \times 10^{-20}$$

$$\varepsilon = \sqrt{3,53 \times 10^{-20}} = 1,88 \times 10^{-10} \text{ mol}$$

Donc les concentrations à l'équilibre sont :

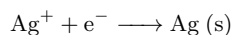
$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{éq}}}{V} = \frac{2,75 \times 10^{-3}}{0,050} = 0,055 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = \frac{\varepsilon}{V} = \frac{1,88 \times 10^{-10}}{0,050} = 3,76 \times 10^{-9} \text{ M}$$

État d'équilibre de la pile galvanique À l'équilibre, la pile ne débite plus et la force électromotrice mesurée par le voltmètre est nulle. Dans le compartiment anodique, l'électrode de cuivre présente **une corrosion localisée** uniquement sur sa partie immergée dans la solution de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, tandis que la partie non émergée reste à peu près intacte. La solution a viré au bleu foncé, traduisant une augmentation significative de la concentration en ions Cu^{2+} due à l'oxydation du cuivre métallique selon la demi-réaction :



Dans l'autre compartiment, l'électrode de platine est désormais **recouverte d'un dépôt** d'argent métallique, Ce phénomène s'appelle un **dépôt électrolytique spontané** ou plus précisément une électrodéposition spontanée, résultat de la réduction des ions Ag^+ initialement présents :



La concentration en ions Ag^+ libres est devenue extrêmement faible, de l'ordre de 10^{-8} M, en raison à la fois de leur déposition sur la cathode et de leur précipitation sous forme de chlorure d'argent (AgCl) en présence des ions chlorure (Cl^-) dont la concentration a diminué jusqu'à environ 0,01 M. Le pont salin au KCl 3M assure l'électroneutralité des deux compartiments en permettant la migration des ions sans qu'aucun courant ne circule dans le circuit extérieur. L'ensemble du système a ainsi atteint un état d'équilibre chimique et électrochimique où les potentiels des deux électrodes sont égaux :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$



Réponse (f) : Calcul de Produit de solubilité $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ à $\text{pH}=10$:

Nouvelles conditions : $\text{pH} = 10 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-4}$ M, $E'_{\text{pile}} = 1,05$ V

Calcul du nouveau potentiel d'anode : Le compartiment cathodique n'a pas changé, donc $E_{\text{cathode}} = 0,3428$ V (question d).

$$E'_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E'_{\text{anode}} \Rightarrow E'_{\text{anode}} = E_{\text{cathode}} - E'_{\text{pile}}$$

$$E'_{\text{anode}} = 0,3428 - 1,05 = -0,7072 \text{ V}$$

Détermination de $[\text{Cu}^{2+}]$ par la loi de Nernst :

$$E'_{\text{anode}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,059}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]$$

$$-0,7072 = 0,34 + 0,0295 \log[\text{Cu}^{2+}]$$

$$0,0295 \log[\text{Cu}^{2+}] = -1,0472$$

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = \frac{-1,0472}{0,0295} \approx -35,5$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-35,5} = 10^{0,5} \times 10^{-36} \approx 3,16 \times 10^{-36} \text{ M}$$

Calcul du K_s de $\text{Cu}(\text{OH})_2$:

$$K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$$

$$K_s = (3,16 \times 10^{-36}) \times (10^{-4})^2 = 3,16 \times 10^{-36} \times 10^{-8}$$

$$K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) \approx 3,16 \times 10^{-44}$$

Remarque : Cette valeur est extrêmement faible, bien plus que la donnée initiale ($10^{-19,32}$). Cela s'explique par la forte basicité du milieu (pH=10) qui précipite quasi-totalement Cu^{2+} . La différence avec la valeur théorique peut venir des approximations de calcul ou des conditions expérimentales.

Exercice

Exercice : Pile Zn/Fe en milieu ammoniacal

On considère la pile électrochimique suivante :

- **Compartiment 1 (anode)** : électrode de zinc métallique plongeant dans 100 mL d'une solution de sulfate de zinc (ZnSO_4) à 0,01 M.
- **Compartiment 2 (cathode)** : électrode de fer métallique plongeant dans 100 mL d'une solution contenant du sulfate de fer II (FeSO_4) à 0,02 M et de l'ammoniac (NH_3) à 0,1 M.
- Les deux compartiments sont reliés par un pont salin au chlorure de potassium (KCl).

