

I Présentation.....	2
1.) Les couples oxydant-réducteur.....	2
2.) La réaction d'oxydoréduction.....	2
3.) Equilibrage des réactions d'oxydoréduction.....	2
II Potentiels d'électrode.....	4
1.) la pile Daniell : $Zn^{2+} / Zn_{(s)}$ et $Cu^{2+} / Cu_{(s)}$	4
2.) Potentiel d'oxydoréduction d'un couple redox.....	5
3.) Formule de Nernst.....	6
III Prévision des réactions d'oxydoréduction.....	8
1.) Concurrence entre deux couples d'oxydoréduction.....	8
2.) Détermination d'une constante d'équilibre.....	9
3.) Les différents types d'électrode (ou de demi-piles).....	9
4.) Domaines de prédominance à 25°C.....	11
IV Facteurs modifiant la prévision d'une réaction.....	11
1.) Influence du pH.....	11
2.) Influence de la précipitation.....	11
V Dosage d'oxydoréduction par potentiométrie : Dosage de Fe^{2+} par Ce^{4+}	11
1.) Dispositif expérimental.....	11
2.) Etude préliminaire à 25°C.....	11
3.) Etude théorique $E = f(x)$	11
4.) Courbe expérimentale $E = f(x)$	12

Walther Hermann Nernst (1864-1941) est un physicien et chimiste allemand, lauréat du prix Nobel de chimie de 1920. Il a mené de nombreuses recherches dans les domaines de l'électrochimie, de la thermodynamique, de la chimie du solide et de la photochimie. Ses découvertes incluent également l'équation qui porte son nom.

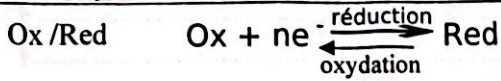


W. Nernst.

I Présentation

1.) Les couples oxydant-réducteur

Un réducteur est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de donner un ou plusieurs électrons.
 Un oxydant est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.
 Une demi-équation redox caractérise un couple oxydant-réducteur.
 Une oxydation est une perte d'électrons. Une réduction est un gain d'électrons.

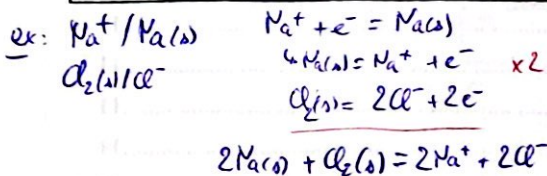


⚠ acide/base
 Acide = base + H⁺ ← sens inverse
 Donneur accepteur
 Ox (red) ↑
 Donneur

2.) La réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction au cours de laquelle il y a échange d'électrons entre deux couples.

Remarque : Les électrons n'existent pas à l'état libre en solution. Les demi-équations ne correspondent donc pas à un réel équilibre chimique. Ce ne sont que des intermédiaires d'écriture. Pour trouver l'équation bilan, on combine donc les demi-équations redox de façon à ce que les électrons disparaissent.



3.) Equilibrage des réactions d'oxydoréduction

a.) Nombre d'oxydation (noté n.o.):

Le nombre d'oxydation d'un élément dans une entité chimique est la charge qui serait présente sur un atome de cet élément si les électrons des liaisons aboutissant à cet élément étaient attribués à l'atome le plus électronégatif.

Oxyder un élément revient à augmenter son n.o. du nombre d'électrons échangés.

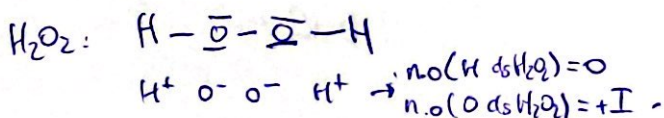
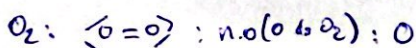
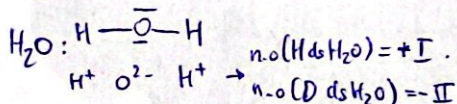
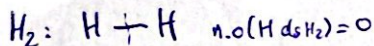
Réduire un élément revient à diminuer son n.o. du nombre d'électrons échangés.

- Corps simple neutre (S, Fe, Cu) : n.o.=0
- Ion simple : n.o.=charge de l'ion. Ex : n.o.(H⁺) = +I, n.o.(S²⁻) = -II.
- Molécule : $\sum \text{n.o.} = 0$.
- Ion composé : $\sum \text{n.o.} = \text{charge de l'ion}$.

n.o.(H dans H₂O) = +I et n.o.(O dans H₂O) = -II pris comme valeurs de référence.

n.o.(H dans H₂) = 0 n.o.(O dans O₂) = 0

Exception: eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène H₂O₂(aq) n.o.(H) = +I, n.o.(O) = -I.



b.) Equilibrage des demi-réactions redox : (sans utiliser les nombres d'oxydation):

