

1. Définitions.

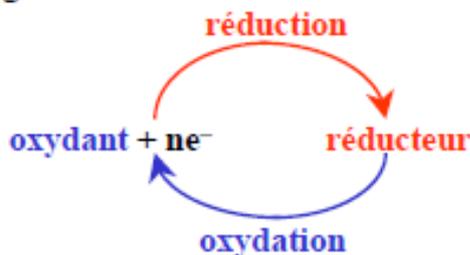
Oxydation : perte d'électrons
 $\text{Cu}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^{-}$

Réduction : gain d'électrons
 $\text{Ag}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$

Oxydant : espèce susceptible de gagner des électrons

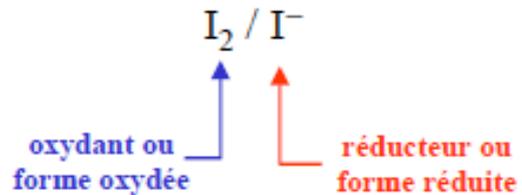
Réducteur : espèce susceptible de perdre des électrons

Une réaction d'oxydo-réduction ou "redox" est le siège d'une transformation avec échange d'électrons :



➔ A chaque oxydant correspond un réducteur, et inversement. Ils forment ensemble un **couple oxydo - réducteur** ou couple redox noté oxydant/réducteur.

Exemple :



2

2. Nombre d'oxydation (NO).

2.1. Définitions.

- L'état ou le degré d'oxydation d'un élément est caractérisé par un nombre d'oxydation (NO).
- C'est un nombre entier positif, négatif ou nul, représenté en chiffres romains.
- Il indique l'importance de la perte ou du gain d'électrons de l'élément, par rapport à l'atome neutre.

2.2. Détermination du nombre d'oxydation.

Règles permettant de déterminer le NO d'un élément :

- i) Atome isolé neutre : NO = 0
- ii) Combinaisons neutres formées d'un seul élément : NO = 0
- iii) Ions monoatomiques : le NO = charge portée par l'ion
- iv) La somme algébrique des NO des atomes constituant un groupement atomique = charge globale du groupement
- v) Le NO du fluor (élément le plus électronégatif) = -I (sauf dans F₂ : NO = 0)
- vi) L'oxygène (élément le plus électronégatif après le fluor) a un NO = -II sauf si des liaisons F-O ou O-O sont présentes.

Exemples

- Na ; Al : NO = 0
- Br₂ ; O₂ : NO = 0
- S²⁻ (-II) ; Sn⁴⁺ (+IV)

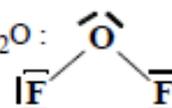
$$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} : 2 \text{NO}(\text{H}) + \text{NO}(\text{O}) = 0 \\ \text{MnO}_4^- : \text{NO}(\text{Mn}) + 4 \text{NO}(\text{O}) = -1 \end{array} \right\}$$

Exemple : F₂O F(-I)

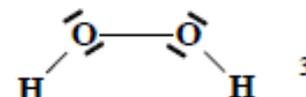
soit x le nombre d'oxydation de l'oxygène dans F₂O :

$$2(-I) + x = 0$$

$$x = +II \text{ dans } \text{F}_2\text{O}$$



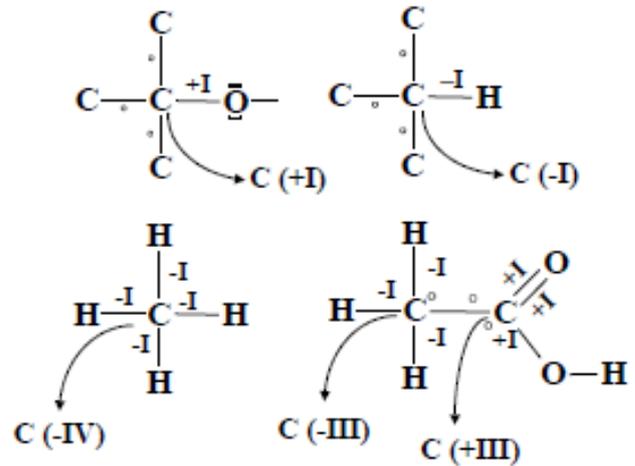
$$\text{H}_2\text{O}_2 : 2(+I) + 2x = 0 \Rightarrow x = -I$$



vii) Le NO de H = +I sauf dans H₂ : NO = 0 et dans les hydrures NaH : NO(H) = -I

viii) Dans les molécules complexes (en particulier les molécules organiques) un même élément peut être présent dans différents états d'oxydation. Le nombre d'oxydation est alors le nombre d'électrons virtuellement "donnés" ou "captés" par un atome lié en comparaison avec son état fondamental.

Ce nombre est compté négativement lorsque l'atome considéré est plus électronégatif que l'atome auquel il est lié, positivement dans le cas contraire et nul si les deux atomes sont identiques.



3. Comment équilibrer une réaction d'oxydo-réduction ?

- Repérer les éléments oxydés et réduits et calculer leur NO. Dans un même couple, l'oxydant est celui ayant le NO le plus élevé.
- Ecrire les équations de demi-réaction redox mises en jeu pour chaque élément.
- Ajuster les coefficients multiplicatifs de façon à ce que le **nombre d'électrons** mis en jeu dans chaque demi-réaction soit le même.
- Ecrire la réaction globale en additionnant les deux équations de demi-réaction (les électrons doivent disparaître).
- Equilibrer les charges, si nécessaire, avec des ions H⁺ (milieu acide) ou OH⁻ (milieu basique) et compléter avec H₂O.