Données à 25°C :

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$

$$K_e = 10^{-14} \quad ; \quad \frac{0,06}{n} \text{ pour la loi de Nernst}$$

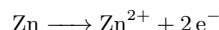
- a) Écrire les demi-équations électroniques pour les deux couples redox intervenant dans cette pile, puis établir l'équation bilan de la réaction qui se produit lorsque la pile débite.
- b) Calculer la force électromotrice (FEM) initiale de la pile.
- c) Faire un schéma légendé de la pile en indiquant :
 - la polarité des électrodes,
 - le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur,
 - le sens de déplacement des ions dans le pont salin,
 - le rôle du pont salin.
- d) Déterminer la constante d'équilibre K de la réaction bilan. En déduire les concentrations des espèces à l'équilibre si on suppose que l'ion Fe^{2+} est le réactif limitant.
- e) Calculer le potentiel standard apparent du couple Fe^{2+}/Fe en milieu ammoniacal sachant que : Le compartiment 1 est maintenant tamponné à pH = 10. Sachant que le zinc précipite sous forme $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ($K_s = 10^{-16,8}$), déterminer le potentiel de l'électrode de zinc dans ces conditions. La f.é.m. mesurée est alors $E_{\text{pile}} = 1,32 \text{ V}$.

Solution

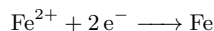
Corrigé : Pile Zn/Fe en milieu ammoniacal

a). Demi-équations et équation bilan :

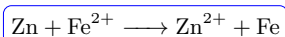
- **Compartiment 1 (anode)** : oxydation du zinc métallique



- **Compartiment 2 (cathode)** : réduction des ions fer II en fer métallique



En additionnant ces deux demi-équations, on obtient l'équation bilan :



b). Force électromotrice initiale

Potentiel de l'électrode de zinc (anode) :

$$E_{\text{Zn}} = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Zn}^{2+}]$$

$$E_{\text{Zn}} = -0,76 + 0,03 \log(0,01) = -0,76 + 0,03 \times (-2) = -0,76 - 0,06 = -0,82 \text{ V}$$

Potentiel de l'électrode de fer (cathode) :

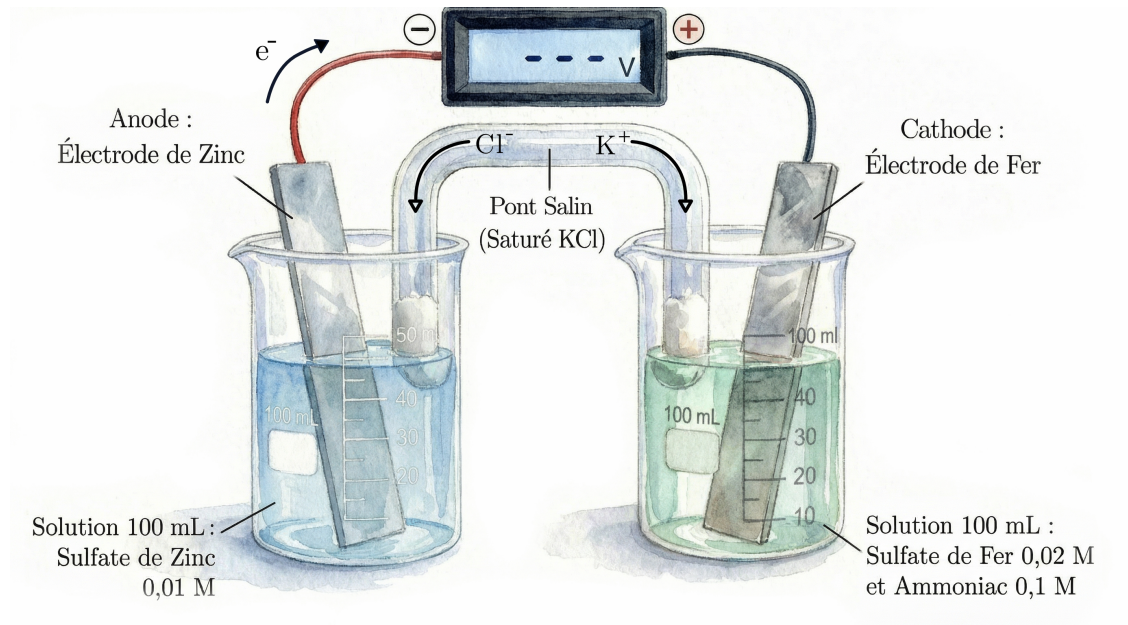
$$E_{\text{Fe}} = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]$$

$$E_{\text{Fe}} = -0,44 + 0,03 \log(0,02) = -0,44 + 0,03 \times (-1,70) = -0,44 - 0,051 = -0,491 \text{ V}$$

