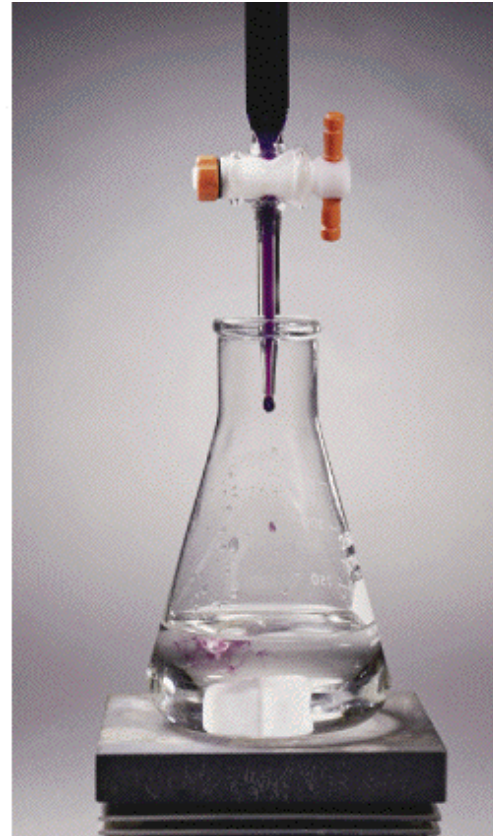


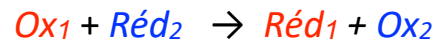
§ 8 (suite)

Titrages rédox



Dosage par oxydo-réduction

Imaginons que l'on ajoute progressivement à une solution d'un réducteur $Réd_2$ des quantités croissantes d'une solution d'un oxydant Ox_1 , tel que la réaction :



est pratiquement totale de gauche à droite. La concentration de $Réd_2$ va diminuer progressivement, tandis que celle de Ox_2 augmentera. La variation inverse se produira pour le couple $Ox_1/Réd_1$.

Pour des solutions suffisamment diluées ($\gamma \sim 1$), la loi de Nernst, appliquée aux deux couples rédox 1 et 2, donne pour expressions:

$$E_1 = E^0_1 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[Réd_1]}{[Ox_1]} \quad \text{et} \quad E_2 = E^0_2 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[Réd_2]}{[Ox_2]}$$

Comme les deux couples sont mélangés dans la même solution, il résulte que le potentiel de demi-pile de la solution réactionnelle sera:

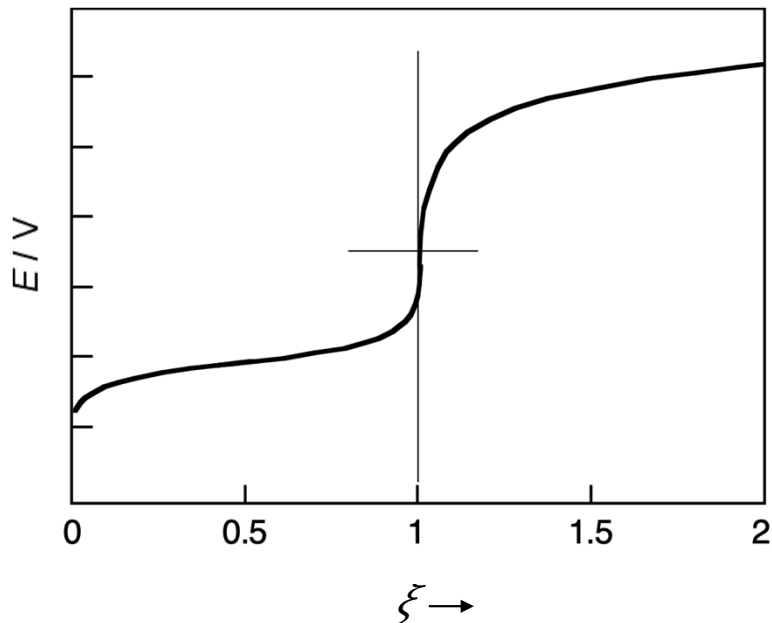
$$E = E_1 = E_2 \quad \text{et donc :}$$

$$2E = E_1 + E_2 = E^0_1 + E^0_2 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[Réd_1][Réd_2]}{[Ox_1][Ox_2]}$$

Courbe de titrage rédox

Comme dans les dosages acide-base, il est possible de construire une courbe de titrage, qui donne la variation du potentiel E du couple $Ox_2/Réd_2$ en fonction du volume (ou du nombre de moles) d'oxydant introduit.