4

Exemple :

Equilibrer la réaction suivante en milieu acide : $\text{MnO}_4^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{Br}_2$

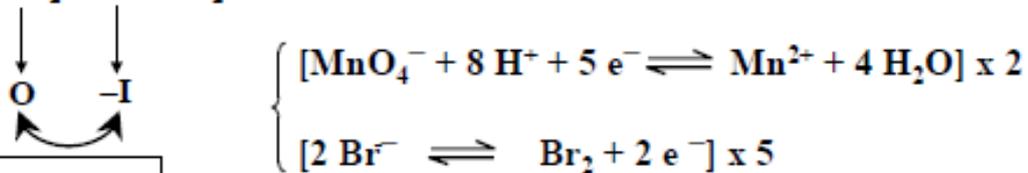
Couple 1 : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$: $\text{MnO}_4^- + 5 e^- + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$



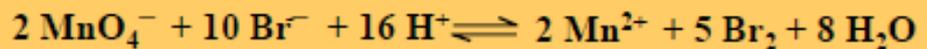
$$\text{MnO}_4^- \quad \text{NO}(\text{Mn}) + 4 \text{NO}(\text{O}) = -1$$

$$x + 4(-II) = -1; x = +VII$$

Couple 2 : $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$: $\text{Br}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$



$\Delta \text{NO} = -1$
(1 e⁻ échangé / 1 Br)



Le nombre des électrons capturés par l'oxydant est égal

au nombre des électrons cédés par le réducteur :

$$n_{\text{ox}} \cdot C_{\text{ox}} \cdot V_{\text{ox}} = n_{\text{red}} \cdot C_{\text{red}} \cdot V_{\text{red}} \Rightarrow 5 C_{(\text{MnO}_4^-)} V_{(\text{MnO}_4^-)} = 1 C_{(\text{Br}^-)} V_{(\text{Br}^-)}$$

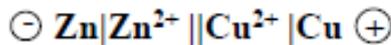
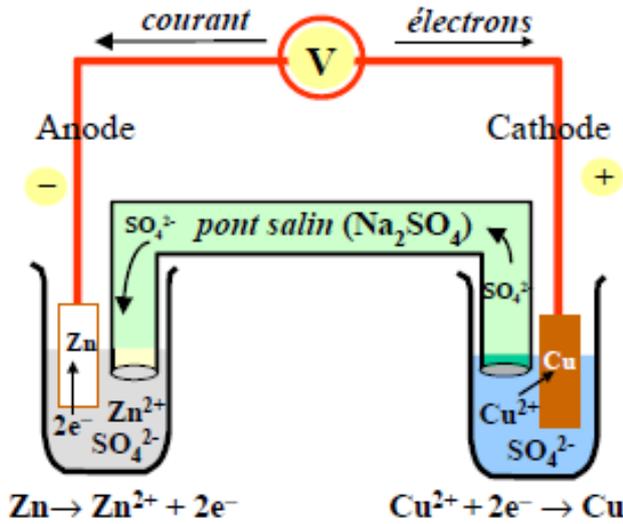
avec : n_{ox} = nombre d'électrons fixés par une mole d'oxydant et

n_{red} = nombre d'électrons cédés par une mole de réducteur

5

4. Pile Daniell : Principe de la pile.

- Deux électrodes métalliques : Zn et Cu plongent respectivement dans une solution de Zn^{2+} ($ZnSO_4$) et de Cu^{2+} ($CuSO_4$).



Rôle du pont salin : le pont salin assure le passage des ions SO_4^{2-} du compartiment

- Le système constitue un générateur capable de faire circuler des électrons du $\ominus \xrightarrow{e^-} \oplus$ donc une circulation de courant électrique du $\oplus \xrightarrow{i} \ominus$

- Au pôle \ominus

- Oxydation (perte d'électrons)
- $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
- Les ions Zn^{2+} passent en solution, les $2e^-$ restent sur la lame de Zn, qui se solubilise.
- L'électrode de Zn est appelée anode car elle est le siège d'une oxydation.

- Au pôle \oplus

- Réduction (gain d'électrons)
- $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$
- Les ions Cu^{2+} se déposent sur l'électrode sous forme de Cu métallique.
- L'électrode de Cu, siège d'une réduction, est appelée cathode.

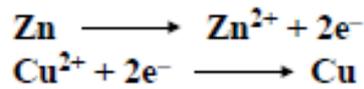


L'anode et la cathode sont définies d'après la nature de la réaction qui s'y produit et non selon le signe de leur polarité.

	Pile	Electrolyseur
Anode	\ominus oxydation	\oplus oxydation
Cathode	\oplus réduction	\ominus réduction

5. Loi de Nernst.

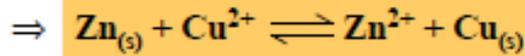
Pile Daniell :



Réaction globale : $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}_{(s)}$



si la pile débite un courant très faible \Rightarrow processus thermodynamiquement réversible



Pour un état d'avancement donné on a : $\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = -n \mathfrak{F} E$

n = nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction-bilan (ici $n = 2$)

E = force électromotrice (f.e.m.) de la pile

\mathfrak{F} = charge d'une mole de charges élémentaires

$\mathfrak{F} = N_A \cdot |e| = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} \simeq 96500$ coulombs

\mathfrak{F} = constante de Faraday

Remarque : **D'où vient la relation : $\Delta_r G = -n \mathfrak{F} E$?**

$$G = H - TS$$

$$G = U + PV - TS$$

à P, V et T constants :

$$dG = dU + d(PV) - d(TS) = dU + P dV + V dP - T dS - S dT$$

$$dG = dU - T dS = \delta W + \delta Q - T dS$$

or $\delta Q = T dS$ si le processus est réversible

d'où :

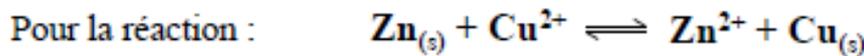
$$dG = \delta W$$

le travail est dû ici aux transferts de moles d'électrons de l'électrode négative (Zn) vers l'électrode positive (Cu).

Pour un avancement $d\xi$ de la réaction il y a transfert de $n \cdot d\xi$ moles d'électrons ayant une charge $-n \mathfrak{F} d\xi$, de Zn vers Cu.

