

IV – ETUDE DES REACTIONS REDOX EN SOLUTION

A – CONSTANTE D'EQUILIBRE



Réaction d'oxydoréduction :



A l'équilibre, la loi des masses nous donne :

$$K^{\circ} = Q_{R} = \frac{(Red_1)^{m_2} (Ox_2)^{m_1}}{(Ox_1)^{m_2} (Red_2)^{m_1}}$$

Or, la relation de Nernst nous donne :

$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{m_1} \log \frac{(Ox_1)}{(Red_1)}$$

$$E_2 = E_2^{\circ} + \frac{0,06}{m_2} \log \frac{(Ox_2)}{(Red_2)}$$

A l'équilibre, le potentiel est unique, donc :

$$E_1 = E_2 \quad (\Rightarrow) \quad m_1 m_2 E_1 = m_1 m_2 E_2$$

Ce qui donne :

$$m_1 m_2 (E_1^{\circ} - E_2^{\circ}) = m_1 m_2 \left(\frac{0,06}{m_1} \log \frac{(Ox_2)}{(Red_2)} - \frac{0,06}{m_2} \log \frac{(Ox_1)}{(Red_1)} \right)$$

$$= 0,06 \log \frac{(Ox_2)^{m_1} (Red_1)^{m_2}}{(Ox_1)^{m_2} (Red_2)^{m_1}} = 0,06 \log K^{\circ}$$

$$m_1 m_2 (E_1^{\circ} - E_2^{\circ}) = 0,06 \log K^{\circ}$$

$$\bullet K^{\circ} = 10^{\frac{m_1 m_2 (E_1^{\circ} - E_2^{\circ})}{0,06}}$$

APPLICATION 1 : Exprimer la constante d'équilibre de la réaction en fonction des potentiels standards des deux couples. $5 Fe^{2+} + MnO_4^- + 8 H^+ = 5 Fe^{3+} + Mn^{2+} + 5 H_2O$

B – FORCE DES OXYDANTS ET DES REDUCTEURS

Si $K^{\circ} > 1$, alors $E_1^{\circ} > E_2^{\circ}$, la réaction est favorisée.

Ox_1 est un meilleur oxydant que Ox_2 .
 Red_1 est un meilleur réducteur que Red_2 .

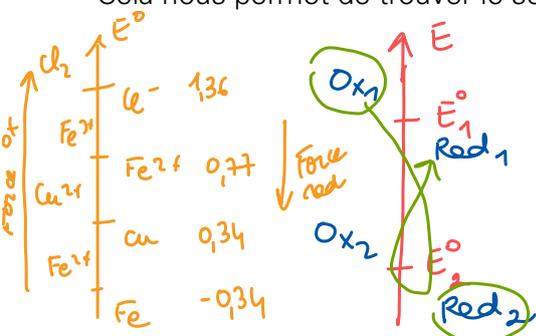
Critère de réaction quasi-totale :

$$K^{\circ} \gg 1 \quad \text{si} \quad K^{\circ} \geq 10^3 \quad (\Rightarrow) \quad \frac{m_1 m_2 (E_2^{\circ} - E_1^{\circ})}{0,06} \geq 3$$

$$E_1^{\circ} - E_2^{\circ} \geq \frac{0,18}{m_1 m_2} \quad \rightarrow \quad E_1^{\circ} - E_2^{\circ} \geq 0,2V$$

Pour généraliser, un oxydant est d'autant plus fort que le potentiel standard du couple est élevé. C'est le contraire pour le réducteur.

Cela nous permet de trouver le sens favorable de la réaction d'oxydoréduction :



à l'endroit
 $E_1^{\circ} > E_2^{\circ}$
 $K^{\circ}_1 > 1$

à l'envers:
 $E_1^{\circ} < E_2^{\circ}$
 $K^{\circ} < 1$

C – DOMAINE DE PREDOMINANCE, D'EXISTENCE ET DE STABILITE

1 – FORME OX ET RED EN SOLUTION : DIAGRAMME DE PREDOMINANCE

A l'image de ce qui est fait en acide-base, lorsque les deux espèces du couple sont dissoutes en solution, on peut tracer un diagramme de prédominance. Il nous donne l'espèce qui prédomine selon le potentiel.

Exemple : Fe^{3+} et Fe^{2+}

$$E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

si $E < E^{\circ}$ alors $[Fe^{3+}] < [Fe^{2+}]$: Réducteur prédomine
 si $E > E^{\circ}$ alors $[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$: Oxydant prédomine

Diag de prédominance :

de forme générale :

2 – OX ET/OU RED SEUL DANS SA PHASE : DIAGRAMME D'EXISTENCE

- Présence d'une phase solide

Lorsque le couple oxydant-réducteur fait intervenir à la fois une forme solide et une forme dissoute, il n'y a plus lieu de parler de prédominance (cela n'a de sens que pour deux espèces appartenant à une même phase). Il faut alors convenir du **positionnement de la frontière** entre le domaine du solide et de l'espèce dissoute.