Au point d'équivalence, c'est à dire lorsqu'on aura ajouté une quantité de Ox_1 équivalente à celle de $Réd_2$ initialement présente, les concentrations $[Ox_1]$ et $[Réd_2]$ ne sont pas nulles. Elles ont une valeur très faible, déterminée par l'équilibre avec les produits de la réaction. De par la stoechiométrie, on aura toutefois:



$[Ox_1] = [Réd_2]$ et $[Réd_1] = [Ox_2]$, et par substitution dans l'équation précédente :

$$E = \frac{E^0_1 + E^0_2}{2}$$

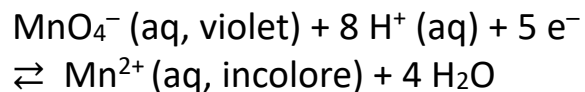
Pour une réaction générale : $y Ox_1 + z Réd_2 \rightleftharpoons y Réd_1 + z Ox_2$

on obtiendra de façon analogue:
$$E = \frac{y E^0_1 + z E^0_2}{y + z}$$

Méthodes de titrage

Le titrage peut être effectué en traçant la courbe de titrage $E = f(\xi)$. Pour ce faire, on mesure le potentiel d'une électrode inerte de Pt en équilibre avec la solution, par rapport à celui d'une électrode de référence (SCE par exemple).

Le point d'équivalence peut également être détecté par l'emploi d'une solution titrante colorée, comme le permanganate de potassium (violet), dont un léger excès est facilement visible. L'emploi d'indicateurs rédox colorés permet de généraliser la méthode.



(a)

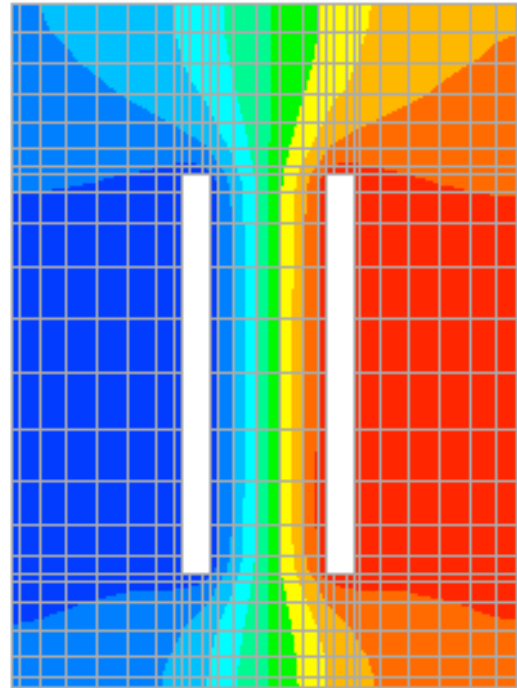


(b)



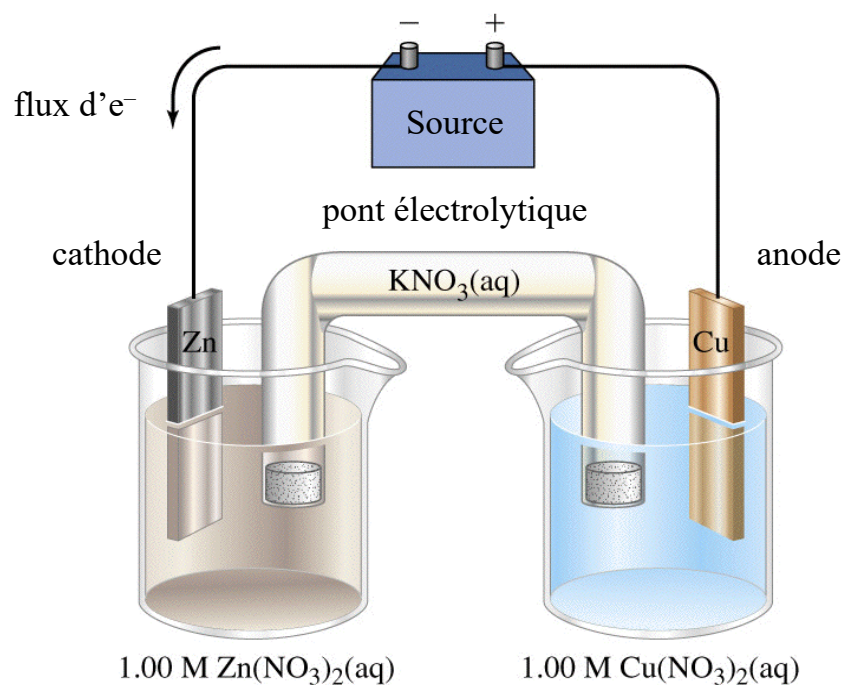
(c)