On a alors : $dG = \delta W = -n \mathfrak{F} E d\xi$

$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = -n \mathfrak{F} E$$



on peut écrire :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \text{Ln} \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{Cu}^{2+}}} = \Delta_r G^\circ + RT \text{Ln} \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (a_{\text{Zn}_{(s)}} = a_{\text{Cu}_{(s)}} = 1)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \text{Ln} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (a_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^\circ}; a_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ}; C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1})$$

$$\text{Comme : } \Delta_r G = -n \mathfrak{F} E \Rightarrow E = -\frac{\Delta_r G}{n \mathfrak{F}} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{n \mathfrak{F}} - \frac{RT}{n \mathfrak{F}} \text{Ln} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

E° = constante caractéristique de la pile
 E° = f.e.m. de la pile à l'état standard : $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

On a alors : $E = E^\circ - \frac{RT}{n \mathfrak{F}} \text{Ln} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ Or : $\frac{RT}{n \mathfrak{F}} \text{Ln} x = \frac{0,06}{n} \log x$ ↳ logarithme décimal

$\Rightarrow E = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ $E = \text{f.e.m. de la pile}$

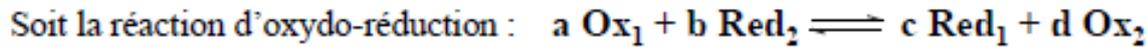
Pour les solutions telles que : $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

on a : $E^\circ = 1,10 \text{ volt}$ (valeur expérimentale)

A partir de la relation de Nernst, et connaissant la valeur de E° , on peut calculer la force électromotrice de la pile pour des valeurs quelconques de $[\text{Zn}^{2+}]$ et $[\text{Cu}^{2+}]$

10

5. Loi de Nernst généralisée.



qui s'effectue spontanément. L'enthalpie libre $\Delta_r G$ est donnée par :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \text{Ln} \frac{a_{\text{Red}_1}^c \cdot a_{\text{Ox}_2}^d}{a_{\text{Red}_2}^b \cdot a_{\text{Ox}_1}^a} \Rightarrow E = -\frac{\Delta_r G^\circ}{n \mathfrak{F}} - \frac{RT}{n \mathfrak{F}} \text{Ln} \frac{a_{\text{Red}_1}^c \cdot a_{\text{Ox}_2}^d}{a_{\text{Red}_2}^b \cdot a_{\text{Ox}_1}^a}$$

Soit : $E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Red}_1]^c \cdot [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Ox}_1]^a \cdot [\text{Red}_2]^b}$

f.e.m. de la pile

6. Loi de Nernst, f.e.m. et potentiel d'électrode E.

$E = \text{f.e.m. d'une pile} = \text{différence entre deux potentiels d'électrode } E_1 \text{ et } E_2$

$E = E_1 - E_2$ (avec $E_1 > E_2$) soit : $E = E_{(\text{Cu})} - E_{(\text{Zn})}$ dans la pile Daniell

pôle (+) pôle (-)

Ou :

$$E = \underbrace{\left(E_1^\circ - \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Red}_1}^c}{a_{\text{Ox}_1}^a} \right)}_{E_1} - \underbrace{\left(E_2^\circ - \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Red}_2}^b}{a_{\text{Ox}_2}^d} \right)}_{E_2} \quad \text{avec : } E_1^\circ = -\frac{\Delta_r G_1^\circ}{n \mathfrak{F}} \text{ et } E_2^\circ = -\frac{\Delta_r G_2^\circ}{n \mathfrak{F}}$$

11

On peut écrire : $E = E_1 - E_2$ avec : $E_1 = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^c}$; $E_2 = E_2^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_2]^d}{[Red_2]^b}$

E_1° : potentiel standard de l'électrode 1 et E_2° : potentiel standard de l'électrode 2

• Pour une électrode donnée, siège de l'équilibre : $a Ox + ne^{-} \rightleftharpoons c Red$

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^c} \quad \longleftrightarrow \quad \text{Formule de Nernst}$$

Exemples : **Formule de Nernst pour une électrode :**

1) Couple Sn^{4+}/Sn^{2+} : $Sn^{4+} + 2 e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}$ $E = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$

2) Couple Al^{3+}/Al : $Al^{3+} + 3 e^{-} \rightleftharpoons Al_{(s)}$ $E = E_{Al^{3+}/Al}^{\circ} + \frac{0,06}{3} \log [Al^{3+}]$
 $(a_{Al(s)} = 1)$

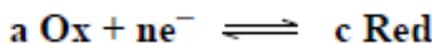
3) Couple MnO_4^{-}/Mn^{2+} $E^{\circ} = 1,51 V$ $MnO_4^{-} + 8 H^{+} + 5 e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$

$$E = E_{MnO_4^{-}/Mn^{2+}}^{\circ} + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^{-}] [H^{+}]^8}{[Mn^{2+}]} \quad (a_{H_2O(solvant)} = 1)$$

Résumé :

Formule de Nernst :

Cas d'un couple redox (équivalent à une électrode) :

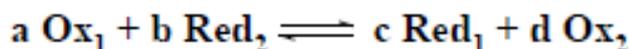


$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^c}$$

↑
Potentiel d'électrode

Loi de Nernst :

Cas d'une réaction d'oxydo-réduction entre deux couples redox (équivalent à une pile) :



$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_1]^a [Red_2]^b}{[Red_1]^c [Ox_2]^d}$$

↑
f.e.m. de la pile

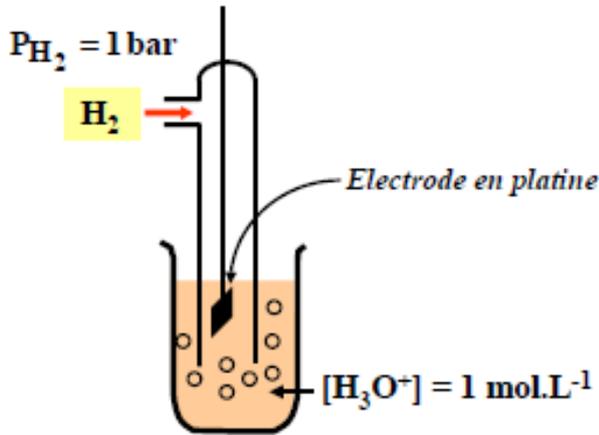
$$E = E_1 - E_2$$

$$E^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ}$$

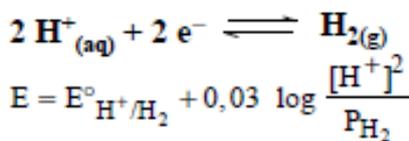
7. Différents types d'électrodes.