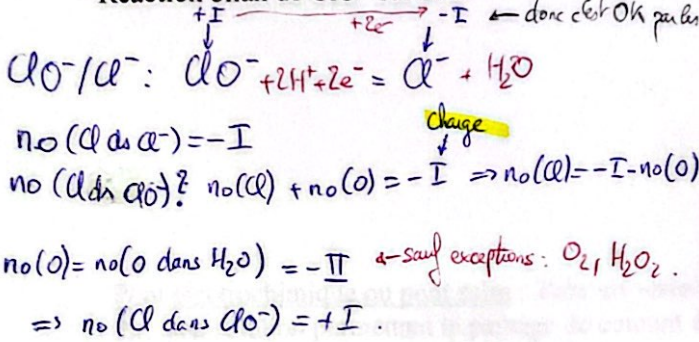
- Equilibrer l'élément concerné par l'oxydation ou la réduction.
- Equilibrer les atomes O par des molécules d'eau.
- Equilibrer les atomes H par des ions H⁺.
- Equilibrer les charges par des électrons.
- Vérifier par les n.o.

c.) Ecriture de l'équation bilan :

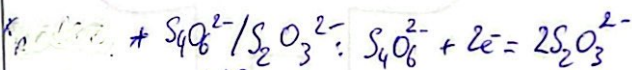
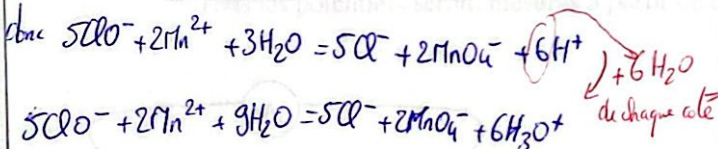
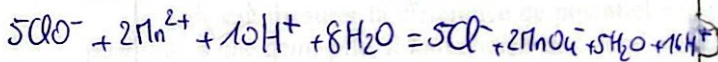
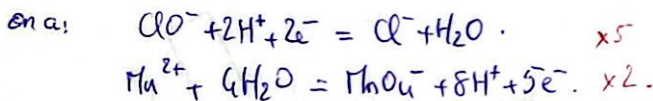
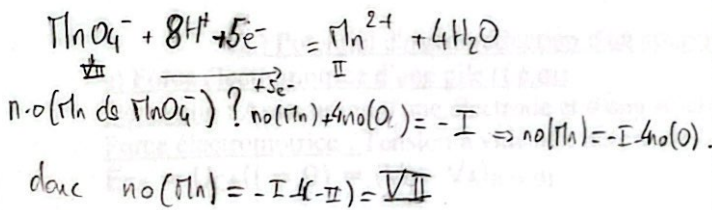
Il s'agit d'éliminer entre les deux demi-équations redox les électrons, afin qu'ils n'apparaissent pas dans l'équation bilan. L'équation bilan sera écrite avec des ions hydronium H₃O⁺ (ou des ions hydroxyde OH⁻, suivant l'acidité ou la basicité du milieu). Par défaut, on équilibre en milieu acide.

Exemples : ion hypochlorite ClO⁻ / Cl⁻; ion permanganate MnO₄⁻ / Mn²⁺; S₄O₆²⁻ / S₂O₃²⁻ ion thiosulfate

Réaction bilan de ClO⁻ sur Mn²⁺



MnO₄⁻/Mn²⁺, on fait réagir ClO⁻ sur Mn²⁺.



n.o(S dans S₂O₃²⁻)?

2n.o(S) + 3n.o(O) = -II ⇒ n.o(S) = $-\frac{II + 3n.o(O)}{2}$

donc n.o(S) = +II

n.o(S dans S₄O₆²⁻)?

4n.o(S) + 6n.o(O) = -II ⇒ n.o(S) = $-\frac{II + 6n.o(O)}{4}$

⇒ n.o(S) = $\frac{10}{4} = \frac{5}{2}$

n.o(S) = 5/2 ≠ II ← on fait la moyenne des n.o

⚠ cela signifie que les 4 S n'ont pas le même nb d'oxydation suivant leur position ds la structure de Lewis

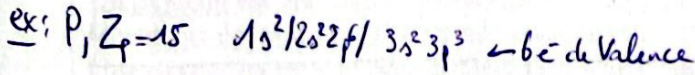
⚠ n.o(O) = -II, n.o(H) = +I

⚠ le temps sauf H₂, O₂, H₂O₂.

d.) Place dans la classification :

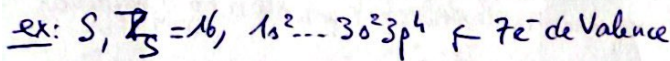
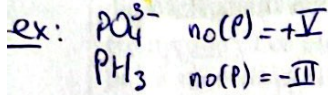
Un élément chimique de la n^{ème} ligne de la classification peut :

- être oxydé en perdant au maximum tous les électrons de sa couche de valence
- être réduit en remplissant au maximum sa couche de valence.

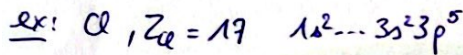


↳ peut être oxydé en perdant les 5e⁻ de val: no(P)=+V

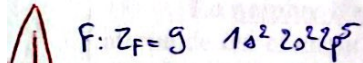
→ peut être réduit en remplissant sa couche de valence: 3s²3p⁶
 i.e gain de 3e⁻: no(P)=-III.