§ 8 (suite) Electrolyse



Electrolyse

L'électrolyse est le procédé par lequel on provoque le déroulement d'une réaction rédox dans le sens non spontané en utilisant le courant électrique d'une source extérieure.



Exemple :

$E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$, $E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V / SHE}$. Une pile galvanique constituée de deux demi-pile Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu fonctionnerait dans le sens de l'oxydation du zinc et de la réduction des ions Cu^{2+} avec une f.é.m. $\Delta E^0 = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} = E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1.10 \text{ V}$.

Une source de courant extérieure, en appliquant une tension électrique suffisante, peut toutefois inverser le flux d'électrons et forcer la réduction des ions Zn^{2+} en Zn et l'oxydation du Cu en Cu^{2+} . L'électrode de zinc devient le siège de la réduction et donc la cathode, tandis que l'électrode de cuivre devient l'anode de ce que l'on appelle alors une cellule électrolytique.

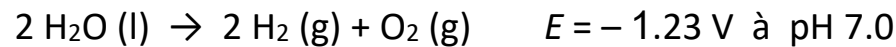
Tension d'électrolyse

Pour contraindre une réaction rédox à se dérouler dans le sens non spontané lors de l'électrolyse, la source de courant extérieure doit fournir une différence de potentiel (**tension d'électrolyse**) U supérieure à la f.é.m. ΔE que produirait la réaction dans le sens spontané.

$$\Delta G_{\text{global}} = \Delta G_r + \Delta G_{\text{extérieur}} < 0 \implies |\Delta G_{\text{extérieur}}| > |\Delta G_r|$$

$$\Delta G_{\text{extérieur}} = -U \cdot n\mathcal{F} > \Delta G_r = -\Delta E \cdot n\mathcal{F} \implies U > \Delta E$$

Par exemple, la réaction non spontanée:



ne pourrait être réalisée que par application d'une tension d'électrolyse $U \geq 1.23 \text{ V}$.

En pratique, la différence de potentiel à appliquer est nettement supérieure à la f.é.m. de la pile pour pouvoir observer une réaction dans le sens non spontané. Cette tension électrique supplémentaire, appelée **surtension d'électrode**, est due à des paramètres cinétiques et dépend du type d'électrode utilisée.

Pour les électrodes de Pt, la surtension nécessaire pour produire de l'hydrogène à la cathode et de l'oxygène à l'anode est approximativement de 0.6 V. Il faut donc en réalité une tension d'électrolyse de $0.6 \text{ V} + 1.23 \text{ V} \approx 1.8 \text{ V}$ pour électrolyser l'eau en O_2 et H_2 avec des électrodes de Pt.

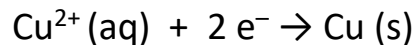
Loi de l'électrolyse de Faraday

Le nombre de moles de produit formé par un courant électrique est stoechiométriquement équivalent au nombre de moles d'électrons fourni.

$$\text{Nb. de moles d'e}^- = \frac{\text{charge fournie [C]}}{\mathcal{F}} = \frac{\text{intensité } I \text{ [A]} \cdot \text{temps [s]}}{9.6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\mathcal{F} = \mathcal{N}_A \cdot q(\text{e}^-) = \mathcal{N}_A \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Exemple : L'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 permet de déposer sur la cathode du cuivre métallique.



