

Réactions d'oxydoréduction

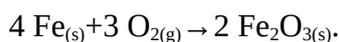
Oxydo-réduction	
Oxydants et réducteurs	Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
nombre d'oxydation	Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrodes. Déterminer la capacité d'une pile.
potentiel d'électrode,	
formule de Nernst	
diagrammes de prédominance ou d'existence.	Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
Réactions d'oxydo-réduction	Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction.
aspect thermodynamique	Pratiquer une démarche expérimentale mettant en jeu des réactions d'oxydo-réduction.
dismutation et média-mutation.	

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction qui implique un **échange d'électrons** entre des réactifs. De nombreuses transformations chimiques impliquent le transfert d'un ou de plusieurs électrons d'un atome à un autre. Ces réactions, qu'elles soient synthèse, décomposition, combustion ou photosynthèse, impliquent toutes deux réactions simultanées: **l'oxydation et la réduction**. Étant donné qu'une réaction d'oxydoréduction implique les deux réactions à la fois, on parlera de **demi-réaction d'oxydation et de demi-réaction de réduction**. Il est à noter que, malgré ce que son nom peut faire croire, la présence d'oxygène n'est pas une condition nécessaire à l'oxydation.

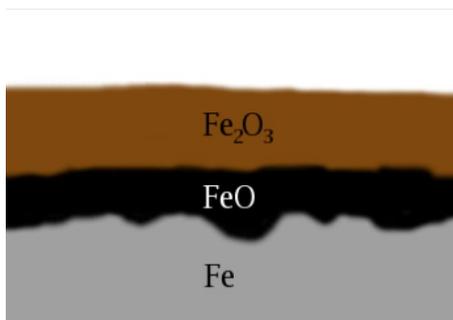
Le fonctionnement d'une pile électrochimique implique une réaction d'oxydoréduction.

Un nombre considérable de développements technologiques (générateurs électrochimiques, lutte contre la corrosion, traitement des eaux, méthodes d'analyse ...) reposent sur des phénomènes d'oxydoréduction en solution aqueuse.

La formation de la rouille est un exemple d'oxydoréduction puisqu'elle entraîne un transfert d'électrons entre le fer et l'oxygène selon la réaction suivante:



L'image de droite représente la couche de rouille qui s'installe en surface du fer suite au contact avec l'oxygène atmosphérique.



I OXYDANTS ET REDUCTEURS

I-1) Définitions et demi-équation électronique

Définitions.

Un **réducteur** est une espèce atomique, moléculaire ou ionique, susceptible de céder un ou plusieurs électrons. Un **oxydant** est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons. A tout oxydant (noté Ox) correspond un réducteur noté (Red) pour lesquels on peut écrire la demi-équation électronique :



Le **gain d'électron par l'oxydant** est appelé **réduction**, c'est la réaction en sens direct, **l'oxydant est réduit**.

La **perte d'électron** par le réducteur est appelée **oxydation**, c'est la réaction dans le sens indirect, **le réducteur est oxydé**.

On forme ainsi un **couple rédox** noté : **Ox/Red**.

Remarque : les électrons n'existent pas en solution. Pour la demi-équation électronique rédox, on utilise le symbole = ou \rightarrow .

Voici quelques exemples de demi-réactions d'oxydation:



Ox Red



Ox Red

Équilibrer une demi-réaction électronique.

Pour ajuster une demi-équation électronique **en milieu acide**, on suit l'ordre suivant :

- équilibre des atomes (hors oxygène et hydrogène);
- équilibre de l'oxygène avec des molécules d'eau H_2O ;
- équilibre de l'hydrogène avec des ions H^+ ;*
- équilibre de la charge avec des électrons e^- .

* Pour ajuster une demi-équation électronique **en milieu basique**, il faut équilibrer cette fois ci avec des ions hydroxyde HO^- à la place des ions H^+ . Le plus simple est de suivre les étapes précédentes puis de neutraliser tous les ions H^+ en ajoutant autant d'ions HO^- . Il en résulte l'ajout de H_2O d'un côté ($HO^- + H^+ \rightarrow H_2O$) et d' HO^- de l'autre.

