

**POTENTIEL STANDARD  
D'UN COUPLE OXYDANT / RÉDUCTEUR**

Rebecca Guélin

**Objectifs** Étudier des réactions d'oxydo-réduction.  
Relier la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction aux potentiels standard des couples redox en jeu.  
Étudier le fonctionnement des piles.

**Term STL** Transformation chimique de la matière /  
(Spécialités PCM et SPCL) réactions d'oxydo-réduction

**Notions et contenus** Couple oxydant / réducteur (redox).  
Réaction d'oxydo-réduction.  
Pile, anode, cathode.

**Chimie et développement durable /  
composition des systèmes chimiques**

**Notions et contenus** Oxydo-réduction / Réaction d'oxydo-réduction.  
Potentiel, potentiel standard.  
Relation de Nernst, constante d'équilibre.

**Compétences mobilisées** Restitution des connaissances **REC**  
S'approprier **APP**  
Analyser **ANA**  
Réaliser **REA**  
Valider **VAL**  
Communiquer **COM**

**Réactions d'oxydo-réduction**

De nombreuses réactions d'oxydo-réduction se déroulent en conditions biologiques comme dans les aliments que l'on mange. Ces transformations chimiques peuvent également expliquer les variations de couleurs exceptionnelles que l'on peut observer dans certains paysages. Maîtriser ces réactions reste essentiel pour étudier le fonctionnement d'une pile et mieux optimiser le stockage de l'énergie sous forme chimique.



Site de Dallol, Éthiopie. Ces différentes couleurs sont dues à la présence de fer à différents degrés d'oxydation et de soufre. Ces fluides chauds (108 °C en surface) sont extrêmement acides (pH à environ 0) et hypersalés (30 à 40 % de sels).

© A.Savi

## POUR BIEN DÉMARRER!

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction au cours de laquelle deux espèces échangent un ou plusieurs électrons : le réducteur d'un couple oxydant/réducteur cède un ou plusieurs électrons à l'oxydant d'un autre couple oxydant/réducteur.

### Étude de la réaction d'oxydo-réduction de l'acide nitrique sur le cuivre :

■ Lorsque l'on dépose de l'acide nitrique sur du cuivre métallique Cu(s), le cuivre disparaît et la solution se colore en bleu. On montre également que l'acide nitrique se transforme en monoxyde d'azote NO, un gaz incolore.

- Au cours de cette transformation, la couleur bleue met en évidence la formation d'ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  :



Le cuivre a donc subi une oxydation (une perte d'électrons).

- Comment équilibrer la demi-équation électronique modélisant la réduction de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3(\text{aq})$  en  $\text{NO}(\text{g})$  ?

- ajuster les éléments autres que H et O avec des coefficients stœchiométriques :



- ajuster l'élément oxygène avec des molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  :



- ajuster l'élément hydrogène avec des ions hydrogène  $\text{H}^+$  :

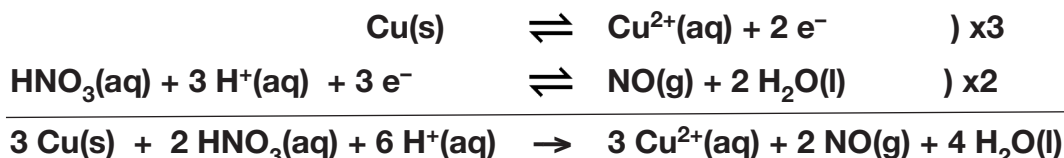


- ajuster les charges avec des électrons :



Cette demi-équation électronique met bien en évidence la réduction de  $\text{HNO}_3(\text{aq})$  (gain d'électrons).

- Pour établir l'équation de la réaction d'oxydo-réduction, les demi-équations sont combinées de sorte que le nombre d'électrons cédés et captés soit le même :



■ En réalité, on observe la formation de vapeurs rousses de  $\text{NO}_2(\text{g})$ , un gaz toxique issu de l'oxydation du monoxyde d'azote formé précédemment par le dioxygène de l'air.

