

III Prévision des réactions d'oxydoréduction

1.) Concurrence entre deux couples d'oxydoréduction

Force électromotrice de la pile à vide : $\mathcal{E}_{12} = U_{12(i=0)} = (V_1 - V_2)_{(i=0)} > 0$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{12} &= (V_1 - V_2)_{(i=0)} \\ &= ((V_1 - V_{ESH}) - (V_2 - V_{ESH}))_{(i=0)} \end{aligned}$$

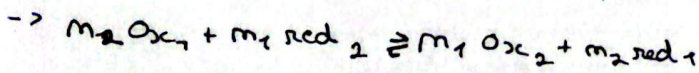
$$\mathcal{E}_{12} = E_1 - E_2$$

$$\mathcal{E}_{12} > 0 \Rightarrow E_1 > E_2$$

on remplace (V) → (A)

Ox_1/red_1 : $Ox_1 + m_1 e^- = Red_1$ réduction cathodique

Ox_2/red_2 : $Ox_2 + m_2 e^- = Red_2$ oxydation anodique



↳ réaction sens (A) sens direct

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{m_1} \log \left(\frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} \right) \quad E_1 \downarrow$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{m_2} \log \left(\frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} \right) \quad E_2 \uparrow$$

reaction se produisant jusqu'à équilibre

$$E_1 = E_2 \Rightarrow U_{12}(i=0) = 0$$

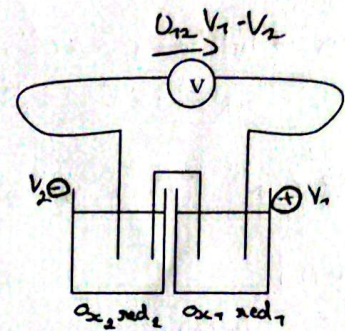
↳ les électrons meircule plus.

$$K^0(T) = \frac{(a_{red_1})^{m_1} (a_{ox_2})^{m_2}}{(a_{ox_1})^{m_1} (a_{red_2})^{m_2}}$$

$$\begin{aligned} E_1 = E_2 \Rightarrow E_1^0 + \frac{0,06}{m_1} \log \left(\frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} \right) \\ + E_2^0 + \frac{0,06}{m_2} \log \left(\frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} \right) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E_1^0 + \frac{0,06}{m_1 m_2} \log \left(\frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} \right)^{m_2}$$

$$E_2^0 + \frac{0,06}{m_2 m_1} \log \left(\frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} \right)^{m_1}$$



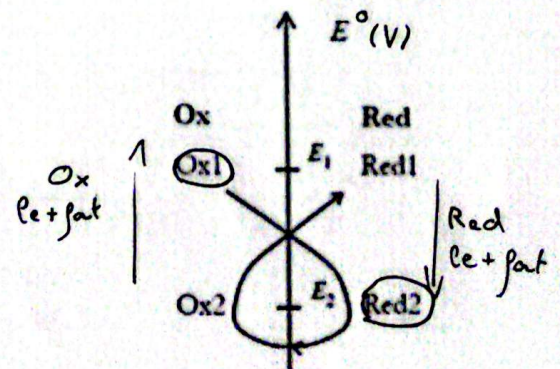
$$\Rightarrow E_1 = E_2$$

$$\Rightarrow E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,06}{m_1 m_2} \log K^0$$

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

(à redémontrer)

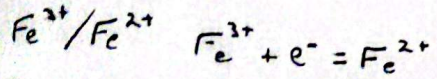
Rq: Très souvent on compare les E^0 pour prévoir le sens de la réaction



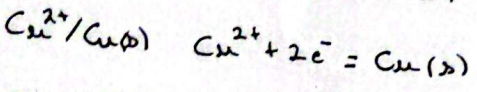
La réaction qui se produit spontanément est la réaction de l'oxydant du couple de potentiel le plus fort sur le réducteur du couple de potentiel le plus faible.