On veut écrire la demi-équation électronique du couple IO_3^-/I_2 en milieu acide.

Première étape - équilibre de l'iode :

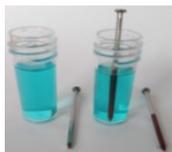
Deuxième étape - équilibre de l'oxygène :

Troisième étape - équilibre de l'hydrogène :

Dernière étape - équilibre de la charge:

Écrire les demi-équations électroniques des couples MnO_4^-/Mn^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ en milieu acide puis de MnO_4^-/MnO_2 en milieu basique.

I-2) Les réactions d'oxydoréduction



Clou en fer plongé dans une solution de sulfate de cuivre. On observe un dépôt de cuivre sur le clou et après un temps très long, la solution se décolore.

Dans l'expérience, on a mis en évidence la réaction $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$.

Il y a eu transfert d'électrons entre le fer et le cuivre. Le cuivre Cu^{2+} est ici réduit. L'électron n'existe pas seul en solution, il est donc échangé entre deux couples rédox.

Une **réaction d'oxydoréduction** (ou rédox) correspond à la réaction entre un oxydant et un réducteur. Au cours de cette réaction, il y a **échange d'électrons** entre les deux couples, bien que **ceux-ci n'apparaissent pas dans l'équation bilan**.

Parmi les réactifs, on dit que l'oxydant est réduit par le réducteur, ou de façon similaire, le réducteur est oxydé par l'oxydant.

I-3) Le nombre d'oxydation

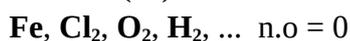
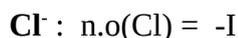
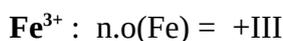
Le nombre d'oxydation (NO) est une grandeur algébrique qui détermine une charge arbitraire d'un élément chimique au sein d'un composé chimique. Il **caractérise le degré d'oxydation de l'élément**, et est noté en chiffre romain. Dans un couple rédox, l'oxydant possède le NO le plus élevé.

Le nombre d'oxydation, aussi nommé degré d'oxydation, correspond à la charge relative d'un atome. Sa variation indique le nombre d'électrons gagnés ou perdus lors de la réaction d'oxydoréduction.

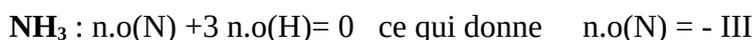
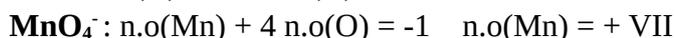
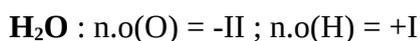
Le nombre d'oxydation est souvent un nombre entier.

Certaines règles (à connaître) permettent d'établir le nombre d'oxydation d'un atome:

- Le nombre d'oxydation d'un élément simple est de 0.
- Le nombre d'oxydation d'un ion monoatomique correspond à la charge de l'ion.
- Le nombre d'oxydation de l'oxygène est de -2 sauf dans le cas d'un peroxyde où il est égal à -1 (ex: H_2O_2).
- Le nombre d'oxydation de l'hydrogène est généralement de +1, sauf dans les cas où l'hydrogène est lié uniquement à un métal (il est alors de -1 ; ex : LiH , NaH ..).
- La somme des nombres d'oxydation d'une molécule est égale à zéro.
- La somme des nombres d'oxydation d'un ion polyatomique est égale à la charge de cet ion.

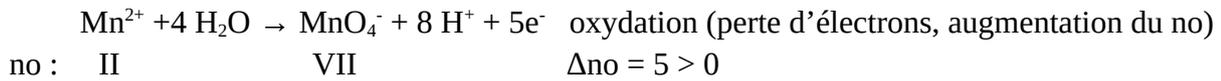
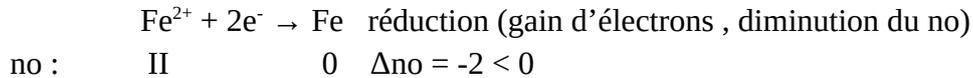


A savoir par coeur : n.o(O) = -II n.o(H) = +I



Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation augmente. Lorsqu'un élément est réduit, son nombre d'oxydation diminue.