7.1. Electrode de référence :

Electrode standard à hydrogène : $E^\circ = 0 \text{ V}$.



Couple mis en jeu : H^+/H_2



Par convention, on attribue à cette électrode le potentiel standard zéro :

$$E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V} \Rightarrow E = 0 \text{ V, si } [\text{H}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar} \quad 14$$

Potentils standard d'électrode de quelques couples redox, par rapport à l'électrode standard à hydrogène :

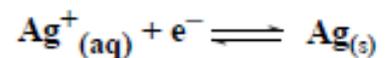
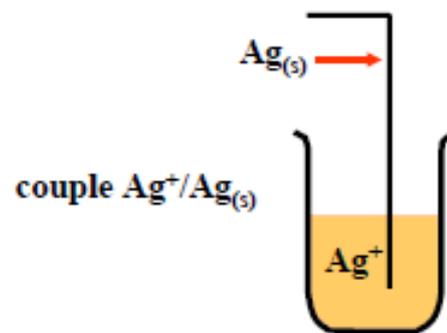
Couple redox	$E^\circ(\text{volts})$
F_2/F^-	2,87
$\text{HClO}/\text{Cl}_2(\text{g})$	1,63
Cl_2/Cl^-	1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1,33
$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})$	0,80
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})$	0,34
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	0,17
H^+/H_2	0
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}(\text{s})$	-0,14
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{s})$	-0,44
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})$	-0,76
$\text{Li}^+/\text{Li}(\text{s})$	-3,03

↑
Pouvoir oxydant

Pourquoi une électrode de référence ?

- Il est impossible de mesurer directement, avec un voltmètre, le potentiel d'une électrode.
- Par contre, on peut mesurer une différence de potentiel entre deux électrodes \Rightarrow nécessité d'une électrode de référence.
- Le potentiel standard d'une électrode = force électromotrice d'une pile constituée par cette électrode dans l'état standard et l'électrode standard à hydrogène (référence).

7.2. Electrode type métal^{X+} / métal_(s).



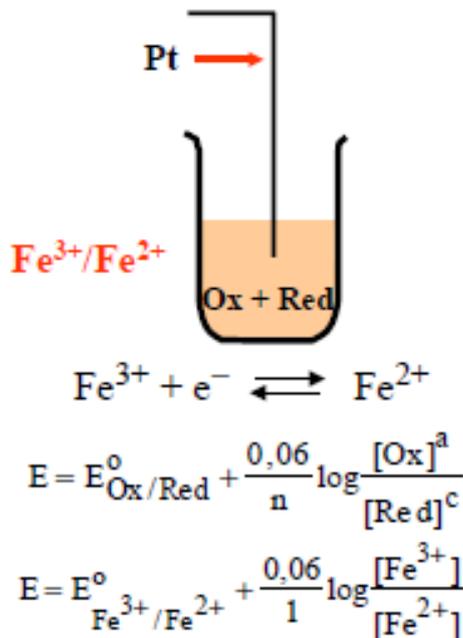
$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{0,06}{1} \log \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}(\text{s})}}$$

comme : $a_{\text{Ag}(\text{s})} = 1$ et $a_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}^+]$

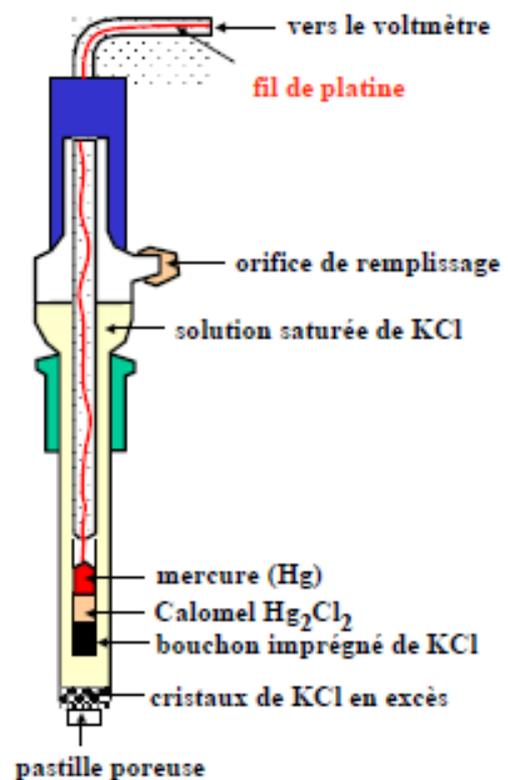
$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

7.3. Electrode métal inerte/couple redox.

La tige métallique de ce type d'électrode est chimiquement inerte (platine); elle plonge dans une solution contenant à la fois la forme oxydée et la forme réduite du couple redox : Pt/Ox.Red