2.) Détermination d'une constante d'équilibre

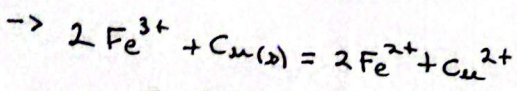
Exemple : Fe^{3+}/Fe^{2+} $E^{\circ}_2 = 0,77V$ et $Cu^{2+}/Cu(s)$ $E^{\circ}_1 = 0,34V$



$E_2 = E^{\circ}_2 + 0,06 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$



$E_1 = E^{\circ}_1 + 0,03 \log([Cu^{2+}])$



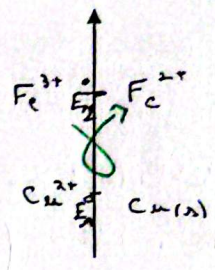
$K^{\circ}(T) = \frac{[Fe^{2+}]^2 [Cu^{2+}]}{[Fe^{3+}]^2}$

A l'équilibre: $E_1 = E_2$

$\rightarrow E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[Cu^{2+}][Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2}\right)$

$\Rightarrow K^{\circ} = 10^{\frac{2(E_2^{\circ} - E_1^{\circ})}{0,06}}$

$= 10^{14}$ réaction total.



3.) Les différents types d'électrode (ou de demi-piles)

a) Description

Electrodes de première espèce

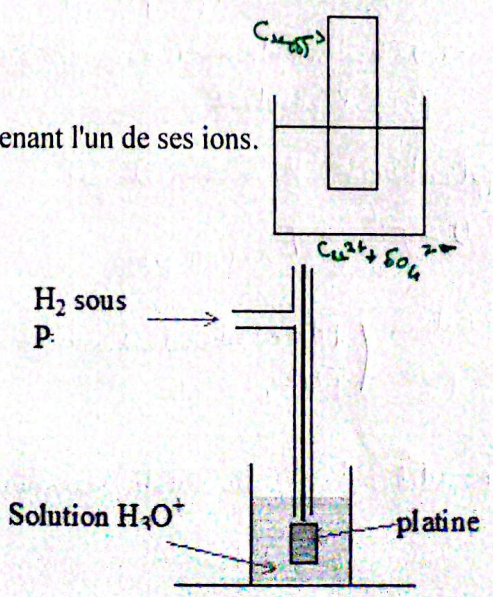
- Electrode métallique : lame métallique plongeant dans une solution contenant l'un de ses ions.

ex: $Cu^{2+}/Cu(s)$

- Electrode à gaz : Lame de platine platiné plongeant dans une solution contenant l'oxydant ou le réducteur sous forme d'ions, l'autre forme étant un gaz barbotant en solution.

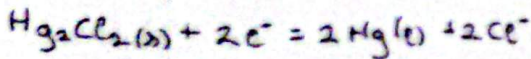
ex: electrode à hydrogène

$H_3O^+/H_2(g)$



Electrodes de deuxième espèce : Electrode mettant en jeu un précipité : Métal en contact avec un composé ionique peu soluble contenant un de ses ions.

ex : Electrode au calomel saturé $Hg_2Cl_2(s) / Hg(l)$

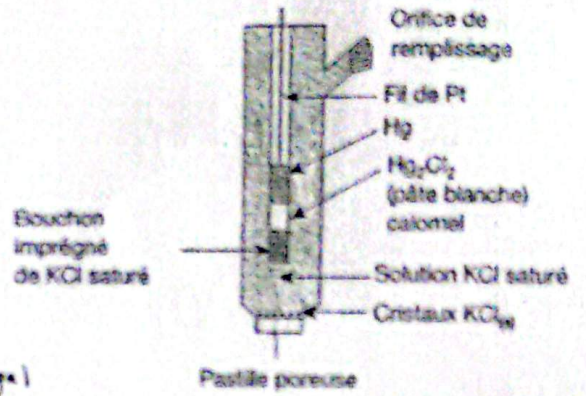


$$E = E^0 + \frac{0.06}{2} \log \left(\frac{1}{[Cl^-]^2} \right)$$

Pour une électrode de référence : $E = \text{const}$

$$\Leftrightarrow [Cl^-] = \text{const}$$

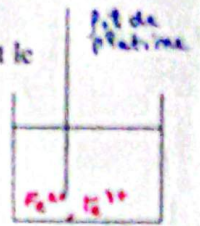
autre électrode de référence : au chlorure d'argent (voir bas de page)