Pour chaque élément, la valeur absolue de la variation globale du nombre d'oxydation est égale au nombre d'électrons transférés.

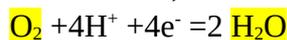


I-4) Couples de l'eau

Dans la molécule d'eau :

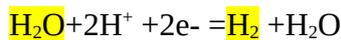
- Le nombre d'oxydation de O est $\text{n.o}(\text{O}) = -\text{II}$.
- Le nombre d'oxydation de H est $\text{n.o}(\text{H}) = \text{I}$.

L'eau peut être oxydée en O_2 : (ou O_2 réduit en H_2O)



Ici, H_2O est un réducteur. Couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

L'eau peut être réduite en H_2 :



Ici H^+ est l'oxydant. Couple H^+/H_2

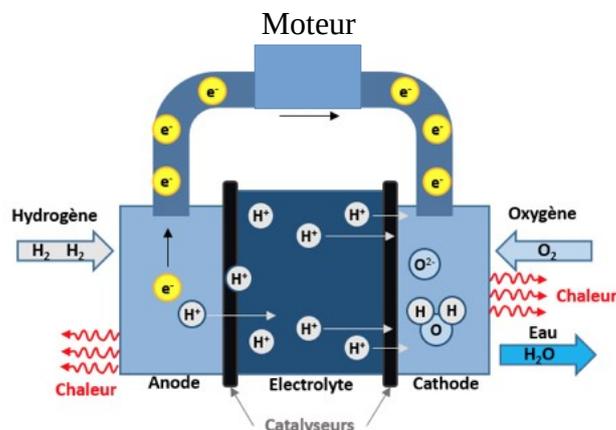
On retrouve donc 2 couples redox pour l'eau.

Remarque :

La pile à combustible qui alimente aujourd'hui le moteur de certains véhicules, fait intervenir les couples de l'eau :

Anode : Oxydation du dihydrogène : $\text{H}_{2(\text{g})} = 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2e^-$

Cathode : Réduction du dioxygène : $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$



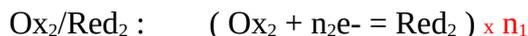
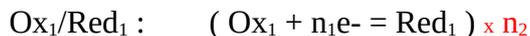
Intérêt : seul déchet produit : l'eau.

Il faut recharger en H_2 .

I-5). Ajustement d'une réaction d'oxydoréduction.

Pour obtenir l'équation de réaction à partir des demi-équations des couples Redox, il suffit de se ramener au même nombre d'électrons échangés puis de les ajouter.

Si on a les couples :

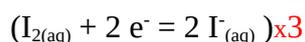
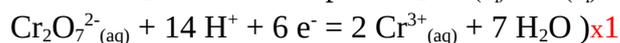


Le bilan de la réaction est alors : $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 = n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$.

On échange ($n_1.n_2$ électrons)

Pour obtenir l'équation de la réaction, il faut écrire les deux demi-équations rédox associées aux couples considérés, puis effectuer une **combinaison linéaire de ces équations** afin de faire disparaître les électrons : ils ne doivent pas apparaître dans l'équation finale.

Réaction entre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et I^- . Couples $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$



Bilan : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+ + 6 \text{I}^-(\text{aq}) = 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{I}_2(\text{aq})$ (6 électrons échangés)

I-6). Médiamutation et dismutation

Une réaction de dismutation est une réaction au cours de laquelle l'espèce chimique joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur en donnant une forme plus oxydée et une forme plus réduite. La réaction inverse est appelée médiamutation.

Dismutation pour l'élément iode:



où le n.o. de l'iode passe de 0 à -I et à +V.

Médiamutation de l'élément chlore:



où le n.o. du chlore passe de -I et +I à 0.