- perd au max 6e⁻: no(S)=+VI (ex: SO₃)
- gagne au max 2e⁻: no(S)=-II (ex: H₂S)



- perd au max 7e⁻: no(Cl)=+VII (ex: ClO₄)
- gagne au max 1e⁻: no(Cl)=-I (Cl⁻)



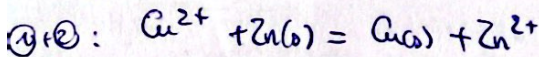
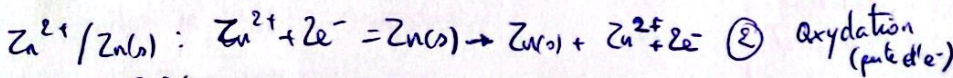
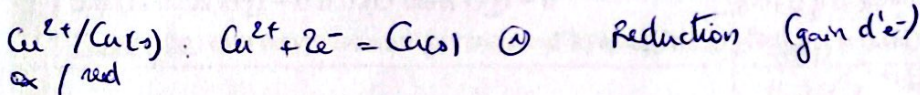
→ ne peut jamais d'e⁻ (+electrostatif): no(F)=0 ex: F₂.

- gagne au max 1e⁻: no(F)=-I ex: F⁻

II Potentiels d'électrode

1.) la pile Daniell : Zn²⁺ / Zn(s) et Cu²⁺ / Cu(s)

Expérimentalement : la plaque de zinc se recouvre spontanément de cuivre (rouge).
 La solution de sulfate de cuivre (bleue) se décolore.



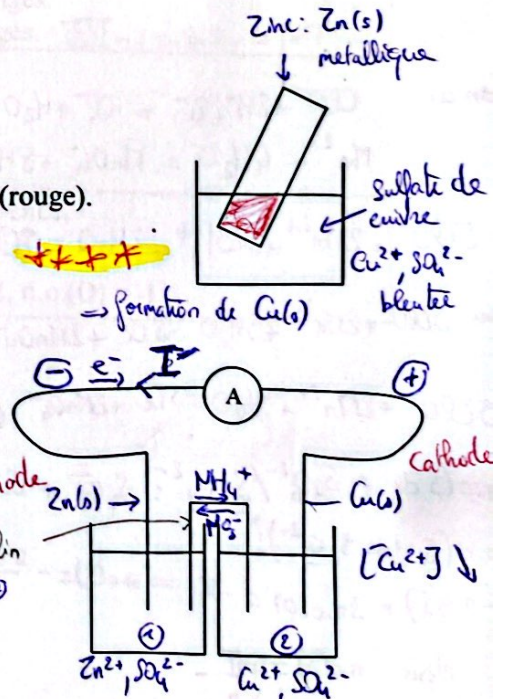
Zn fournit les e⁻ ⇒ sens des e⁻

⇒ I en sens inverse, les e⁻ ont attirés par une borne ①

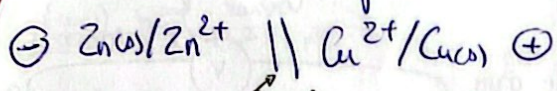
déplacement de NH₄⁺ de façon à garder ② neutre ([Cu²⁺] ↓)

"oxydation anodique" et "réduction cathodique" →

les e⁻ circulent dans les métaux et les ions en solution aqueuse (et ds le pont salin).



schématisation de la pile:



↑ pont salin

(on part de la borne \ominus et on fait ds le sens)

Pont électrochimique ou pont salin : Tube en verre (ou simple papier filtre) contenant un électrolyte, c'est à dire une solution permettant le passage du courant dans un gel : K^+ , Cl^- ou NH_4^+ , NO_3^- .
Le pont permet la fermeture du circuit électrique en évitant le mélange des solutions.

Cathode : Borne à laquelle se produit la réduction. Réduction cathodique.
Anode : Borne à laquelle se produit l'oxydation. Oxydation anodique.

2.) Potentiel d'oxydoréduction d'un couple redox

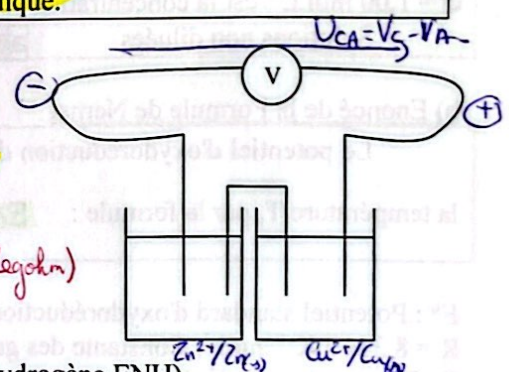
a) Force électromotrice d'une pile (f.é.m)

Demi-pile : Association d'une électrode et d'une solution aqueuse.

Force électromotrice : Tension à vide aux bornes de la pile ($i=0$).

$$E_{CA} = U_{CA}(i=0) = (V_C - V_A)(i=0)$$

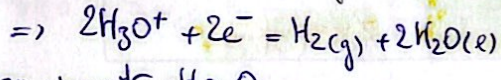
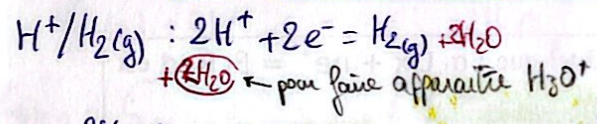
La voltétrie empêche le passage des courant (i) : $R_{\text{voltm}} \gg \gg (R_{\text{agolm}})$



b) Electrode standard à hydrogène ESH (ou Electrode normale à hydrogène ENH)

On peut mesurer la différence de potentiel entre deux électrodes, mais pour associer la valeur d'un potentiel à une demi-pile, il faut choisir une demi-pile de référence.

