

LC 22 – Réaction d'oxydo réduction

Prérequis : - Activité, état standard.

I-Equilibre d'oxydoréduction.

1) Couple Oxydant/Réducteur.

Oxydant : espèce capable de capter un ou plusieurs électrons.

Réducteur : espèce capable de céder un ou plusieurs électrons.

Pour le couple Ox/Red : $\alpha Ox + ne^- = \beta Red$

Si la réaction a lieu vers la droite \rightarrow , c'est une réduction (gain d' e^-)

Si la réaction a lieu vers la gauche \leftarrow , c'est une oxydation (perte d' e^-)

2) Ajuster une demi-équation rédox.

On peut faire via les nombres d'oxydations. Mais c'est un peu compliqué pour finalement un apport nul. On présente donc la méthode que tout le monde fait :

Exemple de CrO_7^{2-}/Cr^{3+} :

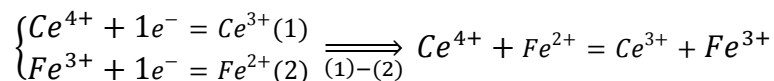
i) $CrO_7^{2-} + \dots = 2Cr^{3+} + \dots$ (Ajuster les éléments autres que O et H)

ii) $CrO_7^{2-} + \dots = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ (Ajuster l'O via H_2O)

iii) $CrO_7^{2-} + 14H^+ + \dots = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ (Ajuster l'H avec des H^+)

iv) $CrO_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ (Ajuster la charge avec des e^-)

3) Réaction d'oxydoréduction par transfert d' e^- .



Voir [transparent 1](#) pour l'expérience associée.

II-Potentiel et formule de Nerst.

1) Potentiel d'oxydoréduction d'1 couple rédox.

C'est la tension mesurée entre 1 électrode plongée dans 1 solution contenant le couple rédox considéré et une électrode plongée dans une solution de référence (voir après).

(Ça serait pas mal de faire un schéma ici...)

2) Potentiel standard.

C'est le potentiel d'oxydoréduction avec l'activité des constituants égale à 1 ($C_i = C^0 = 1 \text{ mol. L}^{-1}$ et $P_i = P^0 = 1 \text{ bar}$, pour toute espèce i intervenant dans l'équilibre rédox)

Notation : $E^0(Ox/red)$.

3) Electrode de référence et électrode secondaire.

ESH (électrode standard à hydrogène) : Electrode théorique, irréalisable voir [transparent 1](#).

ECS (électrode à calomel saturé) : Potentiel constant : $E = E^0 = 0,248 \text{ V}$, il faudra en tenir compte lors des mesures (pas plus de détails ici \rightarrow voir LC 24 de 2013 pour des détails théoriques)

4) Formule de Nerst.

Pour l'équilibre $\alpha Ox + ne^- = \beta Red$ on montre (via la thermochimie, et la condition de minimalisation sur G) que :

$$E(Ox/Red) = E^0(Ox/Red) + \frac{RT \ln(10)}{F} \frac{1}{n} \log\left(\frac{a(Ox)^\alpha}{a(red)^\beta}\right)$$

Remarque :

- Si il y a dans à équilibré avec des H^+ la demi équation, il faut rajouter leur activité dans la formule de Nerst.

- Ne pas équilibrer avec des HO^- car les E^0 sont tabulés à pH=0.

- $-\frac{RT}{F} \ln(10) \cong 0,06$ à $25^\circ C$ c'est souvent cette valeur qu'on utilise en pratique (car nos réactions ont lieu à température ambiante).

III-Piles électrochimiques : pile de Daniel.

Couples en jeu : $Zn^{2+}/Zn(s)$ et $Cu^{2+}/Cu(s)$

Demi-réactions : $Zn^{2+} + 2e = Zn$ et $Cu^{2+} + 2e = Cu$

Equation pile : $Cu^{2+} + Zn(s) = Cu(s) + Zn^{2+}$ (on connaît le sens soit (i) en regardant quelle électrode est consommée et sur quelle électrode se forme le dépôt, soit (ii) en comparant les deux E^0 soit (iii) en mettant un sens au hasard, en écrivant la formule de Nerst de la pile, si c'est positif on avait raison, si c'est négatif on avait tort)

Formule de Nerst :

$$e = E(Cu^{2+}/Cu(s)) - E(Zn^{2+}/Zn(s)) = E^0(Cu^{2+}/Cu(s)) - E^0(Zn^{2+}/Zn(s)) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

On appelle anode l'électrode où a lieu l'oxydation.