Electrodes de troisième espèce : Electrode avec l'oxydant et le réducteur en phase aqueuse

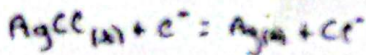
Fil métallique inattaquable (platine) plongeant dans une solution contenant à la fois l'oxydant et le réducteur.

ex : Fe^{3+} / Fe^{2+}



b) Application à la mesure de pH : Electrode de verre (électrode au chlorure d'argent)

$AgCl(s) / Ag(s)$



$$E = E^0_{AgCl/Ag} + \frac{0.06}{1} \log \left(\frac{1}{[Cl^-]} \right)$$

• $[Cl^-] = \text{const} \Rightarrow E = \text{const}$

Electrode de référence (à l'arrière du front)

solution saturée en $KCl(s)$

• Membrane en verre très fine.

$$\text{ex: } E_{\text{mem}} = a + b(pH - pH_{\text{ref}})$$

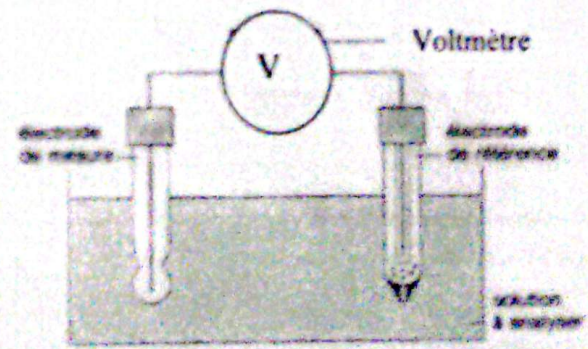
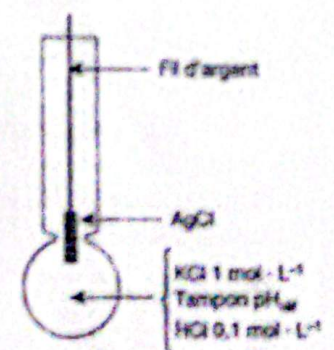
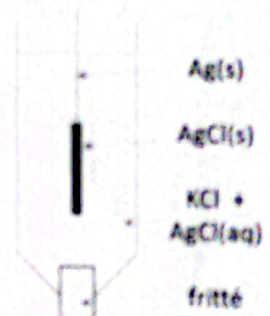
-> de la solution de laquelle on place l'électrode.

Application à la mesure du pH

$$U = E_{\text{mem}} - E_{\text{ref}} = pH$$

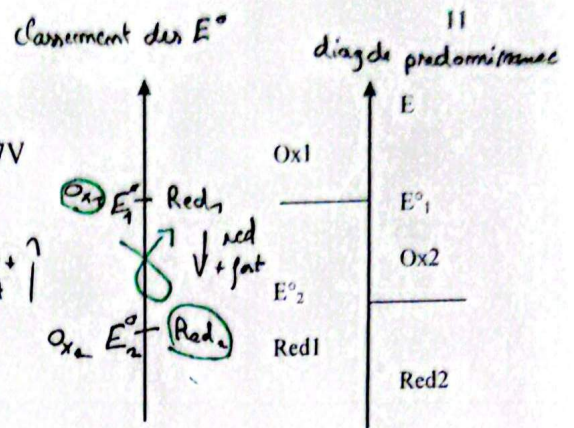
2 solutions ($pH=7$: standardisation
Tampons ($pH=4$: pente

Tp: utilisation de sonde combinée.



