

LC 33 - Oxidation

Reduction

---

---

---

---

\* Niveau : NPS I / PTSI

\* Programme :

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>4.4.2. Réactions d'oxydo-réduction</b> Oxydants et réducteurs, réactions d'oxydo-réduction Nombre d'oxydation. Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom, nature et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du peroxyde d'hydrogène.	Relier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant. Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique. Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
Pile, tension à vide, potentiel d'électrode, formule de Nernst, électrodes de référence.	Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode.
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.
Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction. Dismutation et médiatisation.	Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.  <b>Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.</b>  <b>Réaliser une pile et étudier son fonctionnement.</b>
<b>Diagrammes potentiel-pH</b> Principe de construction, lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH.	Identifier les différents domaines d'un diagramme fourni associés à des espèces chimiques données. Déterminer la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH. Justifier la position d'une frontière verticale. Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.
Diagramme potentiel-pH de l'eau	Prévoir la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir une dismutation ou médiatisation en fonction du pH du milieu. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.  <b>Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.</b>

\* Références :

[1] FOSSET, "Chimie tout-en-un NPSI"  
[2] CACHAU, "Des expériences de la famille Pédex"

# Vision application aux Titrages.

## Plan:

### I) Formule de Nernst.

1) Énoncé.

2) Vérification expérimentale.

### II) Prévisions thermodynamiques.

1) Sens d'évolution.

2) Constante d'équilibre.

### III) Application: Titrage

- Pré requis:
- Activités,  $Q_r$ ,  $K^\circ$
  - Titrage
  - Oxydants, réducteurs, couples.
  - NO, équilibrage d'une réaction RedOx.
  - Potentiel d'électrode, piles.

Accroche: On a vu que les réactions d'oxydo-réduction permettent la création de piles, ok c'est super. Aujourd'hui on va s'intéresser à une autre application des réactions RedOx. En effet, des espèces intervenant dans des couples RedOx peuvent intervenir  $\Rightarrow$  Est-ce qu'on peut pas utiliser les réactions d'oxydo-réduction pour faire des titrages?

Problématique: Les réactions RedOx peuvent-elles être de bonnes candidates pour des titrages?

## ±) Formule de Nernst.

### 1) Énoncé.

↳ Voir [1] p. 534.

Pour une demi-équation:  $\alpha \text{Ox} + n e^- = \beta \text{Red}$

$$\Rightarrow E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}(T) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) \quad (\text{en V})$$

Rq: à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\frac{RT}{F} \ln(\cdot) = 0,06 \log(\cdot)$ .

Exemples:  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + e^- = \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$

$$\Rightarrow E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}(T) + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

↳ Autres exemples sur slide:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \leftarrow \text{Ga?} \\ \text{Ag}^{+}(\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s}) \leftarrow \text{solide.} \end{array} \right.$

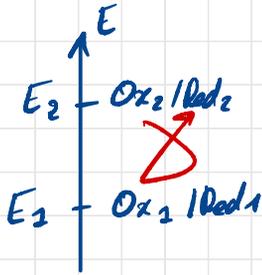
↳ Important: exemple sur slide avec des  $\text{H}^{+}$ .

### 2) Vérification expérimentale.

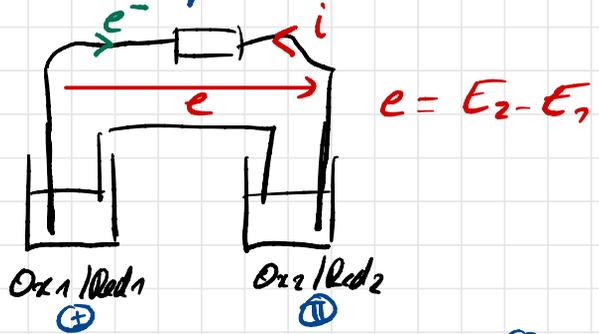
[2] p. 201  $\Rightarrow$  Vérification de la loi de Nernst pour le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

## II) Prévisions thermodynamiques.

### 1) Sans d'évolution.



On a  $E_2 > E_1$ . On forme une pile avec les deux couples.



Puisque  $e = E_2 - E_1 > 0$ , source d'élec  $\Rightarrow$  I va de  $\text{II}$  vers  $\text{I}$  à l'intérieur de la pile.



$\Rightarrow$  Réaction entre l'oxydant le plus fort (de plus haut  $E$ ) et le réducteur le plus fort (de plus bas  $E$ ).

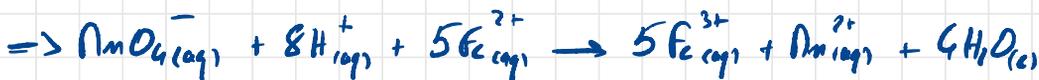
En fin de réaction  $I = 0$ ,  $e = 0 \Rightarrow E_2 = E_1$

## 2) Constante de réaction.

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

Exemple avec le couple dont on va se servir pour le titrage.

## III) Application: Dosage d'un composé de Fer d slides.



$$\Rightarrow K^{\circ}(T) = 10^{\frac{5}{0,06} (E_{MnO_4^{-}/Mn^{2+}}^{\circ} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ})}$$

d exercice p. 560 de [1].

$$E^{\circ}(MnO_4^{-}/Mn^{2+}) = 1,51 V$$

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

$$\left. \begin{array}{l} E^{\circ}(MnO_4^{-}/Mn^{2+}) = 1,51 V \\ E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 V \end{array} \right\} K^{\circ}(T) \approx 4,6 \times 10^{64}$$

• Leçon version pile

⇒ Reprendre la leçon niveau lycée et l'adopter.