Soient I , t et m , respectivement l'intensité du courant d'électrolyse, la durée de l'opération et la masse de cuivre métallique déposée.

$$\text{Nb. de moles de Cu déposé} = \frac{1}{2} \cdot \text{nb. d'électrons fourni} = \frac{I \cdot t}{2 \cdot \mathcal{F}}$$

$$\text{De manière générale : } m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot \mathcal{F}} = I [\text{C} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot t [\text{s}] \cdot \frac{M [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]}{n \cdot 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}$$



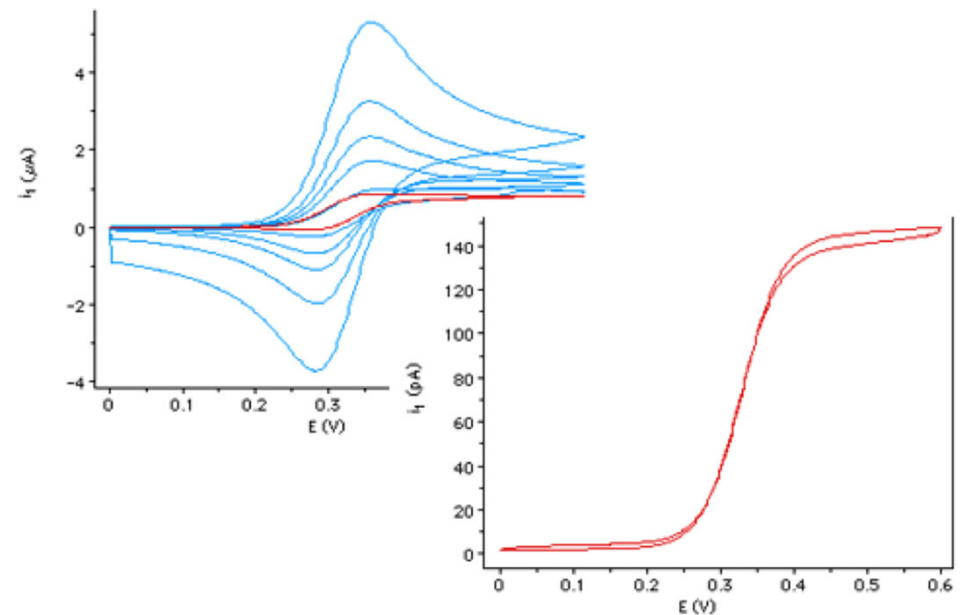
Michael Faraday
(1791-1867)

Voltamétrie

Si plusieurs couples rédox coexistent dans une solution et que celle-ci est soumise à une électrolyse, il va de soi qu'à l'anode le couple dont le potentiel E est le plus bas s'oxydera en premier. A la cathode, c'est au contraire le couple dont le potentiel sera le plus élevé qui se réduira en premier.

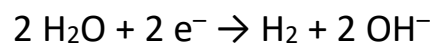
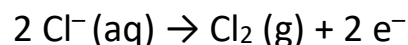
La **voltamétrie** est une méthode analytique consistant à mesurer l'intensité du courant I parcourant une cellule électrolytique en fonction de la tension d'électrolyse U . Le potentiel de réduction et d'oxydation de couples en solution peuvent ainsi être extraits des courbes $I = f(E)$ mesurées, où $E = U + E_{\text{réf}}$ est le potentiel d'une électrode de travail, généralement en Pt ou en graphite, par rapport à une électrode de référence.

Le balayage aller et retour de la tension U , par une méthode dite de voltamétrie cyclique, permet d'obtenir une mesure du potentiel standard E^0 d'un couple, indépendamment de la concentration de la solution et en s'affranchissant du problème de la surtension d'électrode.