On appelle cathode l'électrode où a lieu la réduction.

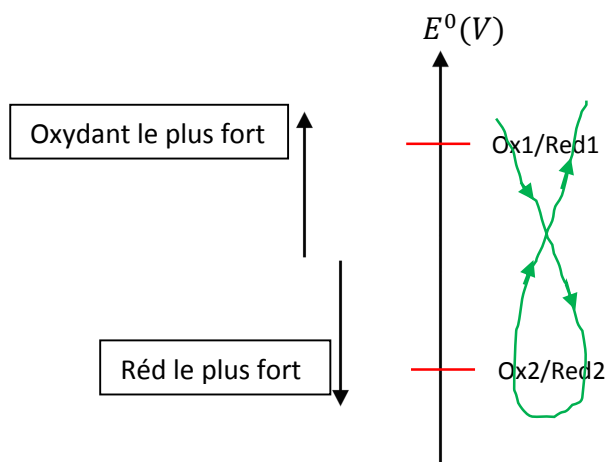
Sinon, tout est sur le [transparent 2](#).

On a envisagé de vérifier la formule de Nerst en mesurant diverses fem pour différentes concentrations en Zn^{2+} , le reste étant fixé mais avec notre modèle de pile (bi-cylindrique : voir [transparent 2](#)) c'était trop laborieux. On ne fait donc qu'une seule mesure.

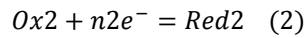
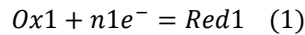
IV-Prévoir une réaction d'oxydoréduction.

1) Echelle de potentiel standard.

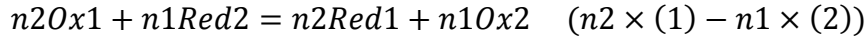
Règle du « gamma » : La réaction spontanée est celle de l'oxydant le plus fort sur le réducteur le plus fort :



2) Constante d'équilibre et implications.



En écrivant l'égalité des potentiels de Nerst à l'équilibre ($e(\text{pile})=0$ à l'équilibre) on obtient la constante d'équilibre de la réaction



$$e = 0 = E^0(Ox1/red1) - E^0(Ox2/red2) + \frac{0,06}{n1n2} \log\left(\frac{[Ox1]^{n2}[Red2]^{n1}}{[Red1]^{n2}[Ox2]^{n1}}\right)$$

$$D'où, K^0 = 10^{\frac{n1n2}{0,06}(E_1^0 - E_2^0)}$$

Remarque :

- On retrouve la règle du gamma.
- En pratique, si $E_1^0 - E_2^0 \geq 0,25V$ la réaction est totale ($K^0 \geq 10^4$ car $n1$ et $n2 \sim 1$)

V- Titrage par réaction d'oxydoréduction (ions Fe^{2+} par Ce^{4+}).

Voir **transparent 3**.

La réaction est adaptée pour un dosage car $K^0 \sim 10^{16}$

Tableau d'avancement à l'équivalence:

	Ce^{4+}	Fe^{2+}	\longrightarrow	Ce^{3+}	Fe^{3+}
<u>EI</u>	$CV_{\text{éq}}$	C_0V_0		0	0
<u>EF</u>	0	0		C_0V_0	C_0V_0

A l'équivalence, $CV_{\text{éq}} = C_0V_0$, soit $C_0 = \frac{CV_{\text{éq}}}{V_0}$

On fait un suivi potentiométrique (voltmètre avec électrode à ECS)

Repérage de l'équivalence : Gros saut de potentiel du au changement de réactif limitant.