Tous les potentiels seront mesurés à partir de cette demi-pile.



on aimerait $\text{pH} \approx 0$

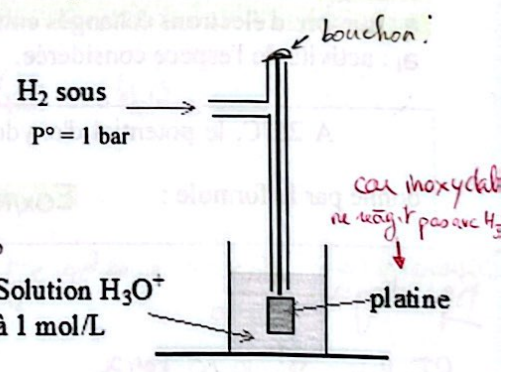
$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$ où $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}$ pour une sol^o diluée ($[\text{H}_3\text{O}^+] < 1\text{e}^{-2}$) à 1 mol/L

$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = x_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{n_{\text{Tot}}}$, pH peut tendre vers 0 pas valable.

fraction molaire si sol^o pas diluée.

platine : inoxydable, conduit les e^-

Plaque de Platine : (Platine en poudre) : "noir de Platine" pour augmenter la surface d'échange



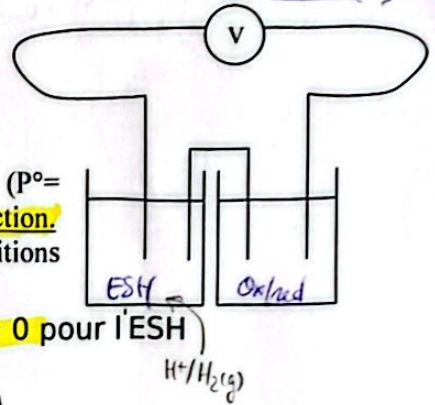
\Rightarrow impossible à utiliser sauf en labo acide fort et H_2 explosif.

$\Delta E \neq \text{champ elec}$ (chimie \neq physique)

$V_{\text{Ox/Red}} - V_{\text{ESH}} (I=0)$

c) Définition du potentiel d'oxydoréduction

Le **potentiel d'oxydoréduction** ou **potentiel d'électrode** d'un couple oxydant-réducteur est la force électromotrice de la pile constituée de la demi-pile du couple redox considéré et de l'ESH.



$E_{\text{Ox/Red}} = (V_{\text{Ox/Red}} - V_{\text{ESH}})_{(I=0)}$

Si les constituants de la demi-pile sont dans leur état standard ($P^0 = 1,00 \text{ bar}$, $c^0 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$), la fém est le **potentiel standard d'oxydoréduction**.

$E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} = (V_{\text{Ox/Red}} - V_{\text{ESH}})_{(I=0)}$ où Ox et Red sont dans les conditions standard

Par convention : $\forall T \ E^{\circ}(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{g})) = (V_{\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{g})} - V_{\text{ESH}})_{(I=0)} = 0$ pour l'ESH

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

3.) Formule de Nernst

a) Rappel sur les activités de différents corps

- Pour un gaz supposé parfait : $a_i = \frac{P_i}{P^0}$ P_i est la pression partielle, exprimée en bar. $P_i = x_i P$

où $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot.gaz}}}$ est la fraction molaire de l'espèce étudiée. $n_{\text{tot.gaz}} = \sum_{\text{gaz } i} n_i$

$P^0 = 1,00 \text{ bar}$ est la pression standard de référence ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$)

- Pour un corps pur condensé, (solide ou liquide), seul dans sa phase, $a_i = 1$.

- Pour les équilibres en phase liquide :

Solutions diluées

$a_i = 1$ pour le solvant.

$a_i = 1$ pour tout précipité.

$a_i = \frac{c_i}{c^0}$ pour les solutés

c_i est la concentration molaire, supposée faible, de l'espèce en solution, exprimée en mol.L^{-1} .

$c^0 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ est la concentration standard de référence

Solutions non diluées $a_i = x_i$

Δ voir fiche

Allez voir la fiche résumé sur les constituants de

b) Enoncé de la Formule de Nernst

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple Ox/Red tel que : $\alpha_i \text{ Ox} + n e^- = \beta_i \text{ Red}$ est donné, à

la température T, par la formule : $E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod_{\text{cote Ox}} a_{\text{Ox}}^{\alpha_i}}{\prod_{\text{cote Red}} a_{\text{Red}}^{\beta_i}} \right)$

E° : Potentiel standard d'oxydoréduction, à la température T (en Volt), donné à $\text{pH}=0$.

$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$. Constante des gaz parfaits

T : Température en Kelvin

$F = N_A . e = 96 500 \text{ C.mol}^{-1}$ Constante de Faraday

n : nombre d'électrons échangés entre l'oxydant et le réducteur. $\Delta n \neq C \times V$.

a_i : activité de l'espèce considérée.