7.4. Electrode au calomel Hg_2Cl_2 : une électrode de référence très stable.

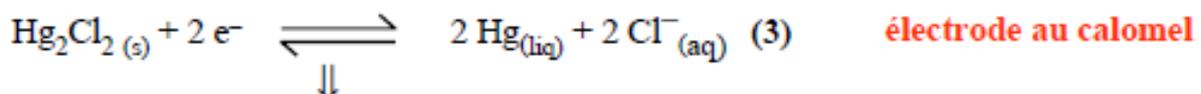
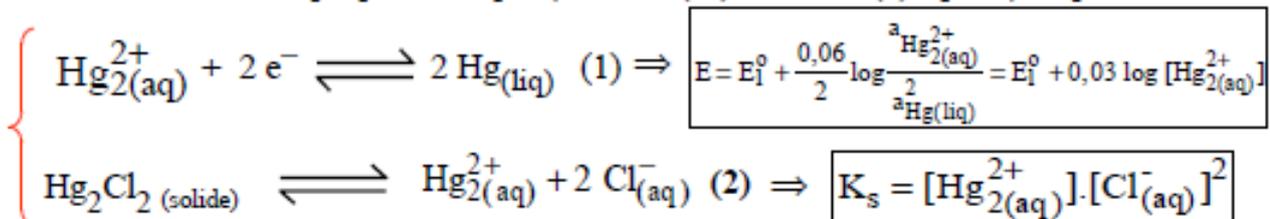


couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Cl}^-(\text{aq})$

16

Electrode au calomel Hg_2Cl_2 : réactions mises en jeu.

Cette électrode implique le couple (Mercure(+I)/ Mercure(0)liquide) en présence d'ions Cl^- :



$$E = E_{\text{cal}}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})}}{a_{\text{Hg}(\text{liq})}^2 a_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^2} = E_{\text{cal}}^0 + 0,03 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-(\text{aq})]^2}$$

$$(3) = (1) + (2) \Rightarrow \Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0$$

$$\Rightarrow -2 \mathfrak{F} E_{\text{cal}}^0 = -2 \mathfrak{F} E_1^0 - RT \text{Ln} K_s$$

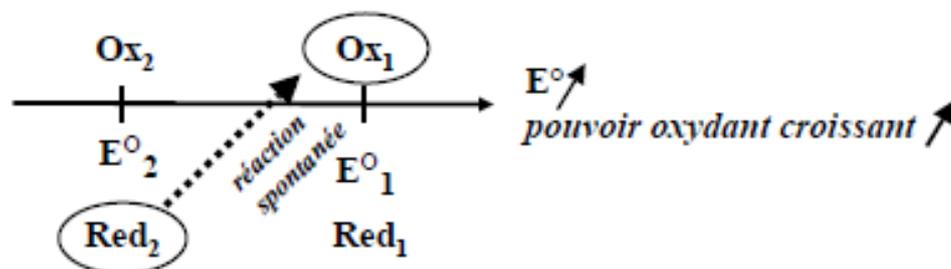
$$\Rightarrow E_{\text{cal}}^0 = E_1^0 + \frac{RT}{2 \mathfrak{F}} \text{Ln} K_s = E_1^0 + 0,03 \log K_s = 0,28 \text{ V}$$

8. Prédiction du sens des réactions : utilisation des potentiels standard des couples redox.

8.1. Utilisation des potentiels standard E° .

On considère la réaction : $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \xrightleftharpoons[-1]{1} \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$

Dans quel sens cet équilibre est-il déplacé ?



- Si $E^\circ_1 > E^\circ_2 \Rightarrow K > 1 \Rightarrow$ l'équilibre est déplacé dans le sens 1.
L'oxydant le plus fort Ox_1 (ayant le E° le plus élevé) réagit (ou oxyde) sur la forme réduite du couple 2.
- Si $E^\circ_1 < E^\circ_2 \Rightarrow K < 1 \Rightarrow$ l'équilibre est déplacé dans le sens -1.

Remarques :

- La règle ci-dessus basée sur la comparaison des potentiels *standard*, peut être mise en défaut si ceux-ci sont très proches, car alors le terme relatif aux concentrations dans la relation de Nernst : $\log[\text{Ox}]/[\text{Red}]$ peut inverser l'ordre des potentiels des deux couples.
- Le potentiel peut aussi dépendre du pH dont la variation peut également inverser l'ordre des potentiels.

18

8.2. Relation entre $\Delta_r G^\circ$ et E° d'un couple redox.

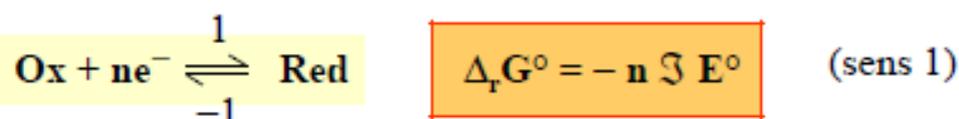
Nous avons vu que pour une réaction entre 2 couples redox, on a

$$\Delta_r G = -n \mathfrak{F} E$$

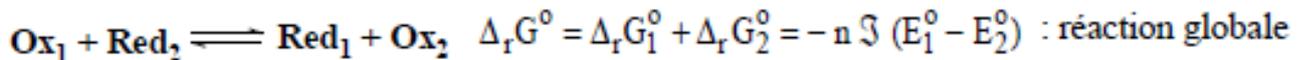
où E est la différence de potentiel entre les 2 couples considérés.

• Pour une demi-réaction : $\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$

et sous réserve d'associer ce couple redox, de potentiel standard E° , au couple de référence H^+/H_2 ($E^\circ = 0 \text{ V}$), on peut considérer une enthalpie libre standard de réaction :



8.3. Evaluation de la constante d'équilibre K à partir des E°.



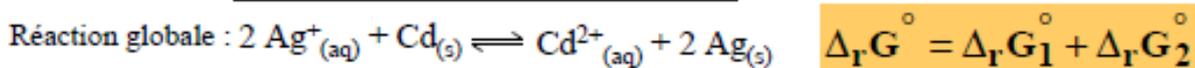
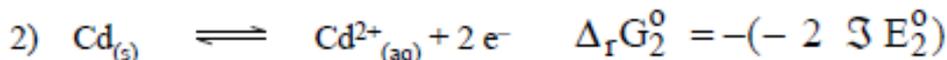
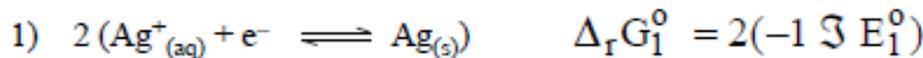
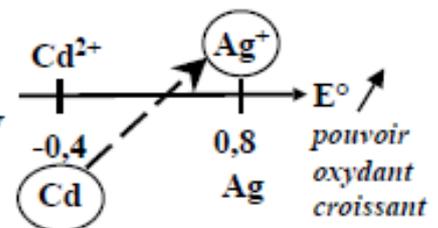
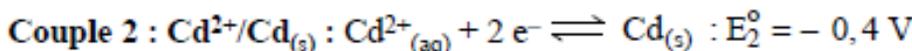
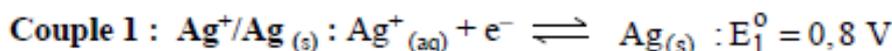
$$\Delta_r G^\circ = -n \mathfrak{J} (E_1^\circ - E_2^\circ) = -RT \text{Ln} K$$