Un peu de théorie (pour la leçon, présenter seulement le résultat à la demi équivalence) :

soit V le volume de Ce^{4+} versé (lu à la burette), on note $x=V/V_{\text{éq}}$

➤ Avant l'équivalence ($x < 1$),

$$e = E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right) = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06 \log\left(\frac{x}{1-x}\right)$$

En particulier, à la demi équivalence ($x=0.5$), $e = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$

➤ Après l'équivalence ($x > 1$), on obtient similairement :

$$e = E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) + 0,06 \log(1-x)$$

En particulier, à la double équivalence ($x=2$), $e = E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+})$

➤ A l'équivalence ($V=V_{\text{éq}}$),

$$e = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

$$e = E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}\right)$$

Théoriquement si la réaction était totale, on aurait une singularité. Ici on a toujours un reste de Ce^{4+} et de Fe^{2+} ce qui fait qu'on a pas une singularité. En sommant les deux précédentes expressions, les concentrations se simplifient et on obtient : $2e = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+})$

$$\text{D'où, } e = \frac{E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+})}{2}$$

Mettre graph

Conclusion :

On a vu au cours de cette leçon que les réactions d'oxydoréduction permettent de réaliser des piles. Nous avons vu que le lien entre la force électro motrice d'une pile et ses composants se faisait via la formule de Nernst. Enfin, nous avons vu que les dosages par potentiométrie étaient réalisables lorsque l'on veut doser une espèce appartenant à un couple rédox.

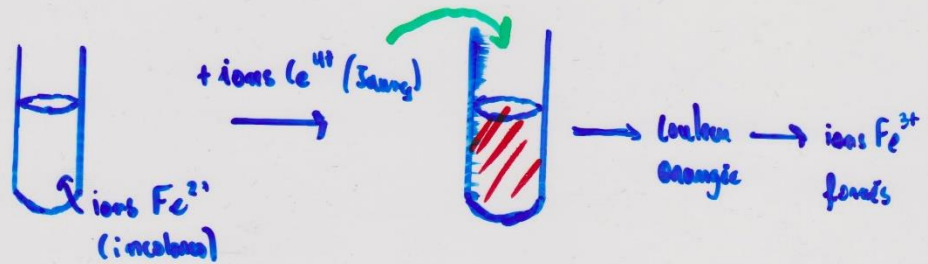
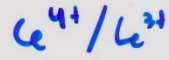
Question :

- Application industrielle des équations redox ?
- Electrode de référence, écrire l'équation du potentiel.
- Ecrire les équations pour l'électrode au calomel saturé.

Transparent 1

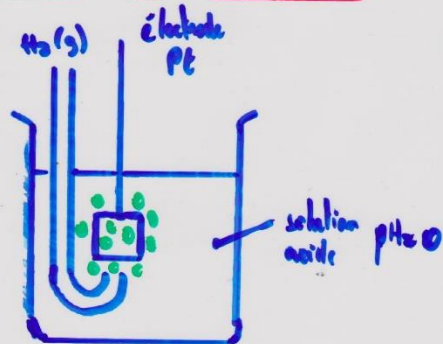
Expérience

2 couples rédox



→ réaction entre les 2 couples.

Electrode standard à Hydrogène (ESH)



Couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{g})$ (milieu acide)

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol/L}$$

$$a(\text{H}_2(\text{g})) = p(\text{H}_2(\text{g})) = 1 \text{ bar}$$

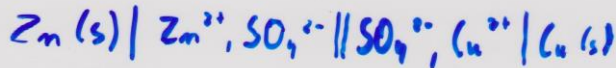
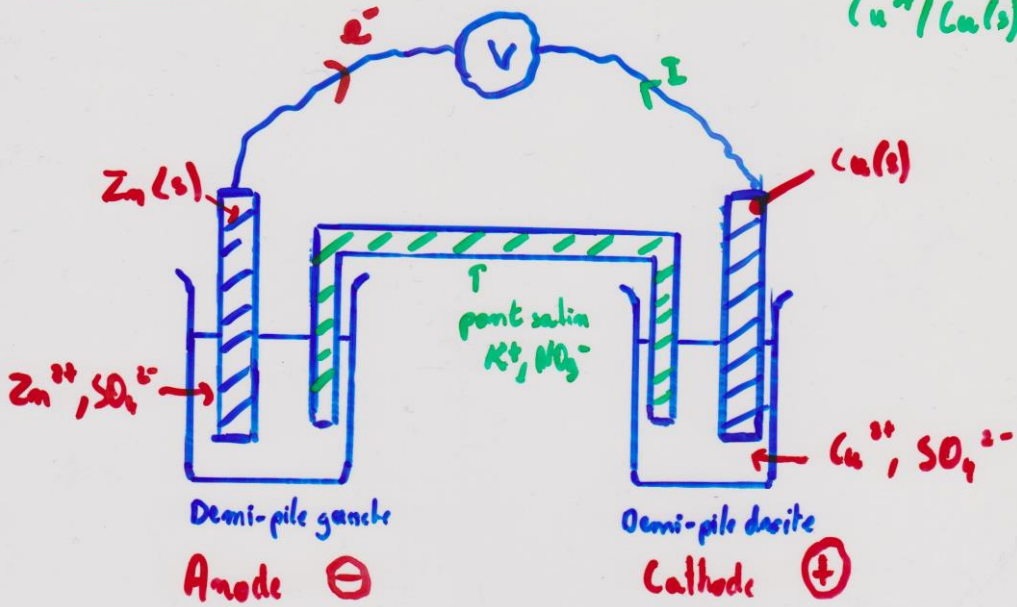
$$E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$$