1. APP Écrire les demi-équations électroniques :

- de l'oxydation de  $\text{NO}(\text{g})$  ;
- de la réduction de  $\text{O}_2(\text{g})$  en  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .

2. APP En déduire l'équation d'oxydo-réduction correspondante.

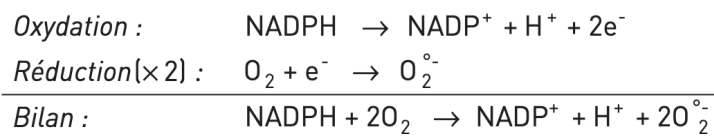


Formation de vapeurs rousses © Declan Fleming

## Partie A : Quelques réactions redox au quotidien

### Document 1 : Une centrale énergétique dans nos cellules

La NADPH-oxydase est une enzyme qui catalyse la réaction d'oxydation du NADPH en NADP<sup>+</sup>. NADP<sup>+</sup> transfère ensuite l'énergie acquise aux machines cellulaires de notre organisme. Au cours de cette transformation sont libérés deux électrons dont l'enzyme doit se débarrasser, ce qu'elle ne peut faire qu'en réduisant quelque chose. Or l'oxygène est une molécule facilement réductible et présente dans tous les organismes aérobiques. Ces deux électrons sont ainsi facilement piégés par deux molécules d'oxygène conduisant à la formation de deux ions superoxydes O<sub>2</sub><sup>•-</sup> :



D'après « Chimie analytique, art et patrimoine, vers une vision commune »

[www.mediachimie.org/sites/default/files/chimie\\_art\\_59.pdf](http://www.mediachimie.org/sites/default/files/chimie_art_59.pdf)



- 1** **APP** Identifier les couples oxydant/réducteur intervenant dans cette transformation.

.....

.....

- 2** **ANA** Montrer que la transformation de NADPH en NADP<sup>+</sup> est une oxydation.

.....

.....

- 3** **ANA/RAI** Expliquer pourquoi deux molécules de dioxygène sont nécessaires pour capter les deux électrons cédés par NADPH.

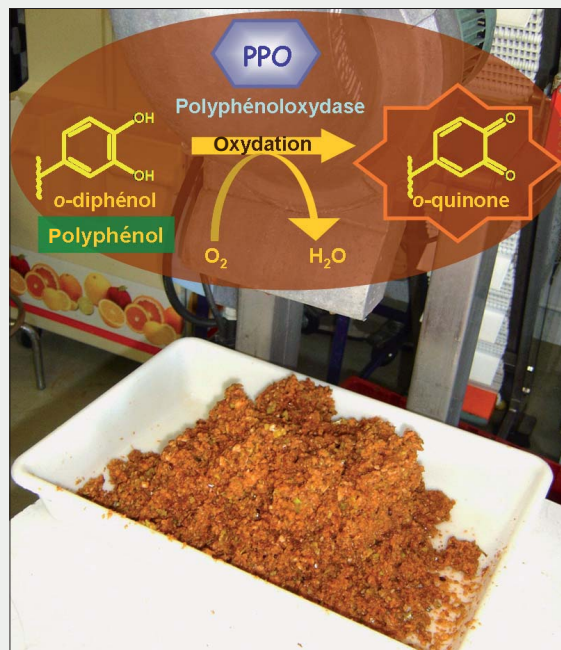
.....

.....

## Document 2 : Oxydation des pommes broyées

Le broyage des pommes en usine est une étape agressive qui contribue à une déstructuration de leurs cellules : polyphénols, polyphénoloxydase et oxygène ambiant vont entrer en contact, conduisant à l'apparition de la couleur brune. D'un point de vue chimique, les enzymes vont oxyder les groupements o-diphénols en o-quinones, tandis que l'oxygène va être transformé en eau. C'est la présence des quinones qui donne à ce stade la coloration brune.

Pommes broyées où l'enzyme polyphénoloxydase catalyse l'oxydation par l'oxygène des polyphénols en quinones, molécules de couleur brune.



D'après « Couleur et coloration des aliments, une simple affaire de chimie ? »

[https://www.mediachimie.org/sites/default/files/chimie\\_alimentation\\_69.pdf](https://www.mediachimie.org/sites/default/files/chimie_alimentation_69.pdf)



- 4** APP Identifier les couples oxydant/réducteur en jeu dans le broyage des pommes.