$$\rightarrow E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{RT}{n \mathfrak{J}} \text{Ln} K = E_1^\circ - E_2^\circ \simeq \frac{0,06}{n} \log K$$

$$\text{soit : } \log K = \frac{n}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) \rightarrow K = 10^{\frac{n}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)}$$

⚠ à l'équilibre, le potentiel des 2 couples redox est le même : $E_1 = E_2$

Exemple :



$$\Delta_r G^\circ = -2 \mathfrak{J} (E_1^\circ - E_2^\circ) = -RT \text{Ln} K$$

$$\rightarrow E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{RT}{2 \mathfrak{J}} \text{Ln} K$$

$$E_1^\circ - E_2^\circ \simeq \frac{0,06}{2} \log K \quad \text{d'où : } K = 10^{\frac{2(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}} = 10^{\frac{2(0,8+0,4)}{0,06}} \simeq 10^{40}$$

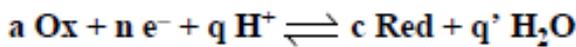
$$\text{avec : } K = \frac{[\text{Cd}^{2+}_{(aq)}]_{\text{équilibre}}}{[\text{Ag}^+_{(aq)}]_{\text{équilibre}}^2}$$

$K \approx 10^{40} \Rightarrow$ la réaction de pile est totale de gauche à droite

9. Influence du pH sur le potentiel d'électrode.

9.1. Potentiel d'électrode standard apparent. Certains couples redox en milieu aqueux font intervenir les espèces H^+ et OH^- .

• Cas général



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^a \cdot a_{\text{H}^+}^q}{a_{\text{Red}}^c \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{q'}}$$

comme : $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a [\text{H}^+]^q}{[\text{Red}]^c}$$

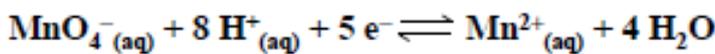
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log [\text{H}^+]^q + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^c}$$

$$E = E^\circ + q \frac{0,06}{n} \log [\text{H}^+] + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^c}$$

$$E = E^\circ - q \frac{0,06}{n} \text{pH} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^c}$$

E_{pH}° ou $E^{\circ'}$ = potentiel standard apparent à un pH donné

Exemple: $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ $E^\circ = 1,51 \text{ V}$



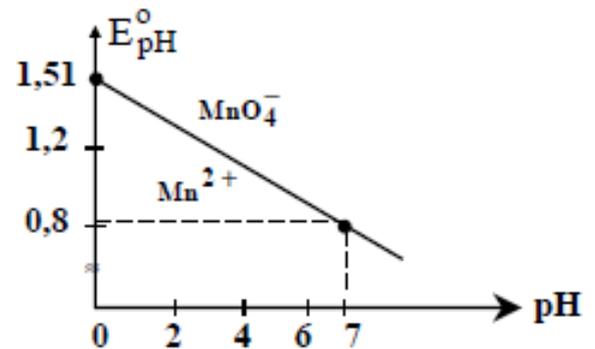
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

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

$$E = E^\circ - 0,096 \text{pH} + 0,012 \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E = \underbrace{1,51 - 0,096 \text{pH}}_{E_{\text{pH}}^\circ} + 0,012 \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

E_{pH}° = potentiel standard apparent = $1,51 - 0,096 \text{pH}$



$E_{\text{pH}}^\circ = f(\text{pH}) \Rightarrow$ droite

- ordonnée à l'origine (pH = 0) ; $E^\circ = 1,51 \text{ V}$
- pente = $-0,096$

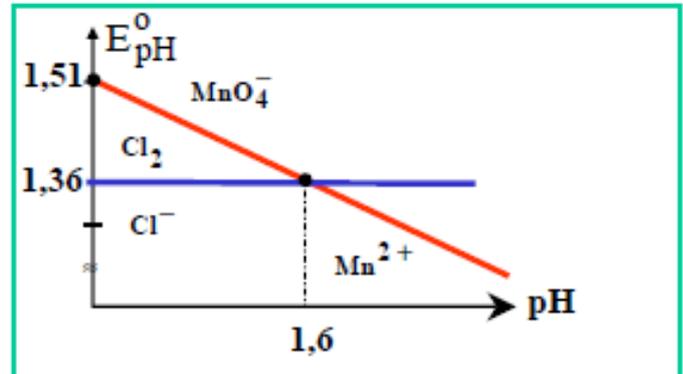
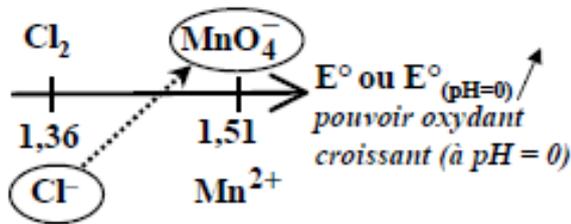
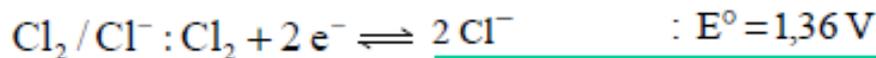
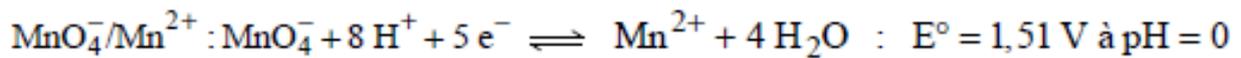
à pH = 0 : $E_{(\text{pH}=0)}^\circ = E^{\circ'} = 1,51 \text{ V}$