par définition

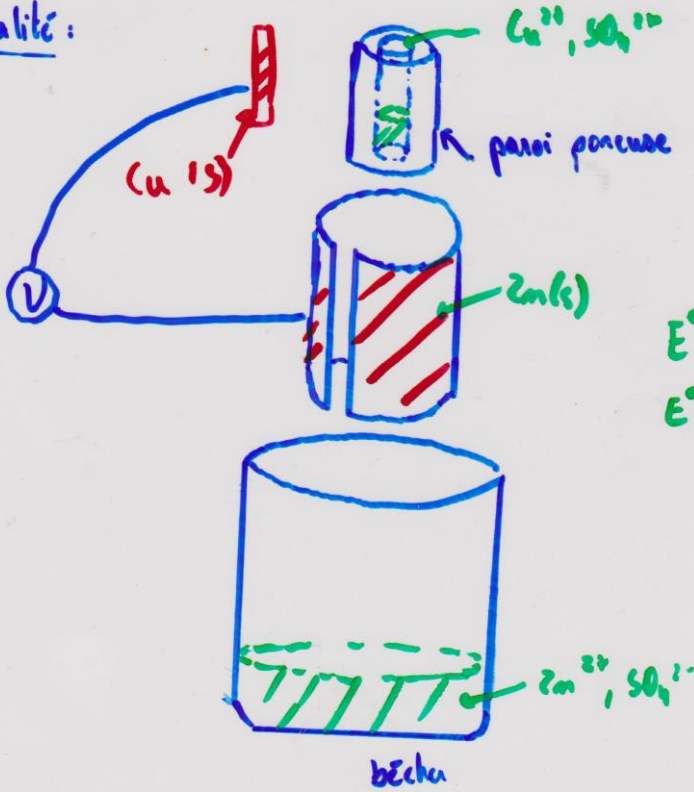
Transparent 2

pile DANIELL:

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



• En réalité:

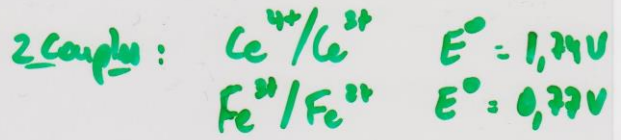
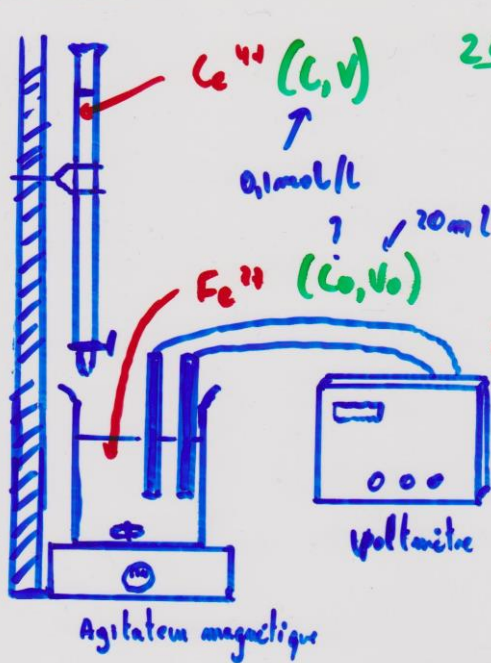


$$E^\circ (Cu^{2+}/Cu(s)) = 0,34V$$

$$E^\circ (Zn^{2+}/Zn(s)) = -0,76V$$

Transparent 3

Titrage des ions Fe^{2+} par Ce^{4+}



- électrode Pt
- électrode au mercure saturée

+ indicateur coloré : redox

onho phénanthroline

E° expérimental $\approx 1,04V$