A 25°C , le potentiel d'oxydoréduction d'un couple Ox/Red tel que : $\alpha_i \text{ Ox} + n e^- = \beta_i \text{ Red}$ est

donné par la formule : $E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{\prod_{\text{cote Ox}} a_{\text{Ox}}^{\alpha_i}}{\prod_{\text{cote Red}} a_{\text{Red}}^{\beta_i}} \right)$ *****

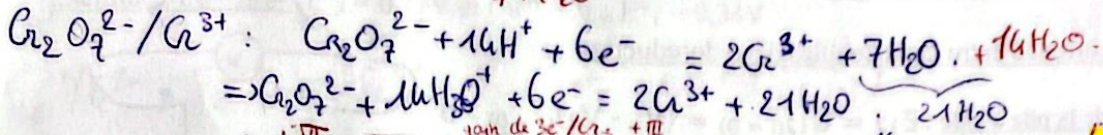
Rq: $\log x = \frac{\ln x}{\ln 10}$

$\frac{RT}{F} \ln x = \frac{RT}{F} \ln 10 \log x$
 $= \frac{8,314 \times 298}{96 500} \times 2,3$
 $= 0,059 \approx 0,06$

\uparrow
à savoir \heartsuit

Exemples: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$

$+14\text{H}_2\text{O}$ ← pour faire apparaitre H_3O^+ car H^+ existe pas en sol^o.



$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}}^{\circ} + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 \cdot C^{\circ 13}} \right)$$

! Ox Red

$$n.o(\text{Cr ds } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 2n.o(\text{Cr}) + 7n.o(\text{O}) = -II$$

pour l'homogénéité $\frac{(\text{mol}\cdot\text{L})^{15}}{(\text{mol}\cdot\text{L})^2 \times C^{\circ 13} \cdot 2 = 13}$

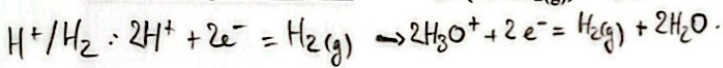
$$\Rightarrow n.o(\text{Cr}) = \frac{-II - 7n.o(\text{O})}{2}$$

$$\Rightarrow n.o(\text{Cr}) = \frac{14 - 2}{2} = VI$$

c) Les couples de l'eau

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

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23\text{V}$$



$$E_{\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2} = E_{\text{H}^+ / \text{H}_2}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot P_{\text{H}_2}^\circ}{P_{\text{H}_2} \times C^{\circ 2}} \right) \text{ car } a_{\text{H}_2(\text{g})} = \frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ}$$

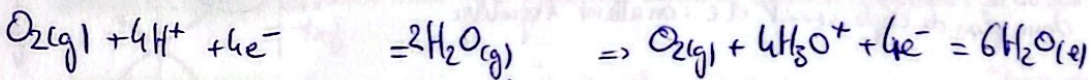
On prend $P_{\text{H}_2} = P^\circ$

on a $E_{\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2} = 0$

$$\Rightarrow E_{\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2} = 0 + \frac{0,06}{2} \log([\text{H}_3\text{O}^+]^2)$$

$$\Rightarrow E_{\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2} = -0,06 \text{ pH}$$

Eq: ESH: $\left. \begin{matrix} P_{\text{H}_2} = P^\circ \\ \text{pH} = 0 \end{matrix} \right\} \Rightarrow E_{\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2} = 0$ ← normal car condit^o standards.



$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{\text{O}_2} \times [\text{H}_3\text{O}^+]^4}{P^\circ \times 1 \times C^{\circ 4}} \right)$$

$$= 1,23 + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right) \rightarrow 0,06 \text{ pH}$$

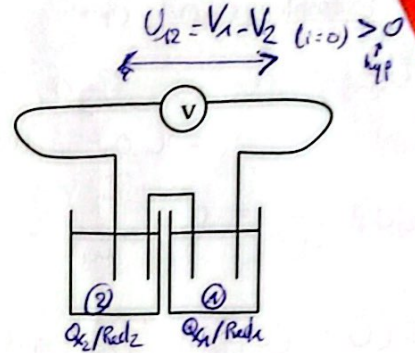
← on s'arrange tjr qd on a un gaz → cf -énoncé
= 0 car on prend $P_{\text{O}_2} = P^\circ$

$$\Rightarrow E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH. à } 25^\circ\text{C}$$

III Prévision des réactions d'oxydoréduction

1.) Concurrence entre deux couples d'oxydoréduction

Force électromotrice de la pile à vide : $E_{12} = U_{12}(i=0) = (V_1 - V_2)_{(i=0)} > 0$



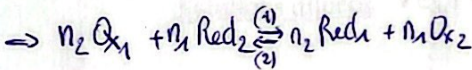
f. e.m de la pile: $E_{12} = (V_1 - V_2)_{(i=0)}$
 $= (V_1 + V_{ESH} + V_{ESH} - V_2)_{(i=0)}$
 $= ((V_1 - V_{ESH}) - (V_2 - V_{ESH}))_{(i=0)}$
 $= E_{Ox1/Red1} - E_{Ox2/Red2} > 0$ par hyp

donc $E_{Ox1/Red1} > E_{Ox2/Red2}$ donc d'e-

on remplace (V) par (A) : $i \neq 0$, circulation de I

Ox_1/Red_1 : $Ox_1 + n_1 e^- = Red_1$ ← réduction cathodique, Ox_1 capte les e-, réduct

Ox_2/Red_2 : $Red_2 = Ox_2 + n_2 e^-$ ← oxydation anodique, Red_2 donne les e-, oxyde



Si $E_{Ox1/Red1} > E_{Ox2/Red2}$: react° spontanée sens (1)

On note $\begin{cases} E_1 = E_{Ox1/Red1} \\ E_2 = E_{Ox2/Red2} \end{cases}$ $10^{\frac{n_1(E_1 - E_1^0)}{0,06}} = \frac{a_{Ox1}}{a_{Red1}} L_1$