FEM initiale :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{\text{Fe}} - E_{\text{Zn}} = -0,491 - (-0,82) = 0,329 \text{ V}$$

c). Schéma de la pile et rôle du pont salin :



Rôle du pont salin :

- Assurer la continuité électrique entre les deux compartiments.
- Maintenir la neutralité électrique en permettant la migration des ions :
 - Les ions K^+ migrent vers le compartiment cathodique (où des Fe^{2+} sont consommés).
 - Les ions Cl^- migrent vers le compartiment anodique (où des Zn^{2+} sont produits).

d). Constante d'équilibre et concentrations finales :

Constante d'équilibre :

$$\log K = \frac{n\Delta E^\circ}{0,06} = \frac{2 \times [(-0,44) - (-0,76)]}{0,06} = \frac{2 \times 0,32}{0,06} = \frac{0,64}{0,06} \approx 10,67$$

$$K = 10^{10,67} \approx 4,7 \times 10^{10}$$

Concentrations à l'équilibre (Fe^{2+} limitant) :

Quantités initiales dans 0,1 L :

$$n_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 0,01 \times 0,1 = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,02 \times 0,1 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Si Fe^{2+} est limitant, $x_{\text{max}} = 2 \times 10^{-3}$ mol. Alors :

$$n_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{eq}} = 10^{-3} + x_{\text{max}} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{eq}} \approx 0$$

Concentrations :

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{3 \times 10^{-3}}{0,1} = 0,03 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} \approx 0$$

e). Influence de la précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ à $\text{pH} = 10$

À $\text{pH} = 10$, $[\text{OH}^-] = 10^{-4}$ M. Le produit de solubilité :

$$K_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-16,8}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{10^{-16,8}}{(10^{-4})^2} = \frac{10^{-16,8}}{10^{-8}} = 10^{-8,8} \approx 1,58 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Potentiel du zinc dans ces conditions :

$$E'_{\text{Zn}} = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + 0,03 \log(1,58 \times 10^{-9})$$

$$\log(1,58 \times 10^{-9}) = \log 1,58 - 9 \approx 0,20 - 9 = -8,80$$

$$E'_{\text{Zn}} = -0,76 + 0,03 \times (-8,80) = -0,76 - 0,264 = -1,024 \text{ V}$$

Potentiel standard apparent du couple Fe^{2+}/Fe en milieu ammoniacal :

La FEM mesurée est $E_{\text{pile}} = 1,32 \text{ V}$. On a :

$$E_{\text{pile}} = E''_{\text{Fe}} - E'_{\text{Zn}} \Rightarrow E''_{\text{Fe}} = E_{\text{pile}} + E'_{\text{Zn}} = 1,32 + (-1,024) = 0,296 \text{ V}$$

Ce potentiel E''_{Fe} est celui de l'électrode de fer dans les conditions du compartiment 2 (milieu ammoniacal). Il correspond à :

$$E''_{\text{Fe}} = E^{\circ'}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]_{\text{libre}}$$

On a calculé plus haut $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{libre}} \approx 6,32 \times 10^{-7} \text{ M}$. Donc :

$$0,296 = E^{\circ'}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0,03 \log(6,32 \times 10^{-7})$$

$$\log(6,32 \times 10^{-7}) = -6,20$$

$$0,296 = E^{\circ'}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0,03 \times (-6,20) = E^{\circ'}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - 0,186$$

$$E^{\circ'}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0,296 + 0,186 = 0,482 \text{ V}$$

Conclusion

Ce potentiel standard apparent ($\approx 0,48 \text{ V}$) est très différent du potentiel standard ($-0,44 \text{ V}$) en raison de la complexation des ions Fe^{2+} par l'ammoniac, qui diminue considérablement leur concentration libre et modifie le potentiel d'électrode.

Exercice

Mesure des potentiels standard de l'argent et du fer

Objectif

Déterminer expérimentalement les potentiels standard des couples Ag^+/Ag et Fe^{2+}/Fe à l'aide d'une électrode standard à hydrogène (ESH) et vérifier la loi de Nernst.