à pH = 7 :

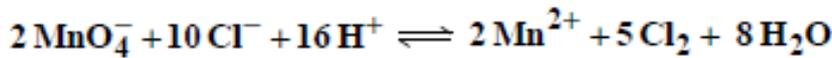
$E_{\text{pH}=7}^\circ = E^{\circ'} = 1,51 - 0,096 \times 7 = 0,84 \text{ V}$

9.2. Variation du pouvoir oxydant en fonction du pH.

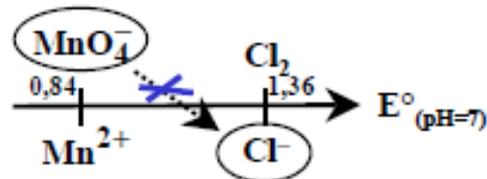
Considérons les 2 couples suivants :



à $\text{pH} = 0$: MnO_4^- est capable d'oxyder Cl^- suivant la réaction :



• La réaction est impossible à $\text{pH} = 7$

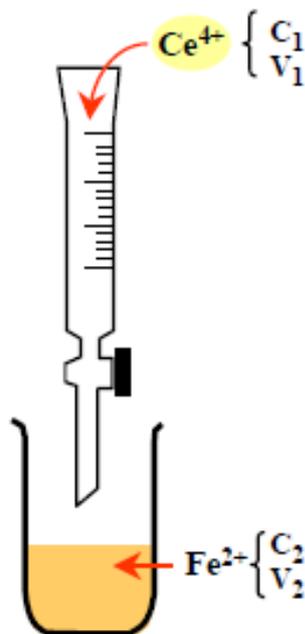


24

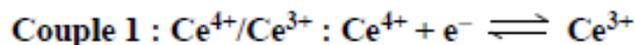
10. Dosage redox : titrage potentiométrique.

Exemple :

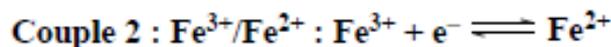
Dosage de Fe^{2+} par Ce^{4+}



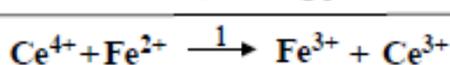
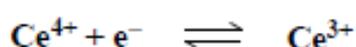
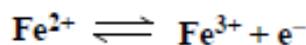
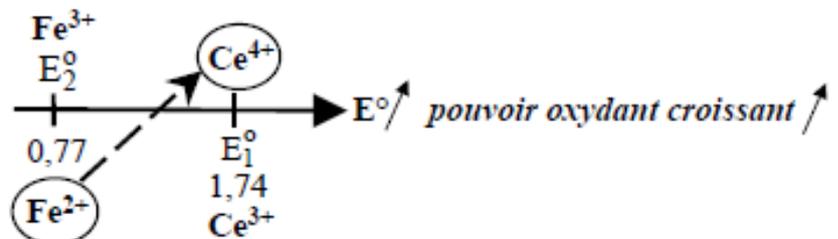
Couples mis en jeu :



$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$



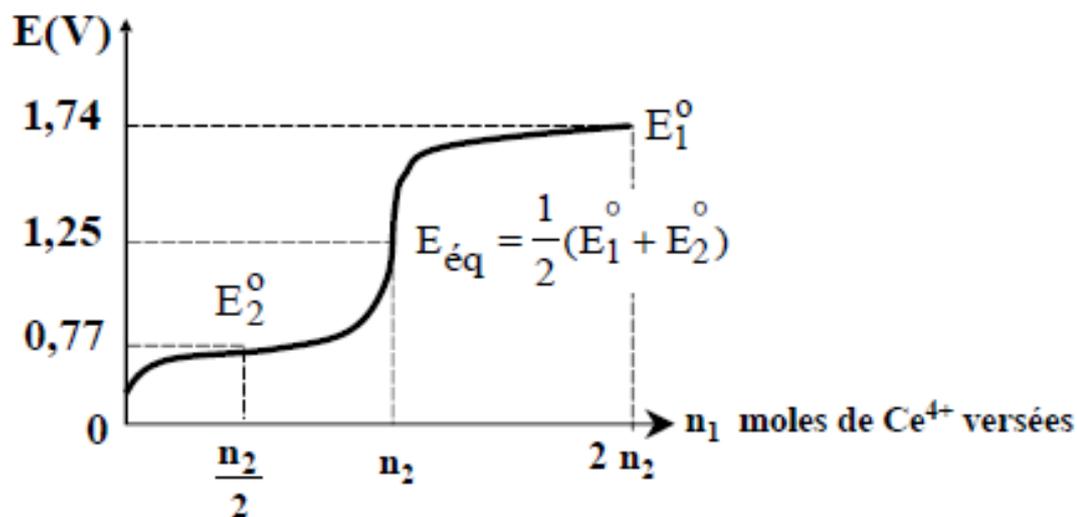
$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



$$K = 10^{\frac{n(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}} = 10^{\frac{1(0,97)}{0,06}} \approx 10^{16}$$

réaction quantitative sens 1

25



Dosage potentiométrique de Fe²⁺ (réducteur) par Ce⁴⁺ (oxydant)

A l'équivalence : $n_{\text{ox}} \cdot C_{\text{ox}} \cdot V_{\text{ox}} = n_{\text{red}} \cdot C_{\text{red}} \cdot V_{\text{red}} \Rightarrow 1 C_1 V_1 = 1 C_2 V_2$

avec : $n_{\text{ox}} = \text{nb d'e}^- \text{ fixés par une mole d'oxydant}$ et $n_{\text{red}} = \text{nb d'e}^- \text{ cédés par une mole de réducteur}$.