$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{n_1} \log \left(\frac{a_{Ox1}}{a_{Red1}} \right) \xrightarrow{a_{Ox1} \downarrow} E_1 \downarrow$

$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{n_2} \log \left(\frac{a_{Ox2}}{a_{Red2}} \right) \xrightarrow{a_{Red2} \downarrow} E_2 \uparrow$

$10^{\frac{n_2(E_2 - E_2^0)}{0,06}} = \frac{a_{Ox2}}{a_{Red2}} L_2$

$K^0 = \frac{L_1^{n_1}}{L_2^{n_2}} = 10^{\frac{n_1 n_2}{0,06} ((E_2 - E_2^0) - (E_1 - E_1^0))}$

$K^0 = \frac{(a_{Red1})^{n_2} \times (a_{Ox2})^{n_1}}{(a_{Ox1})^{n_2} \times (a_{Red2})^{n_1}}$

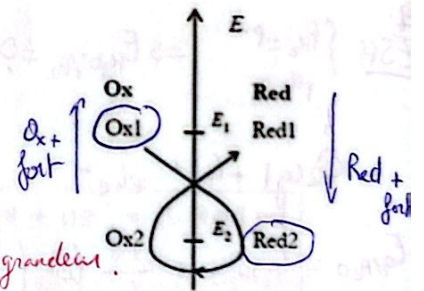
La réaction se produit jusqu'à égalité des potentiels $E_1 = E_2$

On a alors $U_{12} = 0$ donc plus de déplacement d'e-: on atteint l'équilibre

⚠ pour prévoir le sens d'une réact°, on compare souvent les E^0 , au lieu des E

Cela ne fonctionne que si l'écart entre les E^0 est suffisant et si les a_i sont de même ordre de grandeur.

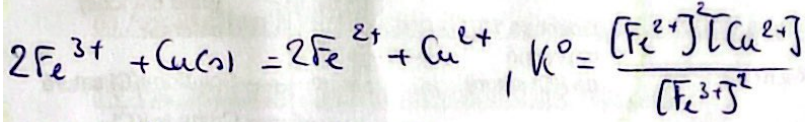
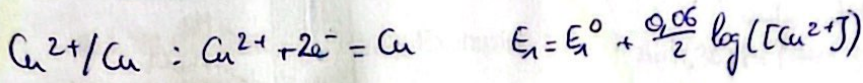
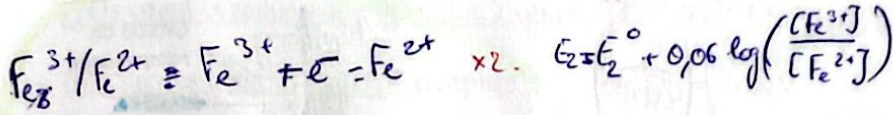
Classement des potentiels



La réaction qui se produit spontanément est la réaction de l'oxydant du couple de potentiel le plus fort sur le réducteur du couple de potentiel le plus faible.

2.) Détermination d'une constante d'équilibre

Exemple : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E_2^0 = 0,77\text{V}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$ $E_1^0 = 0,34\text{V}$



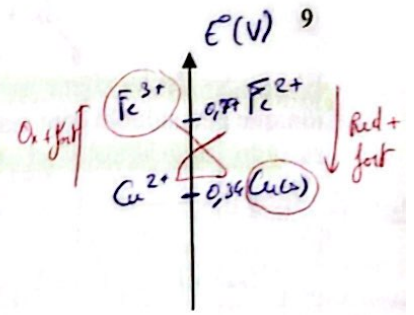
À l'équilibre, on a $E_1 = E_2$.

$$E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log([\text{Cu}^{2+}]) = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2}\right) = E_2^0 - E_1^0$$

$$\Rightarrow K^0 = 10^{\frac{2}{0,06}(E_2^0 - E_1^0)} \quad \text{Rq: } K^0 = 10^{\text{ppcm}(n_1, n_2) \left(\frac{E_2^0 - E_1^0}{0,06}\right)}$$

à redémo à chaque exemple ~~***~~



3.) Les différents types d'électrode (ou de demi-piles)

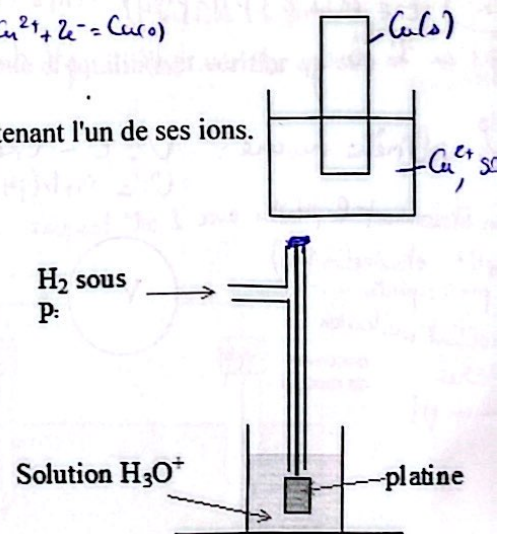
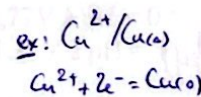
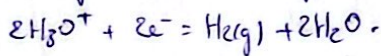
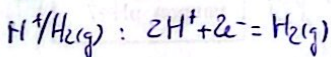
a) Description

Electrodes de première espèce

- **Electrode métallique** : lame métallique plongeant dans une solution contenant l'un de ses ions.