Montage expérimental

Description du montage

- **Bécher 1** : Électrode standard à hydrogène (ESH)
 - Électrode de platine platinée
 - Solution de HCl 1 M ($[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$)
 - Barbotage de dihydrogène gazeux à $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$
 - $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
- **Bécher 2** : Électrode métallique (argent ou fer)
 - Électrode d'argent métallique pour le couple Ag^+/Ag
 - Électrode de fer métallique pour le couple Fe^{2+}/Fe
 - Solution du métal correspondant à la concentration indiquée
- **Pont salin** : Tube rempli de KCl gélosé (à l'aide de l'agar-agar) assurant la continuité électrolytique
- **Voltmètre** : Branché entre les deux électrodes pour mesurer la force électromotrice

Questions

- **Schématisation et identification**
 - a) Reproduire schématiquement le montage en identifiant clairement l'anode et la cathode (argent ou fer).

Indication : La polarité dépend du signe du potentiel standard du couple étudié par rapport à l'ESH.

 - b) Indiquer le sens de circulation des électrons dans le circuit externe pour chaque cas.
 - c) Indiquer le sens de migration des ions dans le pont salin pour chaque cas.
- **Demi-réactions électrochimiques**

- a) Écrire la demi-réaction qui se produit à l'électrode standard à hydrogène.
 b) Écrire la demi-réaction qui se produit à l'électrode d'argent, puis à l'électrode de fer.
 c) Écrire l'équation bilan de la réaction qui se produit dans la pile pour chaque cas.
- **Détermination du potentiel standard de l'argent**
- a) Avec une solution de AgNO_3 1 M, la tension mesurée par le voltmètre est de +0,800 V. En déduire la valeur du potentiel standard $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$. Justifier votre réponse en utilisant la relation :
- $$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$
- b) Rappeler la signification physique de cette valeur.
 c) Comparer avec la valeur tabulée $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,799$ V. Comment expliquer une éventuelle différence ?
- **Détermination du potentiel standard du fer**
- a) On remplace maintenant l'électrode d'argent par une électrode de fer plongeant dans une solution de FeSO_4 1 M. La tension mesurée est de +0,44 V MAIS avec le voltmètre branché en sens inverse (borne V sur l'ESH et COM sur le fer). Expliquer pourquoi et en déduire la valeur de $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$.
 b) Pourquoi le signe est-il différent de celui de l'argent ? Quelle est la conséquence sur le rôle de l'ESH (anode ou cathode) ?
 c) Comparer avec la valeur tabulée $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44$ V. Commenter.
- **Approfondissement** (questions bonus)
- a) Pourquoi utilise-t-on une électrode de platine platinée plutôt qu'une simple électrode de platine poli pour l'ESH ?
 b) Quel est le rôle du pont salin ? Que se passerait-il sans lui ?
 c) Pourquoi l'ESH est-elle difficile à utiliser en pratique courante ? Citer d'autres électrodes de référence plus pratiques.
 d) Pourquoi le potentiel standard du fer est-il négatif alors que celui de l'argent est positif ? Quelle conséquence sur la réactivité des deux métaux ?

Solution

Détermination expérimentale de l'anode et de la cathode

Lorsqu'on ignore la valeur et même le signe du potentiel standard du couple étudié, on adopte une "convention de branchement fixe" pour éviter toute ambiguïté.

Branchement conventionnel

- L'électrode standard à hydrogène (ESH) est systématiquement reliée à la borne négative du voltmètre.
- L'électrode du couple à étudier est reliée à la borne positive.

Lecture et interprétation Le voltmètre affiche une tension U (positive ou négative) dont le signe renseigne directement sur le rôle des électrodes (cathode ou anode) :

Convention de branchement : ESH sur borne (-), électrode étudiée sur borne (+)

Cas 1 : La tension mesurée est positive ($U > 0$)

- L'électrode étudiée est plus positive que l'ESH.
- Les électrons circulent de l'ESH vers l'électrode étudiée.
- L'électrode étudiée est le siège d'une **réduction** : c'est la **cathode**.
- L'ESH est le siège d'une **oxydation** : c'est l'**anode**.
- Le potentiel standard du couple est **positif** : $E^\circ = +U$.