II PILES ELECTROCHIMIQUES

II .1) Générateur -Exemple de la Pile Daniell

Au cours d'une réaction rédox, il y a échange d'électrons entre deux couples. Cet échange peut se faire soit directement entre les deux couples mis en contact, soit en assurant le transfert d'électrons à l'aide d'un pont de jonction entre les deux couples séparés : on réalise une pile.

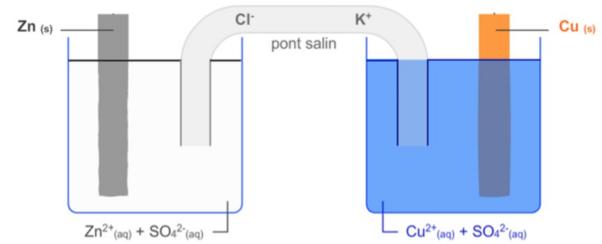
Réaliser une pile consiste donc , à mettre en contact indirect deux couples Redox différents (4 espèces).

Une **demi-pile** est l'ensemble constitué par les deux espèces Ox et Red d'un couple redox et un électrolyte en contact avec un conducteur, appelé **électrode**.

Une pile est donc l'association de deux demi-piles.

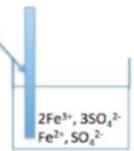
Remarque :

Ici, les électrodes sont simplement les lames de zinc ou de cuivre.



Si le couple Redox n'est pas constitué d'une espèce conductrice, on peut utiliser comme électrode un métal inerte : Le platine.

Exemple: couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$



Les deux solutions ne devant pas être mélangées, on les réunit par un pont salin (constitué d'une solution ionique gélifiée, ici $\text{K}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$).

Le pont salin a trois rôles :

- Fermer le circuit
- Apporter les porteurs de charge (ions)
- Maintenir la neutralité des solutions.

II .2) Fonctionnement de la pile

<https://youtu.be/GT4yJj9OKE>

Fermons le circuit par un voltmètre.

On mesure une différence de potentiel : $V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}} > 0$

La tension à vide mesurée aux bornes d'une pile est sa force électromotrice.

Interprétation :

Ici, la borne positive de la pile est l'électrode de cuivre, la borne négative étant l'électrode de Zinc. Les électrons se déplaçant dans le sens « du - vers le + » (sens inverse du courant) on en déduit les réactions aux électrodes suivantes :

Borne - : $\text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$ (Oxydation) **à l' ANODE**

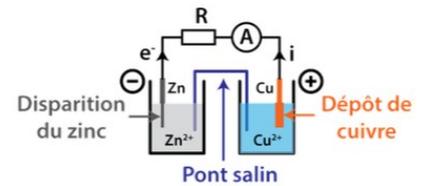
Borne + : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$ (Réduction) **à la CATHODE**

L'électrode siège de la réduction est appelée cathode. C'est le pôle (+) de la pile, de potentiel le plus élevé. L'électrode siège de l'oxydation est appelée anode. C'est le pôle (-) de la pile, de potentiel le plus faible.

Moyen mnémotechnique : l'anode est l'électrode siège d'une oxydation, la cathode est l'électrode siège d'une réduction.

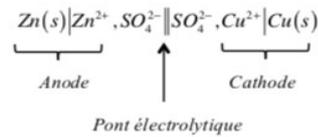
Ceci est confirmé par les observations, lorsque l'on laisse débiter la pile :

- La plaque de zinc diminue.
- Dépôt de cuivre sur la plaque de cuivre.



Le bilan de la pile peut se mettre sous la forme : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$

Représentation :



Force électromotrice d'une pile: $e_{\text{fém}} = E_+ - E_-$

Capacité d'une pile.

La capacité d'une pile est quantité d'électricité Q (charge électrique) qui a parcouru le circuit pendant Δt :

$$Q = i \cdot \Delta t = n \xi_f F$$

où :

- Q est la charge (en coulomb)
- n est le nombre d'électrons échangés
- ξ_f est l'avancement final de la réaction.
- F est la constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = N_A \cdot e$



On appelle capacité d'une pile la quantité maximale de charge électrique qu'elle peut fournir au cours de sa décharge. Dans le système international, elle s'exprime en coulomb, mais on utilise souvent l'ampère-heure ($1 \text{ A} \cdot \text{h} = 3600 \text{ C}$).