- **Electrode à gaz** : Lame de platine platiné plongeant dans une solution contenant l'oxydant ou le réducteur sous forme d'ions, l'autre forme étant un gaz barbotant en solution.

ex: électrode à hydrogène:

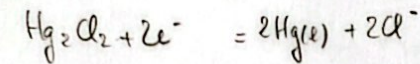


la + utilisée (bien mais dur à retenir)

Electrodes de deuxième espèce : Electrode mettant en jeu un précipité : Métal en contact avec un composé ionique peu soluble contenant un de ses ions.

ex : **Electrode au calomel saturé** $Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)$

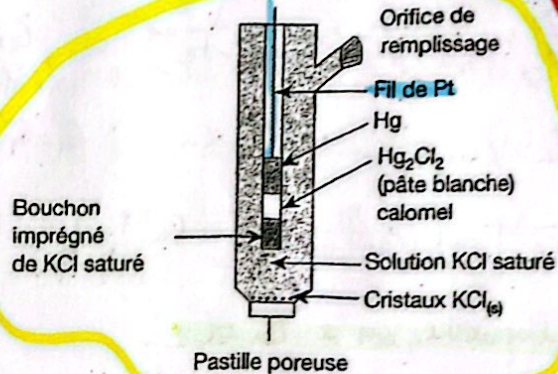
ex: $Hg_2Cl_2 / Hg(l)$
 calomel (composé ionique peu soluble) / mercure (métal)



$$E = E^0_{Hg_2Cl_2/Hg} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a_{Hg_2Cl_2(s)}}{a_{Hg}^2 a_{Cl^-}^2} \right)$$

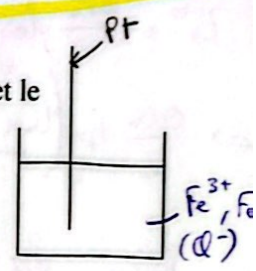
$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{c_{Cl^-}}{[Cl^-]^2} \right)$$

sol° de $KCl_{(s)}$ saturée:
 (en fange excès) $\Rightarrow [Cl^-] = cste$
 $\Rightarrow E = cste$
 sel de référence



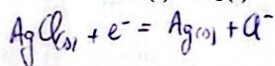
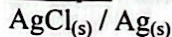
Electrodes de troisième espèce : Electrode avec l'oxydant et le réducteur en phase aqueuse

Fil métallique inattaquable (platine) plongeant dans une solution contenant à la fois l'oxydant et le réducteur.



b) Application à la mesure de pH: Electrode de seconde espèce, comme l'électrode au calomel saturé.

Exemple : Electrode de verre (électrode au chlorure d'argent)



$$E = E^0 + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{a_{AgCl}}{a_{Ag} \times a_{Cl^-}} \right)$$

$$= E^0 + 0,06 \log \left(\frac{c}{[Cl^-]} \right)$$

sol° saturée en KCl $\Rightarrow [Cl^-] = cste$.

$\Rightarrow E_{ref} = cste$ peut servir d'électrode de ref

membrane de verre

exp) $E = a + b(pH - pH_{ref})$

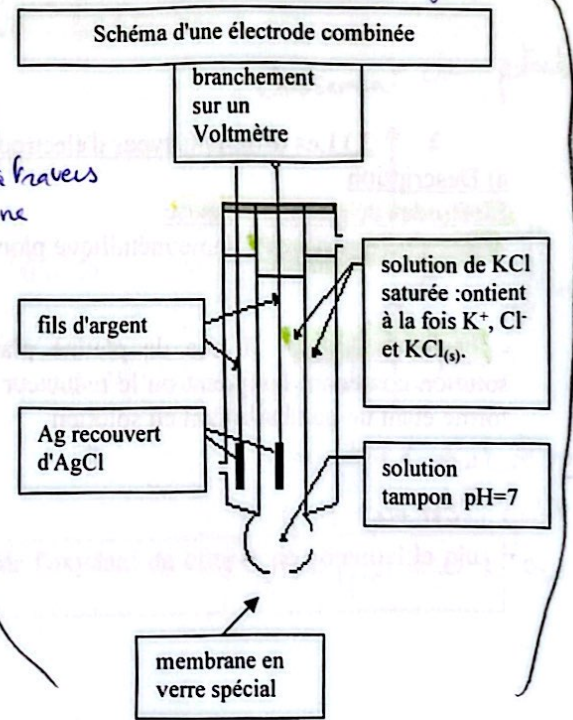
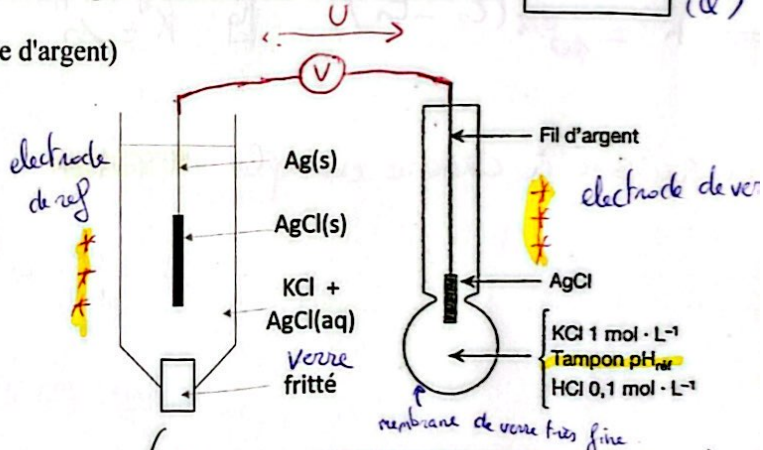
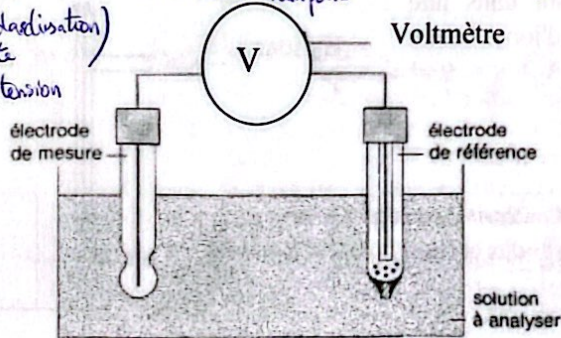
qd on la plonge ds une sol° de pH dosé $\Rightarrow H^+$ peuvent passer à travers la membrane