4.) Domaines de prédominance à 25°C

- a) Oxydant et réducteur en solution Exemple : Fe^{3+}/Fe^{2+} $E^{\circ}_1 = 0,77V$
 b) L'un des deux est solide Exemple : $Fe^{2+}/Fe_{(s)}$ $E^{\circ}_2 = -0,44V$
 c) L'un des deux est gazeux Exemple : $Cl_{2(g)}/Cl^{-}$ $E^{\circ}_3 = 1,36V$
 d) Application à la prévision d'une réaction en solution aqueuse.



IV Facteurs modifiant la prévision d'une réaction

1.) Influence du pH

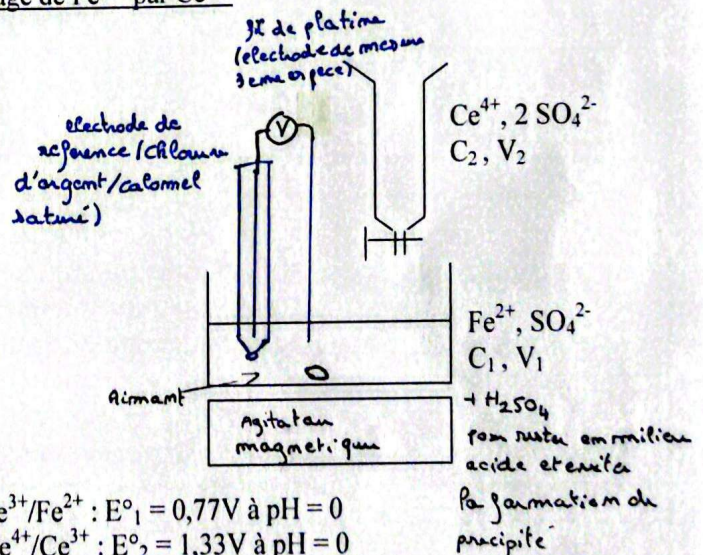
Exemple : MnO_4^-/Mn^{2+} : $E^{\circ}_1 = 1,51V$

2.) Influence de la précipitation

Exemple : $Ag^+/Ag_{(s)}$: $E^{\circ}_1 = 0,80V$
 $AgBr_{(s)}$ $pK_s = 12,3$

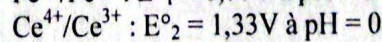
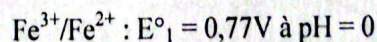
V Dosage d'oxydoréduction par potentiométrie : Dosage de Fe^{2+} par Ce^{4+}

1.) Dispositif expérimental



2.) Etude préliminaire à 25°C

- On considère les deux couples redox :



formation de précipité

Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage, calculer sa constante d'équilibre et vérifier qu'elle est bien quasi-totale et peut donc être utilisée pour effectuer un dosage.

3.) Etude théorique $E = f(x)$

$$x = \frac{V_2}{V_{eq}} \quad \text{Montrer que :}$$

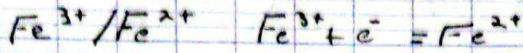
$$\text{Pour } x < 1 : E = E_1^{\circ} + 0,06 \log\left(\frac{x}{1-x}\right)$$

$$\text{Pour } x = 1 : E = \frac{E_1^{\circ} + E_2^{\circ}}{2}$$

$$\text{Pour } x > 1 : E = E_2^{\circ} + 0,06 \log(x - 1)$$

Cours TMS: Oxido-reduction.