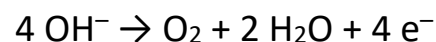


Applications de l'électrolyse

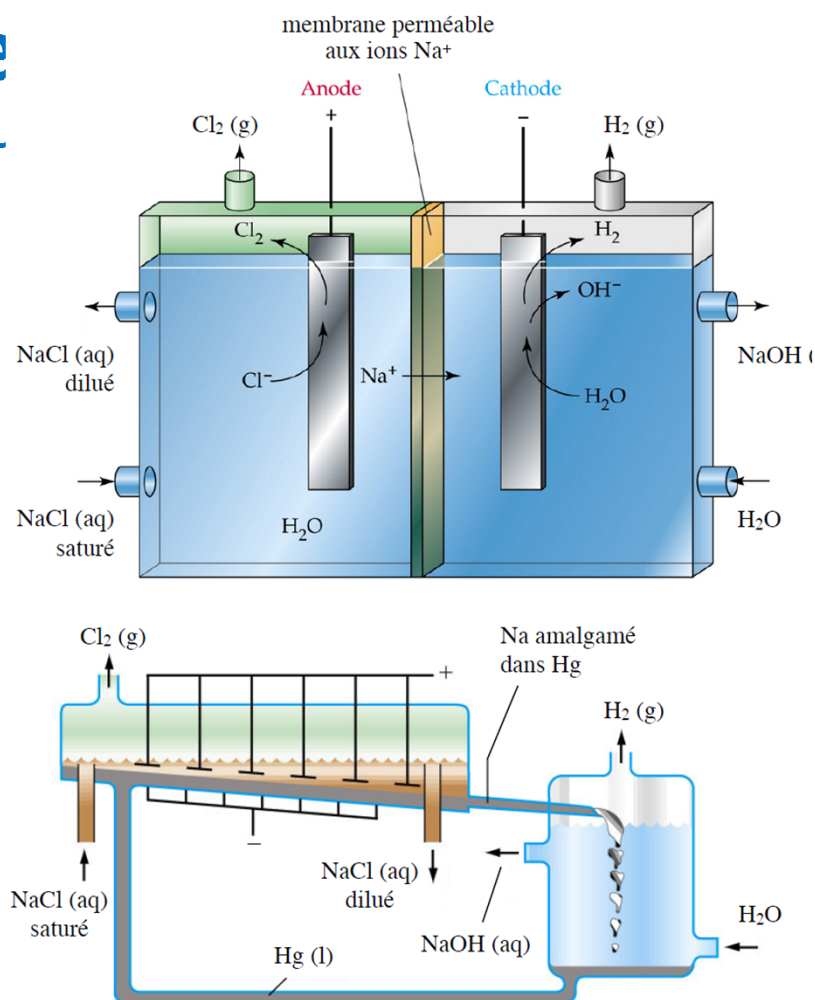
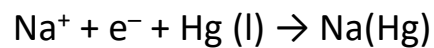
Exemple : Production de chlore et de soude NaOH par électrolyse d'une solution de NaCl (saumure).



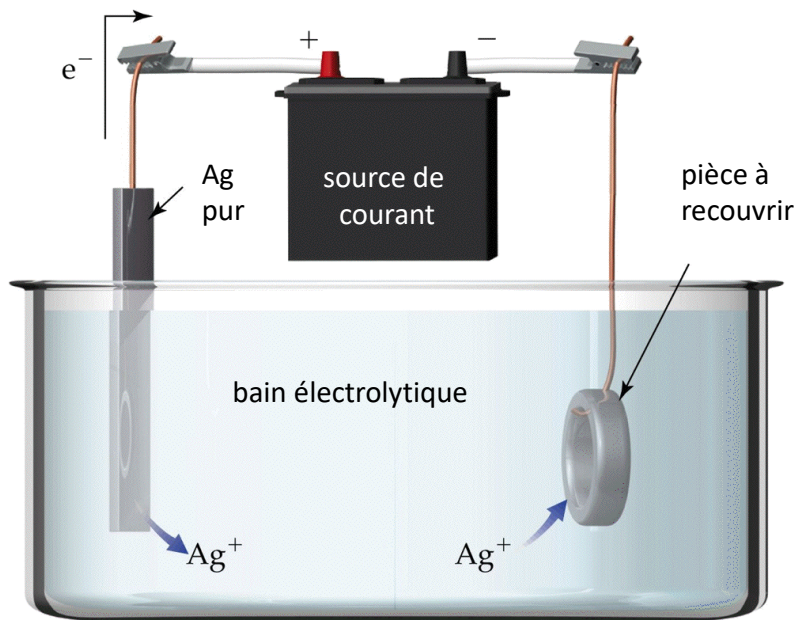
Une membrane perméable aux ions Na^+ empêche l'oxydation des OH^- à l'anode:



Industriellement, la réduction et l'oxydation de l'eau sont évitées par l'emploi d'une anode de Ti et une cathode de Hg, caractérisées par de très grandes surtensions.



Galvanoplastie



Anode: $Ag(s) \rightarrow Ag^+(aq) + e^-$

Cathode: $Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$

La **galvanoplastie** (“electrodéposition”) est la méthode industrielle de dépôt électrolytique d’un métal sur un support conducteur.

Le principe en est une électrolyse. L’anode est constituée d’un bloc du métal à déposer et la cathode de l’objet à recouvrir. La réduction du métal à la cathode permet l’obtention d’un dépôt métallique en couche mince très résistant.