Cas 2 : La tension mesurée est négative ($U < 0$)

- L'électrode étudiée est plus négative que l'ESH.
- Les électrons circulent de l'électrode étudiée vers l'ESH.
- L'électrode étudiée est le siège d'une **oxydation** : c'est l'**anode**.
- L'ESH est le siège d'une **réduction** : c'est la **cathode**.
- Le potentiel standard du couple est **négatif** : $E^\circ = -|U|$.

Illustration par des exemples

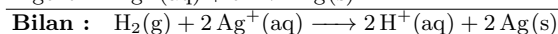
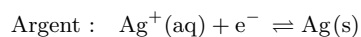
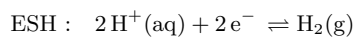
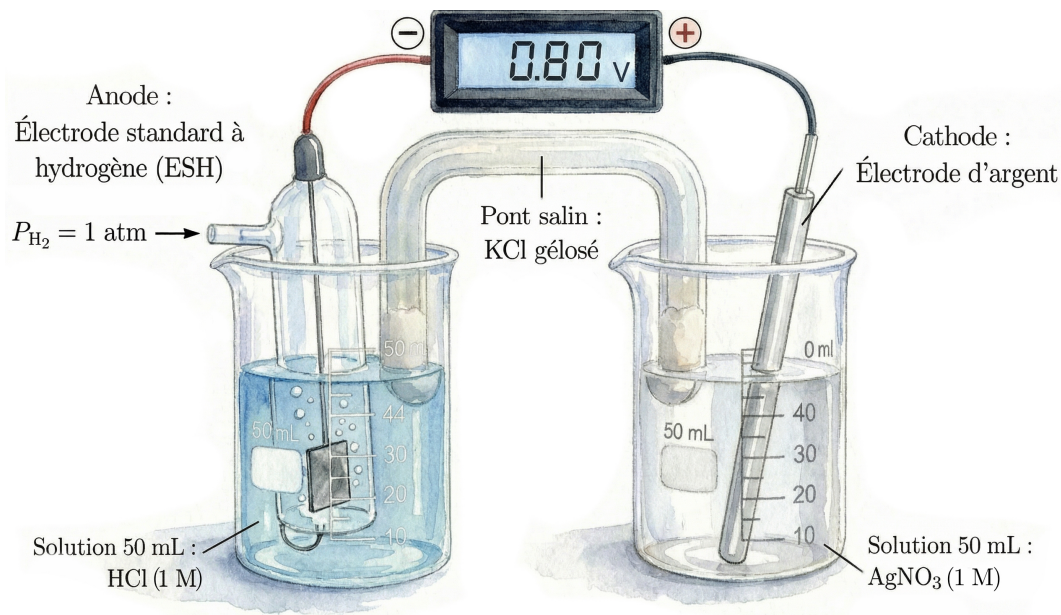
- **Avec une électrode d'argent** : on mesure $U = +0,80$ V
 - L'électrode d'argent est la cathode.
 - $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80$ V.
- **Avec une électrode de fer** : on mesure $U = -0,44$ V
 - L'électrode de fer est l'anode.
 - $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44$ V.

Remarque fondamentale Cette interprétation n'est valable que si la convention de branchement est respectée : l'ESH **toujours** sur la borne négative du voltmètre. C'est la seule façon de déduire sans ambiguïté le signe du potentiel standard à partir de la mesure.