4) a)



$$E = E^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

Fe^{3+} majoritaire / Fe^{2+}

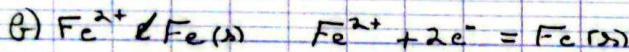
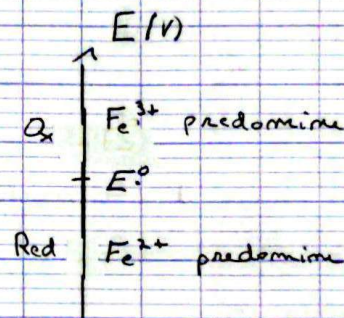
$$\Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} > 1$$

$$\Rightarrow \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) > 0$$

$$\Rightarrow E > E^{\circ}$$

diagramme de predominance:



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

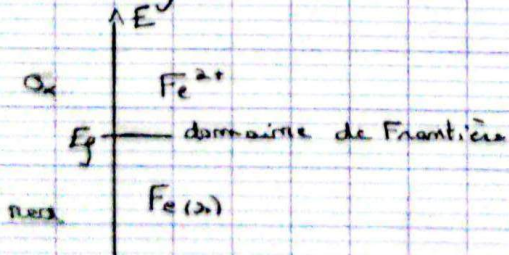
Frontière $[\text{Fe}^{2+}]_p$ donné par l'énoncé, en l'absence de $\text{Fe}(s)$

quand $\text{Fe}(s)$ existe

$$[\text{Fe}^{2+}] \ll [\text{Fe}^{2+}]_p$$

$$\Rightarrow \frac{0,06}{2} \log ([\text{Fe}^{2+}]) < \frac{0,06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]_p$$

$$\Rightarrow E < E_p$$





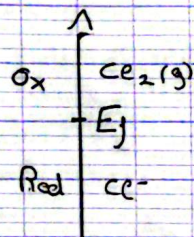
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{P_0} \times \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \right) \quad \text{en g\`enerale } P_{\text{Cl}_2} = P_0 = 1 \text{ Bar}$$

$$\Rightarrow E = E^\circ - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$$

Fronti\`ere d\`ejinit par $[\text{Cl}^-]_p = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ (ex)

$$E_p = 1,42$$

$$[\text{Cl}^-] > [\text{Cl}^-]_p \Rightarrow E < E_p$$

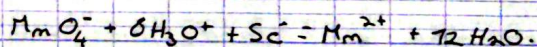
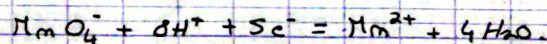


d) Pr\`ecision d'une reaction:

Ox et redx vont reagir si les domaines de predominance sont disjoints.

IV: facteurs modifiant la pr\`ecision:

→ $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$



$$E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

si on fait varier le pH de la solution (en versant de H_2SO_4)

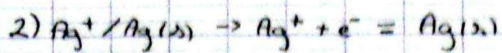
$$\Rightarrow E = E^\circ - \frac{0,06}{5} \times 8 \text{ pH} + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

si le pH varie peut \`en compenser E°

si le pH varie beaucoup \`en compenser E° , au $E^\circ = E^\circ - 0,096 \text{ pH}$

Δ suivre l'annonce

Potential standard apparent
en fonction du pH



$$E = E^\circ + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

on verse ensuite des ions Br^- en solution

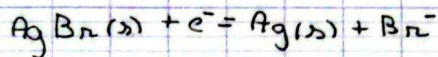
il y a précipitation de $\text{AgBr}(s)$

\hookrightarrow Le K_s est atteint.

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Br}^-]}$$

$$\Rightarrow E = E^\circ + 0,06 \log \frac{K_s}{[\text{Br}^-]} \quad \textcircled{1}$$

En fait $\text{Ag}^+ / \text{Ag}(s)$ a été remplacé par $\text{AgBr}(s) / \text{Ag}(s)$



$$E = E^\circ_{\text{AgBr/Ag}} + 0,06 \log \frac{1}{[\text{Br}^-]} \quad \textcircled{2}$$

Les formules $\textcircled{1}$ et $\textcircled{2}$ correspondent au potentiel de la même solution