Exemple : électrode en fer qui trempe dans une solution contenant des ion fer (II) $Fe^{2+}/Fe(s)$

Définissons $[Fe^{2+}]_0$ la concentration en Fe^{2+} à la limite entre les 2 domaines :

$$E_{lim} = E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0,06}{2} \log ([Fe^{2+}]_0)$$

← appelée concentration de trace : C_{trace}

si $E > E_{lim}$ $[Fe^{2+}] > [Fe^{2+}]_0$: format d'ions Fe^{2+} → domaine existence Fe^{2+}
 si $E < E_{lim}$ $[Fe^{2+}] < [Fe^{2+}]_0$: format $Fe(s)$ → existence fer.

⚠ E_{lim} dépend C_{trace} (choisi arbitrairement...) qui doit être précise.

- Présence d'une phase gazeuse

Le cas est plus délicat à appréhender : le couple oxydant-réducteur fait intervenir une espèce dissoute et une espèce gazeuse. Il faut alors convenir à la fois de la concentration en espèces dissoutes **et de la pression partielle en espèces gazeuses** sur la frontière séparant le domaine de la forme oxydée et le domaine de la forme réduite.

Exemple : couple $Cl_2(g) / Cl^-$

De même, on définit $[Cl^-]_0$ et $P_{Cl_2,0}$: choix concentration et pression de trace . souvent 1 bar .

$$E_{lim} = E^{\circ}_{Cl_2/Cl^-} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{Cl_2,0}}{[Cl^-]_0^2} \right)$$

ce qui donne de même :

Forme générale :

toujours préciser E_{lim} .

3 – PRESENCE D'AUTRES ESPECES QUE OX ET RED DANS DEMI-EQUATION

On a parfois la présence d'H⁺, OH⁻, ions Cl⁻ dans la demi-équation électronique.

Dans ce cas, le potentiel frontière dépend de la concentration de ces espèces, ou plutôt du log de leur concentration. On trace alors des **diagrammes potentiel-pH** ou autre. Cf chapitre 4.

4 – DOMAINE DE STABILITE

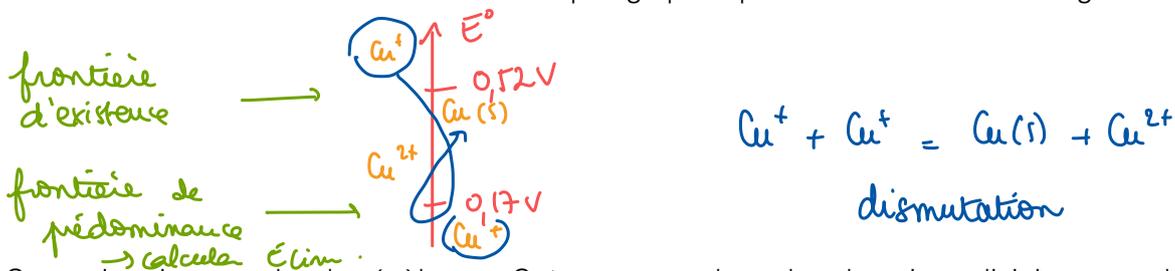
On s'intéresse ici à un élément chimique (fer, cuivre, ...) que l'on peut trouver à **différents nombres d'oxydation**, et donc dans différentes espèces chimiques dissoutes en solution aqueuse ou au contact d'une solution aqueuse.

Exemple : l'élément **cuivre**

	no
Cu ²⁺	+II
Cu ⁺	+I
Cu(s)	0

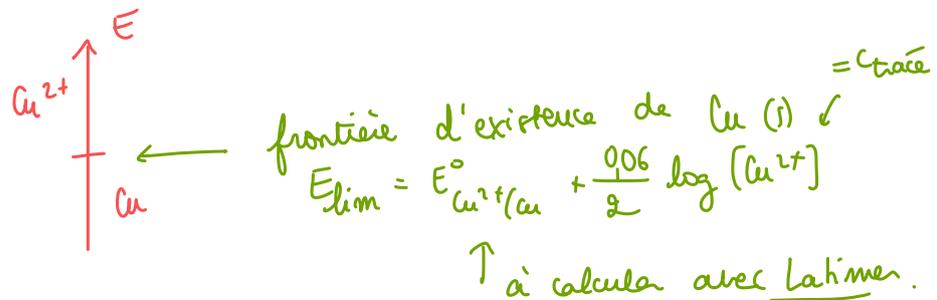
$E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,17V$
 $E^\circ_{Cu^+/Cu} = 0,52V$

On rassemble les méthodes vues dans les paragraphes précédents en un seul diagramme :



Cette situation paradoxale révèle que Cu⁺ se trouve dans des domaines disjoints avec lui-même : il va se **dismuter de manière quantitative** pour se transformer en Cu(s) et Cu²⁺.

Par conséquent, il n'existe aucune valeur de potentiel où Cu⁺ est stable. Il ne doit **pas** figurer sur le diagramme de stabilité de l'élément :



Exemple : l'élément fer

	no
Fe ³⁺	+III
Fe ²⁺	+II
Fe(s)	0

$E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$
 $E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$

Fe et Fe³⁺ domaines disjoints



médiatisation