.....

.....

- 5** REC Écrire les demi-équations électroniques associées et identifier l'oxydation et la réduction.

.....

.....

.....

- 6** REC Écrire l'équation d'oxydo-réduction conduisant à la coloration brune des pommes.

.....

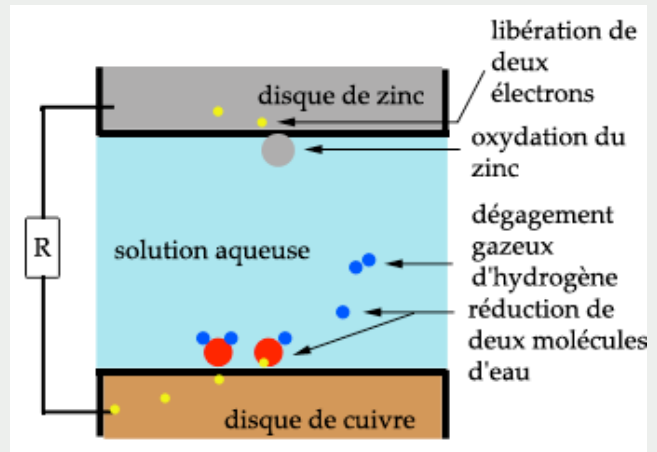
.....

## Partie B : Étude d'une pile, la pile Volta

### Document 3 : La pile Volta

La découverte de la génération chimique de l'électricité est due à Alessandro Volta, et la façon dont elle a eu lieu repose, comme souvent en recherche, sur l'esprit critique.

En effet, suite à l'observation que le muscle de grenouille se contractait lorsqu'il était en contact avec un couple de deux métaux différents, en l'occurrence du cuivre et du fer, Luigi Galvani conclut, en 1781, que le muscle de grenouille produisait de l'électricité. En 1787, Volta confirma l'observation précédente, mais il en donna une explication différente : c'était la présence des deux métaux différents, plongés dans le liquide musculaire (qui est transporteur d'ions), qui était responsable de l'électricité produite. Pour le démontrer, il assembla, en 1789, un empilement de rondelles métalliques de zinc et de cuivre, séparées une fois sur deux par des rondelles de feutre imprégnées d'une solution saline : ce fut la première « pile », dite « pile Volta », capable de fournir du courant.



D'après « L'énergie : stockage électrochimique et développement durable »  
[www.mediachimie.org/ressource/l'energie-stockage-electrochimique-et-developpement-durable](http://www.mediachimie.org/ressource/l'energie-stockage-electrochimique-et-developpement-durable)



- 7 **APP** Identifier les couples oxydant/réducteur intervenant dans le fonctionnement de la pile Volta.

---

- 8 **APP** En vous appuyant sur les observations, écrire les équations des réactions d'oxydation et de réduction correspondantes.

---

- 9 **APP** L'anode est le siège de l'oxydation et la cathode, le siège de la réduction. Indiquer où se situent l'anode et la cathode.

---

- 10 **ANA** En déduire le sens de déplacement des électrons dans la résistance R, le sens du courant et la polarité des deux électrodes.

---

- 11 **ANA** Écrire l'équation d'oxydo-réduction associée au fonctionnement de la pile.

---

## Partie C : Comment prévoir la réaction d'oxydo-réduction ?

Le potentiel standard  $E^\circ_{(Ox/Red)}$  d'un couple oxydant/réducteur est une grandeur exprimée en Volts (V) qui permet de caractériser la force d'un oxydant ou d'un réducteur dans les conditions standard. Celui-ci est mesuré dans les conditions standard :

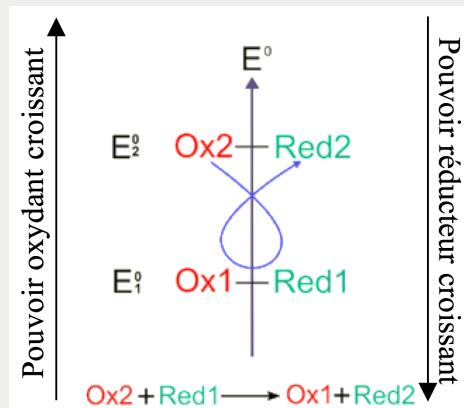
- concentrations des espèces en solution à  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- pression des phases gazeuses à 1 bar.