Applications:

1- On suppose qu'une pile cuivre-argent débite un courant continu d'intensité $I = 100 \text{ mA}$ pendant une durée $\Delta t = 10 \text{ min } 30 \text{ s}$.

L'équation bilan de la réaction observée est: $\text{Cu}_{(\text{s})} + 2 \text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} = 2 \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$

Déterminer la quantité d'électricité débitée par la pile en 10 min 30 s. En déduire l'avancement de la réaction.

$$Q = I \Delta t = 0,1 \times (10 \times 60 + 30) = 63 \text{ C} ; Q = n_{(e^-)} \xi_f F \text{ et } n_{(e^-)} = 2 \quad \text{d'où } Q = 2 \xi_f F$$



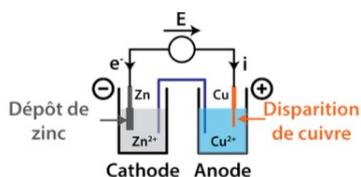
$$\text{E.F.} \quad n^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}} \quad \xi_f \quad \xi_f \quad 2 \xi_f$$

$$\xi_f = Q/2F = I \Delta t / (2F) \rightarrow \xi_f = 0,100 \times 630 / (2 \times 96500) = 0,326 \text{ mmol.}$$

2- Considérons la réaction de la pile Daniell, supposons que l'ion cuivre (II) est limitant, et que l'on a introduit $n_0(\text{Cu}^{2+}) = 0,1 \text{ mol}$. Déterminer la capacité de la pile. Comme un atome de cuivre permet l'échange de **deux** électrons. La capacité vaut $Q = 2[n_0(\text{Cu}^{2+})N_A]e = 2n_0(\text{Cu}^{2+})F = 2 \times 0,1 \times 96500 = 1,93 \times 10^4 \text{ C} = 5,36 \text{ A} \cdot \text{h} = 5360 \text{ mA} \cdot \text{h}$.

II .2) Récepteur : électrolyse

On peut effectuer la transformation inverse lorsqu'on impose une tension à l'aide d'un générateur : on effectue alors une électrolyse. Expérimentalement on observe qu'il existe un seuil de tension en-dessous duquel aucune réaction ne se produit.



Pour une électrolyse, **la cathode est la borne négative, et l'anode la borne positive.** Les résultats sont inversés par rapport à la pile, car on effectue les réactions inverses.

Le bilan de l'électrolyse peut se mettre sous la forme : $\text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)}$

Applications usuelles :

- Recharge de batteries ou piles rechargeables
- Extraction d'ions présents en solution, issus de minerais (production de Zinc, Aluminium,..)
- Chromage de pièces : une des électrodes est une pièce que l'on souhaite recouvrir d'un métal, comme du chrome ou du zinc (protection contre la corrosion du fer)

Comment prévoir si, pour une cellule donnée, la réaction sera spontanée ou non? On va pouvoir grâce à deux informations essentielles : les potentiels standards et les concentrations mises en jeu.

II .3) Potentiel d'électrode

Objectif : Une pile est constituée de deux demi-piles : (-) demi-pile 1 || demi-pile 2 (+).

Si on peut attribuer un potentiel (en Volt) à chaque demi-pile connaissant sa composition, on pourra prévoir la fem de n'importe quelle pile.

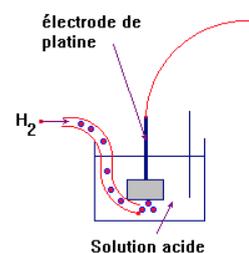
Problème : On ne mesure pas des potentiels, mais seulement des différences de potentiel.

Solution : Choisir un potentiel de référence, par rapport auquel on définira tous les autres.