On pose : $n_2 = C_2 V_2 = \text{nb de moles de Fe}^{2+} \text{ introduites}$ et : $n_1 = C_1 V_1 = \text{nb de moles de Ce}^{4+} \text{ versées}$.

La solution se comporte comme une électrode dont le potentiel E (en Volts) varie en fonction de la quantité de Ce⁴⁺ ajoutée.

Bilan de réaction :		Ce ⁴⁺ (aq) + Fe ²⁺ (aq) →		Fe ³⁺ (aq) + Ce ³⁺ (aq)	
Avant l'équivalence	nombre de moles introduites	C ₁ V ₁	C ₂ V ₂		
	nombre de moles à l'équilibre	ε	C ₂ V ₂ -C ₁ V ₁	C ₁ V ₁	C ₁ V ₁
A l'équivalence	nombre de moles introduites	C ₁ V _E = C ₂ V ₂	C ₂ V ₂ = C ₁ V _E		
	nombre de moles à l'équilibre	ε	ε	C ₂ V ₂ = C ₁ V _E	C ₂ V ₂ = C ₁ V _E
Après l'équivalence	nombre de moles introduites	C ₁ V ₁	C ₂ V ₂		
	nombre de moles à l'équilibre	C ₁ V ₁ -C ₁ V _E = C ₁ V ₁ -C ₂ V ₂	ε	C ₂ V ₂ = C ₁ V _E	C ₂ V ₂ = C ₁ V _E

1) A $t = 0$: avant d'ajouter Ce^{4+} : le potentiel E est celui de la solution "pure" de Fe^{2+} à doser.

$$\text{Couple 2 : } E = E_2 = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad E \rightarrow -\infty \text{ car } [Fe^{3+}] = 0$$

mais, en réalité, il y a toujours des ions Fe^{3+} dans une solution de Fe^{2+}

$$\text{Exemple : } \begin{aligned} [Fe^{2+}] &= 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \\ [Fe^{3+}] &= 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned} \quad E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{10^{-5}}{10^{-1}} = 0,53 \text{ V}$$

2) Avant l'équivalence ($C_1V_1 < C_2V_2$) : Fe^{2+} en excès.

La réaction étant totale \Rightarrow le réactif minoritaire (Ce^{4+}) disparaît totalement \Rightarrow à l'équilibre $[Ce^{4+}]$ est négligeable. A l'équilibre on a :

$$[Fe^{2+}] = \frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_1 + V_2} ; [Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] = \frac{C_1V_1}{V_1 + V_2}$$

Le potentiel E de la solution doit être calculé à partir de celui du couple 2 : Fe^{3+}/Fe^{2+}

$$E = E_2 = E_2^0 + 0,06 \log \frac{\frac{C_1V_1}{V_{\text{total}}}}{\frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_{\text{total}}}} \Rightarrow \boxed{E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{C_1V_1}{C_2V_2 - C_1V_1}}$$

• A la demi-équivalence :

$$C_1V_1 = \frac{1}{2}C_2V_2 \Rightarrow E_{1/2} = E_2^0 + 0,06 \log 1 = \boxed{E_{1/2} = E_2^0 = 0,77 \text{ V}} \quad 28$$

3) A l'équivalence : $V_1 = V_E (\Rightarrow C_1V_E = C_2V_2)$

A l'équivalence les concentrations des espèces présentes sont :

$$[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}] = \frac{\varepsilon}{V_E + V_2} ; [Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] = \frac{C_1V_E}{V_E + V_2}$$

Le potentiel $E_{\text{éq}}$ de la solution à l'équivalence peut s'écrire indifféremment à partir de celui du couple 1 (Ce^{4+}/Ce^{3+}) ou de celui du couple 2 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) car : $E_{\text{éq}} = E_1 = E_2$

$$\begin{aligned} \left(\begin{aligned} E_{\text{éq}} = E_1 &= E_1^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{\varepsilon}{C_1V_E} \\ E_{\text{éq}} = E_2 &= E_2^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{C_1V_E}{\varepsilon} \end{aligned} \right) \Rightarrow E_{\text{éq}} = \frac{1}{2} \left[E_1^0 + E_2^0 + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{\varepsilon}{C_1V_E} \frac{C_1V_E}{\varepsilon} \right) \right] \\ \Rightarrow \boxed{E_{\text{éq}} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}} \Rightarrow \boxed{E_{\text{éq}} = \frac{1,74 + 0,77}{2} = 1,25 \text{ V}} \end{aligned}$$

Dans le cas général où n_{ox} et $n_{\text{red}} \neq 1$ on a :

$$\boxed{E_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{ox}}E_{\text{ox}}^0 + n_{\text{red}}E_{\text{red}}^0}{n_{\text{ox}} + n_{\text{red}}}}$$

avec : $n_{\text{ox}} = \text{nb d'e}^- \text{ fixés par une mole d'oxydant}$ et $n_{\text{red}} = \text{nb d'e}^- \text{ cédés par une mole de réducteur}$.

4) Après l'équivalence ($C_1V_1 > C_2V_2$) : Ce^{4+} en excès.

Au delà du point d'équivalence, Fe^{2+} est totalement consommé : il n'y a aucune réaction avec Ce^{4+} qui est en excès; la concentration des produits Fe^{3+} et Ce^{3+} est identique.

A l'équilibre, on calcule les concentrations :

$$[Ce^{4+}] = \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{V_1 + V_2} \quad ; \quad [Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] = \frac{C_2V_2}{V_1 + V_2}$$

Le potentiel E de la solution doit être calculé à partir de celui du couple 1 : Ce^{4+}/Ce^{3+}

$$E = E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{C_2V_2}$$

• **Au point de "double-équivalence" :**

$$\text{On a : } C_1V_1 = 2 C_2V_2 \Rightarrow \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{C_2V_2} = 1 \Rightarrow E = E_1^0 = 1,74 \text{ V}$$