Si ces conditions ne sont pas vérifiées, le potentiel redox du couple est noté  $E_{(ox/red)}$ .

### Document 4 : Classement de la force des oxydants et des réducteurs - Prédiction des réactions d'oxydo-réduction dans les conditions standard

Le potentiel redox  $E^\circ_{(Ox/Red)}$  d'un couple permet de comparer la force des oxydants et la force des réducteurs : plus  $E^\circ_{(Ox/Red)}$  est élevé, plus le pouvoir oxydant de l'espèce Ox est élevé et plus le pouvoir réducteur de l'espèce Red est faible.

L'oxydant le plus fort réagissant sur le réducteur le plus fort, on peut prévoir les réactions redox qui auront lieu.



- 12** APP Déduire des observations expérimentales, l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort intervenant la transformation dans la pile Volta (Document 3). Montrer que ces conclusions sont cohérentes avec les valeurs des potentiels redox standard des couples correspondants.

Pour mémoire :  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ .

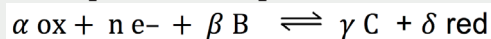
- 13** ANA Expliquer pourquoi le cuivre n'intervient pas dans la réaction de la pile Volta et indiquer le rôle du disque de cuivre dans cette pile.

## Partie D : Relation entre constante d'équilibre K et potentiels redox standard $E^\circ_{(Ox/Red)}$

Le potentiel redox d'un couple dépend de la température et des concentrations des espèces dissoutes intervenant dans l'équation d'oxydo-réduction. La relation de Nernst permet d'évaluer la valeur du potentiel redox, quelles que soient les conditions.

### Document 5 : La relation de Nernst

Si la demi-équation électronique d'un couple ox/red s'écrit :



Alors, la relation de NERNST s'écrit :

$$E_{(ox/red)} = E^\circ_{(ox/red)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^\alpha \times [\text{B}]^\beta}{[\text{C}]^\gamma \times [\text{red}]^\delta}$$

où  $E^\circ$  est le potentiel redox standard (V), R la constante des gaz parfaits (8,31 S.I.), F, la constante de Faraday (env.  $9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et T, la température (K).

Les termes relatifs à la forme oxydée sont toujours au numérateur et les concentrations sont en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Enfin, solide et solvant n'interviennent pas dans l'expression de Nernst.

Remarque : à 25 °C (298 K),  $\frac{RT}{nF} \ln x = \frac{0,059}{n} \log x$

À 25 °C, on peut donc écrire :

$$E_{(ox/red)} = E^\circ_{(ox/red)} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{ox}]^\alpha \times [\text{B}]^\beta}{[\text{C}]^\gamma \times [\text{red}]^\delta}$$

- 14** ANA Écrire les demi-équations d'oxydo-réduction des couples  $(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$  et  $(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ .

.....

.....

.....

- 15** ANA Écrire les expressions des potentiels  $E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}$  et  $E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})}$  à 25 °C.

.....

.....

.....

.....

**Document 6 : La pile Nickel Cadmium Ni-Cd**

La pile Nickel Cadmium constituait une des principales piles rechargeables. Le cadmium étant très toxique, en Europe celle-ci n'est désormais autorisée que dans systèmes d'urgence comme les alarmes ou les équipements médicaux depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2017.



Il est possible de reconstituer une pile mettant en jeu les couples  $Ni^{2+}(aq)/Ni(s)$  et  $Cd^{2+}(aq)/Cd(s)$  en laboratoire.