La f.e.m d'une pile permet de mesurer la différence de potentiel entre deux électrodes métalliques. Il faut fixer une référence.

a. L'électrode standard à l'hydrogène E.S.H

Le potentiel 0 dans l'échelle des potentiels électrochimique est fixé par l'ESH. Une électrode de platine platiné plonge dans une solution acide de pH=0 ($a(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$). Du H_2 gazeux, sous pression de 1bar, est envoyé au contact de l'électrode de platine.



L'état standard (noté $^\circ$) d'une espèce chimique dans un état physique donné et à une température T donnée est défini conventionnellement par:

- La pression est la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.
- L'état standard dépend de la phase dans laquelle se trouve le constituant :
 - S'il s'agit d'un gaz, l'état standard est : ce constituant, gazeux, se comportant comme un gaz parfait pur, sous la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et à la température T.
 - S'il s'agit d'un solide ou d'un liquide, l'état standard est : ce constituant **solide ou liquide, pur**, sous la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et à la température T.
 - S'il s'agit d'un soluté, l'état standard est : ce soluté, à la concentration $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, sous la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et à la température T, le soluté se comportant comme s'il était infiniment dilué (pas d'interactions entre les solutés).

Conséquence : l'activité d'un constituant dans son état standard vaut 1.

Toute grandeur X mesurée dans l'état standard est appelée «grandeur X standard» et est notée « X° ». Elle ne dépend que de T.

b. Potentiel d'électrode

Le potentiel d'électrode d'un couple redox est égal à le f.e.m d'une pile dans laquelle l'électrode de gauche est l'ESH et l'électrode de droite est la 1/2 pile constituée par le couple redox dont on cherche le potentiel.

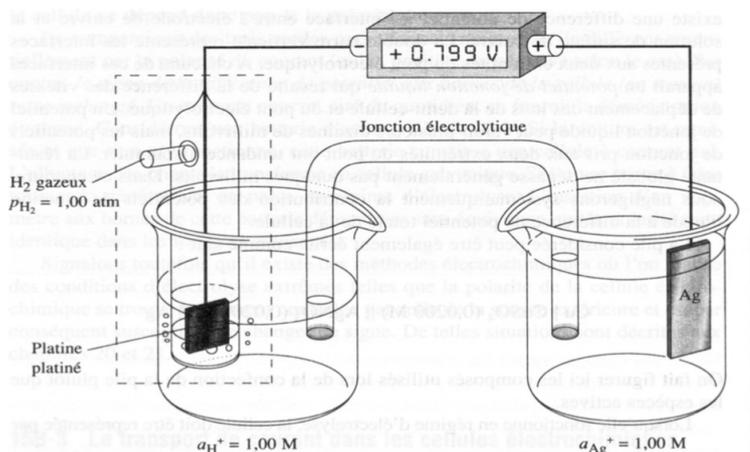
Si les constituants de la 1/2 pile de droite sont dans leur état standard (Toutes les activités valent 1), on obtient alors, pour T donné, le potentiel standard $E^\circ(\text{Ox/Red})$.

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0,00\text{V}.$$

Si $E^\circ > 0$: électrode Droite + Electrode Gauche -

Si $E^\circ < 0$: électrode Droite - Electrode Gauche +

Mesure du potentiel du couple Ag^+/Ag .



On utilisera plutôt que l'E.N.H, d'autres 1/2-piles (plus simples d'emploi) dont le potentiel est connu et ne dépend que de la température. Ces 1/2-piles sont appelées **électrodes de référence**.

Exemple de l'électrode au calomel saturé .

On réalise alors la pile suivante :

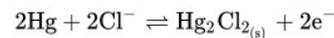
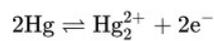
Electrode de référence || 1/2 pile dont on cherche le potentiel d'électrode.

On a alors : ddp mesurée = E (1/2 pile) – E inconnu

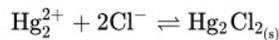
L'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (KCl) est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$ lui-même en équilibre avec une solution de KCl saturée^[1]. On peut en déterminer le potentiel grâce à un fil de platine plongeant dans le mercure.