Par unicité des potentiels de la solution, à l'équilibre

$$E_1 = E_2 \Rightarrow E_1^\circ + 0,06 \log \frac{K_s}{[\text{Br}^-]} = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{1}{[\text{Br}^-]}$$

$$\Rightarrow E_1^\circ - 0,06 \log K_s = E_2^\circ + 0,06$$

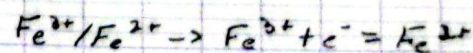
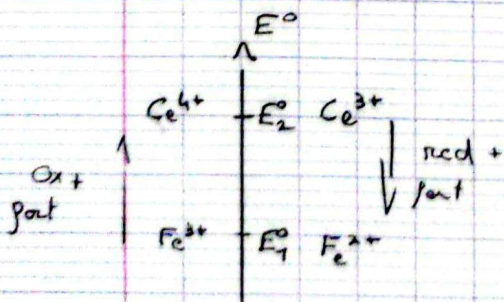
$$\Rightarrow E_2^\circ = E_1^\circ - 0,06 \log K_s = 0,06 \text{ V}$$

E° a diminué \Rightarrow le pouvoir oxydant de $\text{Ag}(+I)$ a diminué en passant de $(\text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgBr}(s))$

V dosage d'oxydo-reduction par potentiométrie.

2)

Classement des E°



$$E_1 = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E_2 = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$



$$K^0 = \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]}$$

A l'équilibre: $E_1 = E_2$

$$\Rightarrow E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$\Rightarrow 0,06 \log K^0 = E_2^0 - E_1^0$$

$$\Rightarrow K^0 = 10^{\frac{E_2^0 - E_1^0}{0,06}} = 10^{9,33} \text{ total}$$

$$Rq: E_2^0 - E_1^0 > 0,25 \text{ V} \Rightarrow \text{Total.}$$



EI $C_2 V_2$ $C_1 V_1$ 0 0 en qte de matière
(tjs pour un titrage)

E_{eq} $C_2 V_2 - \xi$ $C_1 V_1 - \xi$ ξ ξ

equilibre 0 0 ξ_{eq} ξ_{eq} $\xi_{eq} = C_2 V_2 eq = C_1 V_1$

$V_2 < V_{2eq}$ $C_1 V_1 - C_2 V_2$ $C_2 V_2$ $C_2 V_2$

$V_2 > V_{2eq}$ $C_2 V_2 - C_1 V_1$ 0 $C_1 V_1$ $C_1 V_1$

A l'équilibre: $m(\text{Ce}^{4+})_{\text{resc}} = m(\text{Fe}^{2+})_{\text{initial}}$

$$C_2 V_2 eq = C_1 V_1 \Rightarrow V_2 eq = \frac{C_1 V_1}{C_2}$$

$$C_1 = C_2 = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \quad V_1 = 20 \text{ ml} \Rightarrow V_2 eq = 20 \text{ ml}$$

$$\text{On pose } x = \frac{V_2}{V_2 eq}$$

$$3) E = f(V_2) \text{ ou } E = f(x) \quad \forall V_2 \quad E = E_1 = E_2$$

a) a $V_2 = 0$ ou $x = 0$ E n'est pas définie / on met une valeur non pris en compte)

b) $0 < V_2 < V_2 eq$ \Rightarrow les Ce^{4+} sont consommés.

$$E = E_1 = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = E_1^0 + 0,06 \log \left(\frac{C_2 V_2}{C_1 V_1 - C_2 V_2} \cdot \frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$= E_1^0 + 0,06 \log \left(\frac{C_2 V_2}{C_2 V_2 eq - C_2 V_2} \right)$$

$$E = E_1^0 + 0,06 \log \left(\frac{V_2}{V_{2eq} - V_2} \right)$$

$$= E_1^0 + 0,06 \log \left(\frac{x}{1-x} \right)$$

A la demi equivalence $V_2 = \frac{V_{2eq}}{2}$ ou $x = \frac{1}{2}$

$$\Rightarrow E = E_1^0$$

$V_2 > V_{2eq}$ ou $x > \frac{1}{2}$

$$E = E_2 = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$