Celle-ci est constituée de deux demi-piles selon le schéma suivant :

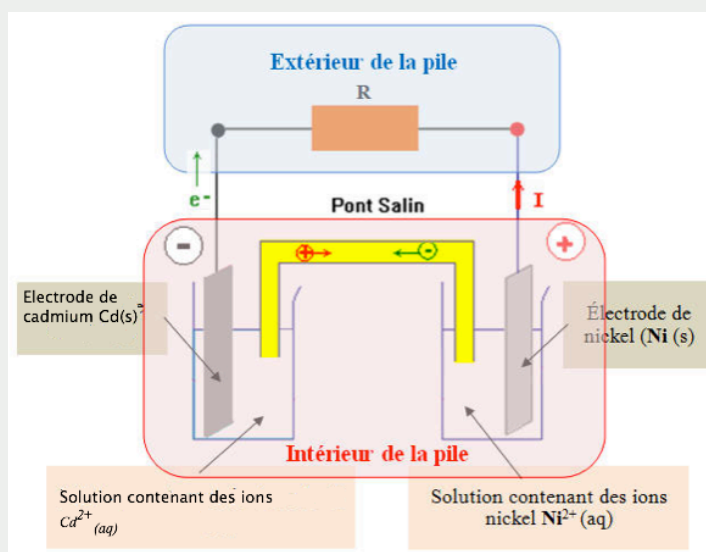


Image : <https://toulouse.udppc.asso.fr/images/pdf/coupedecoeur2014-corrigefinal.pdf>

- 16** REA Calculer les valeurs des potentiels  $E_{(Ni^{2+}/Ni)}$  et  $E_{(Cd^{2+}/Cd)}$  à 25 °C si les concentrations en sulfate de cuivre et en sulfate de zinc contenues dans les deux demi-piles sont égales à 0,10 mol·L<sup>-1</sup>.

Pour mémoire :  $E^{\circ}_{(Ni^{2+}/Ni)} = -0,25 \text{ V}$  et  $E^{\circ}_{(Cd^{2+}/Cd)} = -0,40 \text{ V}$

- 17** VAL En vous appuyant sur le Document 4, prévoir la réaction qui se produit aux bornes de la pile lorsqu'elle fonctionne et vérifier que les indications fournies sur le schéma de la pile (Document 6) sont cohérentes avec votre réponse.



**18** ANA Indiquer comment évolue la valeur de la différence de potentiel  $E$  quand la pile fonctionne ( $E = E_{(+)} - E_{(-)}$ , où  $E_{(+)}$  et  $E_{(-)}$  sont respectivement les potentiels redox des électrodes de polarités (+) et (-)).

.....

.....

.....

**19** ANA Donner la valeur de la différence de potentiel  $E$  lorsque la pile ne fonctionne plus. Comparer alors les valeurs de  $E_{(Ni^{2+}/Ni)}$  et  $E_{(Cd^{2+}/Cd)}$ .

.....

.....

**20** ANA Expliquer pourquoi la pile est un système à l'équilibre lorsqu'elle ne fonctionne plus.

.....

.....

**21** ANA Exprimer le quotient de réaction à l'équilibre de la réaction d'oxydo-réduction qui se produit aux bornes de la pile en fonction des concentrations molaires en ions nickel(II),  $[Ni^{2+}]$  et en ions cadmium(II),  $[Cd^{2+}]$ .

.....

**22** ANA Exprimer la constante d'équilibre  $K$  de la réaction d'oxydo-réduction en fonction des potentiels redox  $E_{(Ni^{2+}/Ni)}$  et  $E_{(Cd^{2+}/Cd)}$ .

.....

.....

.....

.....

.....

**23** REA Calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K$  et montrer que cette réaction peut être considérée comme totale.

.....

.....

**24** AVAL Vérifier que la constante d'équilibre est d'autant plus grande que l'écart entre les potentiels standard redox est important.

.....

.....

## Activité expérimentale : Dosage du fer contenu dans le Tardyferon<sup>®</sup>

Le Tardyferon<sup>®</sup> est un médicament qui constitue un apport en fer. Il est préconisé dans l'anémie par carence en fer et pour prévenir cette carence pendant la grossesse lorsqu'un apport alimentaire en fer est insuffisant. Le principe actif du Tardyferon<sup>®</sup> est le sulfate de fer(II). Chez l'enfant à partir de 6 ans, la dose habituelle est de 80 mg par jour (soit 1 comprimé par jour).