Elle est symbolisée par $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} | \text{Cl}^-$ (solution KCl saturée).

Elle fait intervenir les réactions suivantes^[2] :



soit :



Elle fait donc intervenir le couple rédox $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} / \text{Hg}, \text{Cl}^-$.

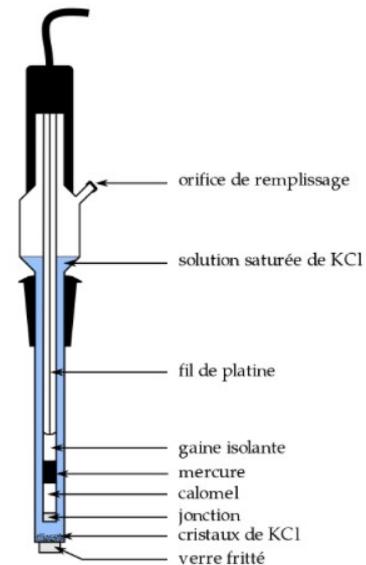
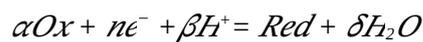


Schéma d'une électrode au calomel saturée.

<https://youtu.be/ghr6JhvRLrw>

II. 4) Formule de Nernst



$$E = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a^\alpha(\text{Ox}) a^\beta(\text{H}^+)}{a^\gamma(\text{Red}) a^\delta(\text{H}_2\text{O})} \right)$$

R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹ : constante des Gaz Parfaits

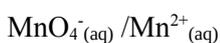
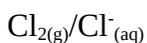
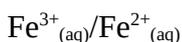
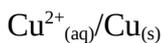
T : température en Kelvin

n : nombre d'électrons échangés

F : Faraday 96500 C.mol⁻¹

a = activité (rappel si H₂O solvant a(H₂O)=1)

Exemples



III. PREVISION DES REACTION Red/Ox

III.1) Diagramme de prédominance en potentiel

Considérons une demi-équation du type : $Ox + n e^- = Red$

La formule de Nernst nous donne alors : $E = E^\circ(Ox / Red) + 0,06/n \cdot \log (a(Ox)/a(Red))$

Ainsi, si $E > E^\circ$, alors $a(Ox)/a(Red) > 1$. L'oxydant prédomine devant le réducteur.

Inversement, si $E < E^\circ$, alors le réducteur prédomine devant l'oxydant.

Pour les espèces en solution, on peut ainsi représenter un diagramme de prédominance en potentiel :



Remarque : Si l'une des espèces est solide, on ne parle plus de diagramme de prédominance mais de diagramme d'existence. En effet, le solide « disparaîtra complètement » au profit de l'espèce en solution.

III.2) Aspect qualitatif de l'évolution

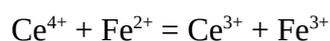
Considérons deux espèces Redox (un Oxydant et un réducteur) issus de deux couples différents.

Par exemple : Fe^{2+} (couple Fe^{3+}/Fe^{2+}) et Ce^{4+} (Couple Ce^{4+}/Ce^{3+})

Les diagrammes de prédominance de ces deux couples sont représentés ci-dessous :

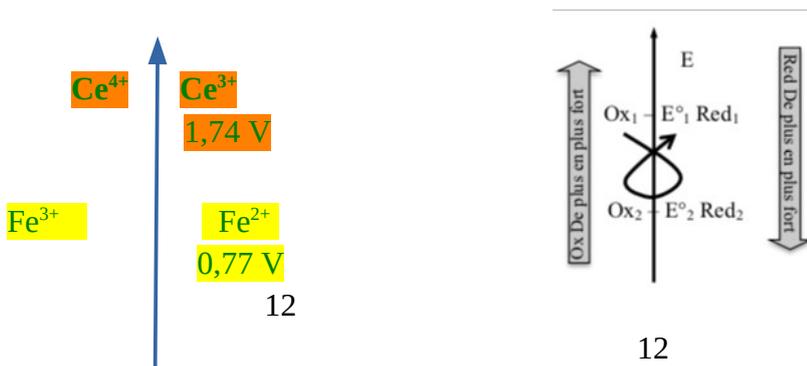


Si l'on introduit Ce^{4+} et Fe^{2+} dans la même solution, il n'existe pas de potentiel pour lequel les deux espèces puissent être en équilibre. Il y a donc réaction chimique :



Pour prédire ce phénomène, on peut aussi classer les couples Redox sur un axe gradué en potentiel E.