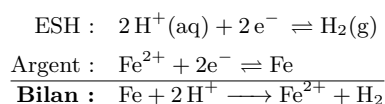
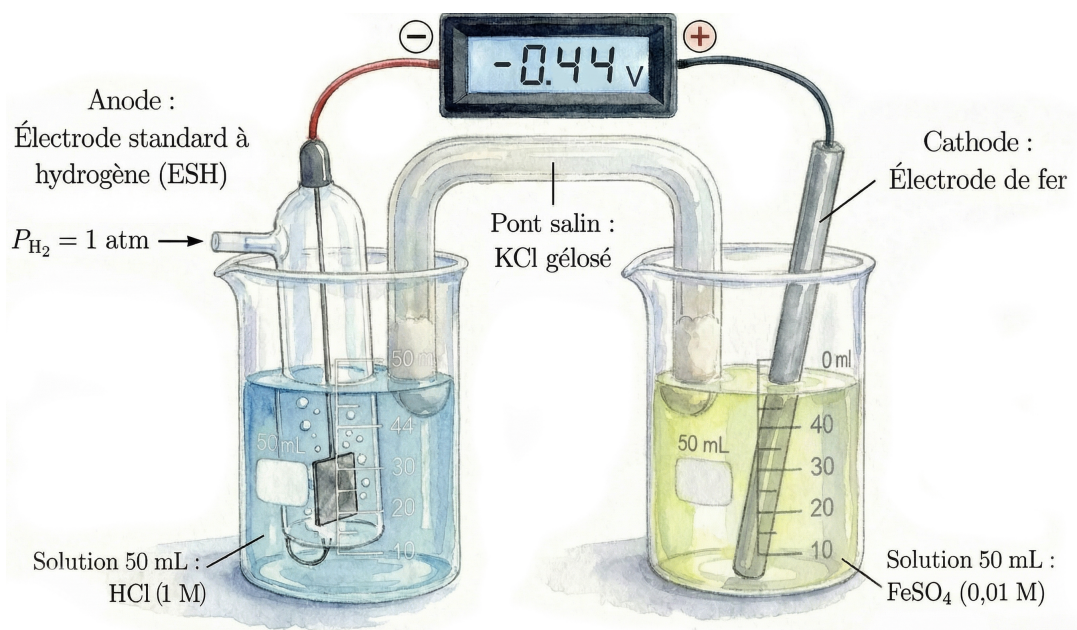
Éléments de réponse (à destination de l'enseignant)

1. Schématisation et identification

- **Cas de l'argent** : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > 0$ donc l'argent est plus oxydant que H^+ .
 - Anode : ESH (oxydation de H_2)
 - Cathode : Ag (réduction de Ag^+)
 - Électrons : de l'ESH vers l'argent
 - Pont salin : K^+ vers Ag, Cl^- vers ESH



- **Cas du fer** : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) < 0$ donc le fer est plus réducteur que H_2 .
 - Anode : Fe (oxydation de Fe)
 - Cathode : ESH (réduction de H^+)
 - Électrons : du fer vers l'ESH
 - Pont salin : K^+ vers ESH, Cl^- vers Fe



2. Demi-réactions

- ESH : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$
- Argent : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$
- Fer : $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$
- Bilan Ag : $2\text{Ag}^+ + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{Ag} + 2\text{H}^+$
- Bilan Fe : $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$

3. Potentiel standard de l'argent

- a) $E_{\text{pile}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{ESH}} = 0,800 - 0 = 0,800 \text{ V} \Rightarrow E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800 \text{ V}$
- b) L'argent a tendance à exister sous forme métallique plutôt que sous forme ionique par rapport à H^+ .
- c) Très proche de la valeur tabulée (0,799 V). Les différences peuvent venir de la température, pression de H_2 , concentration exacte.

4. Potentiel standard du fer

- a) Avec l'électrode de fer branchée à la borne + du voltmètre et l'ESH à la borne -, on mesurerait une tension **négative** $-0,44$.
En inversant les branchements (ESH à la borne +, fer à la borne -), on obtient une tension positive de $0,44 \text{ V}$. Soit U' cette tension mesurée après inversion :

$$U' = E_{\text{ESH}} - E_{\text{Fe}} = 0 - E_{\text{Fe}} = 0,44 \text{ V} \Rightarrow E_{\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$$

Ainsi, le potentiel standard du couple Fe^{2+}/Fe est $E^\circ = -0,44 \text{ V}$ par rapport à l'ESH.

- b) Le fer est plus réducteur que H_2 , donc son potentiel standard est négatif. Conforme à la valeur tabulée.

5. Approfondissement

- a) Le noir de platine augmente la surface active et catalyse la réaction d'échange électronique, permettant d'atteindre rapidement l'équilibre.
- b) Le pont salin assure la continuité électrique tout en minimisant le potentiel de jonction. Sans lui, la pile ne peut pas fonctionner (circuit ouvert).
- c) L'ESH est difficile car elle nécessite du H_2 gazeux, une électrode spéciale et une manipulation délicate. Électrodes de référence plus pratiques : électrode au calomel saturé (ECS), électrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl).

Conclusion

Ce montage permet de déterminer expérimentalement le potentiel standard d'un couple redox et de vérifier la loi de Nernst. La précision des mesures dépend du soin apporté à la préparation des solutions et à la stabilisation de la température.