- 25** ANA Montrer qu'il est possible de doser les ions fer(II) contenus dans un comprimé par une solution de sulfate de cérium(IV) ( $\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ).  
Pour mémoire : À 25 °C,  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,4 \text{ V}$

- 26** ANA Écrire la réaction support du dosage.

- 27** ANA Déterminer le volume  $V$  versé à l'équivalence si la totalité du comprimé est dosée par la solution de sulfate de cérium(IV) de concentration molaire  $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Conclure.  
Pour mémoire :  $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 28** ANA Proposer un protocole expérimental pour doser les ions fer(II) contenus dans un comprimé par une solution de sulfate de cérium(IV) de concentration molaire  $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'indicateur coloré redox choisi est l'orthophénantroline ferreuse qui vire du rouge au bleu pâle à l'équivalence.

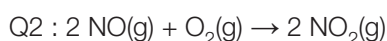
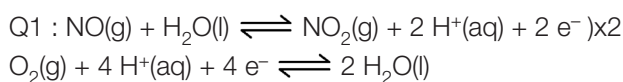
Appeler le professeur pour vérifier le protocole expérimental

- 29** REA Réaliser le dosage et déterminer le volume  $V_E$  versé à l'équivalence.
- 30** REA En déduire la quantité de matière  $n_{\text{Fe}^{2+}}$  des ions fer(II) contenus dans un comprimé de Tardyferon<sup>®</sup>.

- 31** REA Calculer la masse  $m$  en ions fer(II) contenue dans un comprimé.

- 32** VAL Énoncer les principales sources d'erreur.

### Corrigé Q.C.M.



### Partie A : Quelques réactions redox au quotidien

1.  $\text{NADP}^+ / \text{NADPH}$  et  $\text{O}_2 / \text{O}_2^{\circ-}$
2. La transformation de  $\text{NADPH}$  en  $\text{NADP}^+$  correspond à une perte d'électrons.
3. Chaque molécule de  $\text{O}_2$  ne capte qu'un électron pour se transformer en  $\text{O}_2^{\circ-}$ .
4. o-quinone/o-diphénol et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
5. o-diphénol  $\rightleftharpoons$  o-quinone +  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$  (oxydation)  
 $\text{O}_2\text{(g)} + 4 \text{H}^+\text{(aq)} + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O(l)}$  (réduction)
6.  $2 \text{(o-diphénol)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{(o-quinone)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$

### Partie B : Étude d'une pile, la pile Volta

7.  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  et  $\text{H}^+/\text{H}_2$  (ou  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ )
8.  $\text{Zn(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}\text{(aq)} + 2 \text{e}^-$  (oxydation)  
 $2 \text{H}^+\text{(aq)} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$  (réduction)
9. Le disque de zinc est l'anode et le disque de cuivre est la cathode.
10. Les électrons se déplacent du disque de zinc (anode, siège de l'oxydation d'où s'échappent les électrons) vers le disque de cuivre (cathode, siège de la réduction où arrivent les électrons). Le sens du courant est le sens inverse de celui des électrons. La polarité de l'anode (disque de zinc) est (-) et la polarité de la cathode (disque de cuivre) est (+).
11.  $2 \text{H}^+\text{(aq)} + \text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$

### Partie C : Comment prévoir la réaction d'oxydo-réduction ?

12. D'après les valeurs des potentiels redox l'oxydant le plus fort est  $\text{H}_2\text{O}$ , le réducteur le plus fort est  $\text{Zn}$  (l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  n'est pas présent dans la pile de Volta).
13. Le cuivre  $\text{Cu}$  n'intervient pas dans la réaction de la pile parce qu'il n'est pas le réducteur le plus fort. Le disque de cuivre sert de conducteur par lequel les électrons circulent. Il constitue le siège de la réduction, la cathode.