Le sens spontané d'évolution est donné par la règle du « gamma ». C'est la réaction de l'oxydant le plus fort avec le réducteur le plus fort.



Exemple :

Placer sur un axe les couples redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et Fe^{2+}/Fe .

Ecrire la réaction de $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ avec $\text{Fe}_{(\text{s})}$. Commenter.

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,44 \text{ V}$

III.3. Aspect quantitatif. Constante de réaction.

On fait réagir les ions Ce^{4+} sur les ions Fe^{2+} .

1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Donner l'expression de sa constante d'équilibre K

2) Ecrire la condition d'équilibre.

3) En regroupant les termes logarithmiques, exprimer $\log(K)$ en fonction des potentiels standards.

Calculer K . En déduire que le dosage des ions fer (II) par un sel cerrique est quantitatif.

4) Préciser un montage permettant la mesure du potentiel de la solution au cours du titrage.

Données : Pour le couple :

$$(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) : E_{1^\circ}^0 = 1,70 \text{ V}$$

$$(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) : E_{2^\circ}^0 = 0,77 \text{ V}$$

1) $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ $K = ([\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]) / ([\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}])$

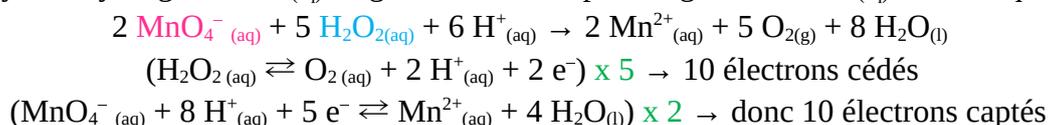
2) La condition d'équilibre = les deux potentiels sont égaux.

Ainsi la constante d'équilibre de la réaction entre l'oxydant du couple 1 et le réducteur du couple 2 s'exprime sous la forme

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

Application :

Le peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ réagit avec les ions permanganate $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$ selon l'équation :



À 25°C, $E^{\circ}(\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} / \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}) = 1,51 \text{ V} = E^{\circ}_1$ et $E^{\circ}(\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}) = 0,69 \text{ V} = E^{\circ}_2$

La constante d'équilibre s'écrit donc : $K^{\circ}(T) = 10^{\frac{10(1,51 - 0,69)}{0,06}} = 10^{136}$

Plus l'écart entre les deux potentiels standards est élevé, puis la constante d'équilibre est grande. Si $E^{\circ}_{\text{Ox1/Red1}} - E^{\circ}_{\text{Ox2/Red2}} > 0,25\text{V}$, alors $K > 10^4$ et la réaction peut être considérée comme totale.

Enfin, ne pas oublier qu'il y a des **aspects cinétiques** : certaines réactions sont favorisées thermodynamiquement (K grand) mais ne se produisent pas ou alors très lentement

PLAN

I OXYDANTS ET REDUCTEURS

- I-1) Définitions et demi-équation électronique
- I-2) Les réactions d'oxydoréduction
- I-3) Le nombre d'oxydation
- I-4) Couples de l'eau
- I-5) Ajustement d'une réaction d'oxydoréduction.
- I-6) Métiatation et dismutation

II PILES ELECTROCHIMIQUES

- II .1) Générateur -Exemple de la Pile Daniell
- II .2) Fonctionnement de la pile
- II .3) Potentiel d'électrode
- II. 4) Formule de Nernst

III. PREVISION DES REACTION Red/Ox

- III.1) Diagramme de prédominance en potentiel
- III.2) Aspect qualitatif de l'évolution
- III.3. Aspect quantitatif. Constante de réaction.