Applications: Plaquage d’or, d’argent ou dépôt de cuivre. Nickelage, chromage, et galvanisation (dépôt de Zn) des aciers.

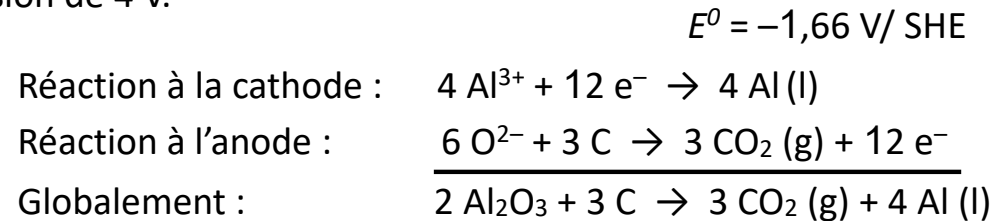
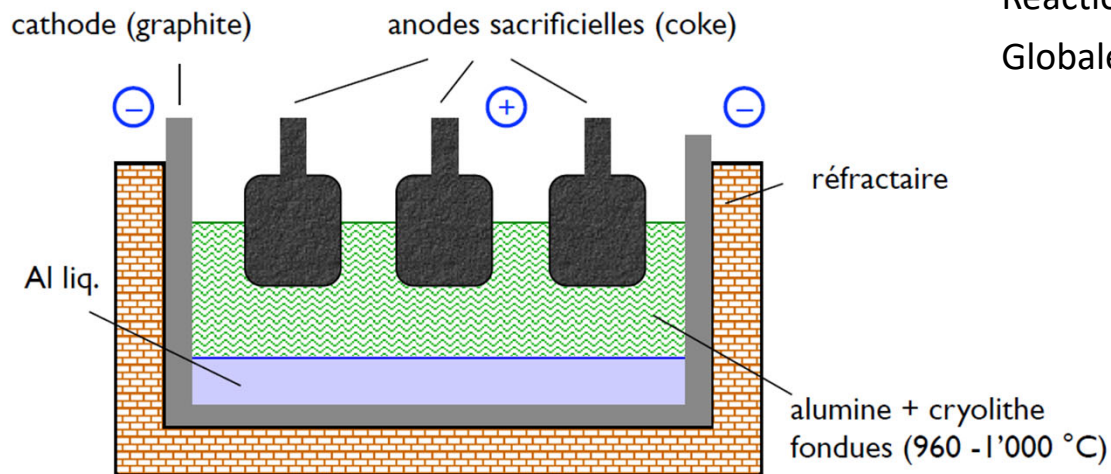
Le procédé inverse, soit l’oxydation électrolytique d’une pièce métallique est appelé **éloxage**. Il est employé en particulier pour former une couche épaisse d’un oxyde passivant sur des métaux tels que l’aluminium.

Production de l'aluminium

L'aluminium est extrait par électrolyse du minerais de bauxite, dont le principal constituant est l'alumine (Al_2O_3). L'alumine est introduite dans des cuves d'électrolyse avec des additifs tels que la cryolithe (Na_2AlF_6) et le fluorure d'aluminium (AlF_3) qui en abaissent le point de fusion de 2'040 °C à 960 °C.

Dans le bain d'électrolyse, l'alumine fondue s'ionise selon : $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{O}^{2-}$.

L'électrolyse est menée typiquement par application d'une tension de 4 V.



Cuve industrielle:

$$U = 4 \text{ V}$$

$$I = 300'000 \text{ A}$$

$$12 \text{ kWh / kg Al}$$

$$1,92 \text{ kg Al}_2\text{O}_3 / \text{kg Al}$$

$$0,42 \text{ kg C / kg Al}$$

$$1,52 \text{ kg CO}_2 / \text{kg Al}$$

Affinage électrochimique des métaux

Des métaux impurs, tels que le cuivre par exemple, peuvent être purifiés par électrolyse. A l'anode, le métal s'oxyde et se dissout, de même que les traces de métaux moins nobles (Zn, Fe, de E^0 plus faibles). Les impuretés de métaux plus nobles (Pt, Au, Ag, de E^0 plus grand) ne s'oxydent pas au potentiel appliqué et s'accumulent au fond du récipient.

A la cathode, le potentiel n'est pas suffisamment négatif pour réduire les impuretés et le métal se réduit sous forme pure.