### Partie D : Relation entre constante d'équilibre K et potentiels redox standard $E^\circ$ (Ox/Red)

14.  $\text{Ni}^{2+}\text{(aq)} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni(s)}$   
 et  $\text{Cd}^{2+}\text{(aq)} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd(s)}$
15.  $E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})} = E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}^\circ + \frac{0,059}{2} \log[\text{Ni}^{2+}]$   
 $E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} = E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})}^\circ + \frac{0,059}{2} \log[\text{Cd}^{2+}]$
16.  $E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})} = -0,28 \text{ V}$  et  $E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} = -0,43 \text{ V}$
17. L'oxydant réagit avec le réducteur le plus fort :  
 $\text{Cd(s)} + \text{Ni}^{2+}\text{(aq)} \rightarrow \text{Cd}^{2+}\text{(aq)} + \text{Ni(s)}$   
 À l'anode :  $\text{Cd(s)} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}\text{(aq)} + 2 \text{e}^-$   
 À la cathode :  $\text{Ni}^{2+}\text{(aq)} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni(s)}$   
 Les électrons circulent de la lame de cadmium de polarité (-) (où se produit l'oxydation-perte d'électrons) vers la lame de nickel de polarité (+) (où se produit la réduction-gain d'électrons).
18. D'après la relation de Nernst,  $E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}$  diminue car les ions  $\text{Ni}^{2+}$  sont consommés et  $E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})}$  augmente car les ions  $\text{Cd}^{2+}$  sont formés.  
 Or  $E = E_{(+)} - E_{(-)} = E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})} - E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})}$   
 donc la valeur de  $E$  diminue.
19. Lorsque la pile ne fonctionne plus,  $E = 0 \text{ V}$   
 et  $E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} = E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}$ .
20. Les concentrations en ions nickel(II) et cadmium(II) étant constantes la pile est un système chimique à l'équilibre lorsqu'elle ne fonctionne plus.
21.  $K = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}}}$
22. À l'équilibre,  $E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} = E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}$   
 Donc,  
 $E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}^\circ + \frac{0,059}{2} \log[\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}} = E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})}^\circ + \frac{0,059}{2} \log[\text{Cd}^{2+}]_{\text{éq}}$   
 et  $E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}^\circ - E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})}^\circ = 0,03 \log \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}}}$   
 soit  $K = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}}} = 10^{\frac{E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}^\circ - E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})}^\circ}{0,03}}$
23.  $K = 10^{\frac{E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}^\circ - E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})}^\circ}{0,03}} = 10^{\frac{-0,25 - (-0,40)}{0,03}}$   
 $= 1,0 \cdot 10^5$ , valeur très grande donc la réaction peut être considérée comme totale.
24. On vérifie bien que plus  $E_{(+)} - E_{(-)}$  est grand, plus  $K$  est grand.

## Activité expérimentale : Dosage du fer contenu dans le Tardyferon®

**25.**  $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) > E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  donc  $\text{Ce}^{4+}$  peut oxyder  $\text{Fe}^{2+}$ .

$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > 0,3 \text{ V}$  : la réaction est quasi-totale.

**26.**  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

$$\mathbf{27.} V = \frac{m}{M \times C} = \frac{80 \cdot 10^{-3}}{55,8 \times 1,00 \cdot 10^{-1}} = 0,014 \text{ L} = 14 \text{ mL},$$

ce volume convient pour un dosage, il sera possible de doser la totalité du comprimé.L.

**28.** Introduire dans une burette graduée la solution de sulfate de cérium à  $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Dans un bécher, dissoudre un comprimé de Tardyferon® dans un peu d'eau distillée. Ajouter quelques gouttes d'orthophénantroline ferreuse. Verser la solution de sulfate de cérium goutte à goutte jusqu'au changement de couleur. Relever le volume versé à l'équivalence.

**29.** Manipulation.

**30.** À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques et ont totalement réagi :  $n_{\text{Fe}^{2+}} = n_{\text{Ce}^{4+}}$

$$\text{Soit : } n_{\text{Fe}^{2+}} = C \times V_E$$

$$\mathbf{31.} m = n_{\text{Fe}^{2+}} \times M(\text{Fe})$$

**32.** Les principales sources d'erreur sont ici une dissolution partielle du comprimé et le repérage de l'équivalence.