de voltmétrie mesurée: $V = E - E_{ref}$
 $V = a + b(pH - pH_{ref}) - E_{ref}$

En étalonnant le pHmètre avec 2 sol° tampons

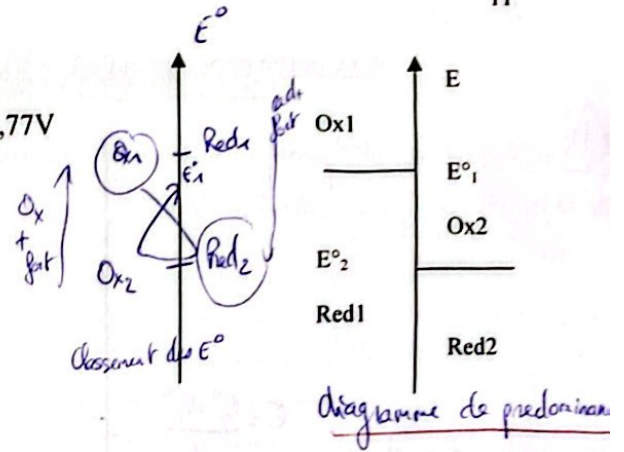
(pH 7 : standardisation)
 (pH 4 : pente)

on obtient une tension affichée égale au pH



4.) Domaines de prédominance à 25°C

- a) Oxydant et réducteur en solution Exemple : Fe^{3+} / Fe^{2+} $E^{\circ}_1 = 0,77V$
- b) L'un des deux est solide Exemple : $Fe^{2+} / Fe_{(s)}$ $E^{\circ}_2 = -0,44V$
- c) L'un des deux est gazeux Exemple : $Cl_{2(g)} / Cl^{-}$ $E^{\circ}_3 = 1,36V$
- d) Application à la prévision d'une réaction en solution aqueuse.



IV Facteurs modifiant la prévision d'une réaction

1.) Influence du pH

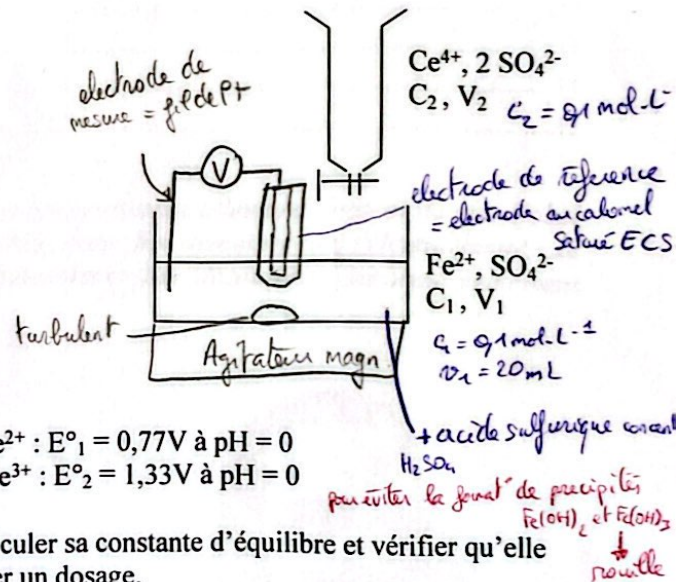
Exemple : MnO_4^- / Mn^{2+} : $E^{\circ}_1 = 1,51V$

2.) Influence de la précipitation

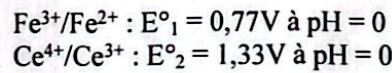
Exemple : $Ag^+ / Ag_{(s)}$: $E^{\circ}_1 = 0,80V$
 $AgBr_{(s)}$ $pK_s = 12,3$

V Dosage d'oxydoréduction par potentiométrie : Dosage de Fe^{2+} par Ce^{4+}

1.) Dispositif expérimental



*** 2.) Etude préliminaire à 25°C
 On considère les deux couples redox :



Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage, calculer sa constante d'équilibre et vérifier qu'elle est bien quasi-totale et peut donc être utilisée pour effectuer un dosage.

3.) Etude théorique $E = f(x)$

$x = \frac{V_2}{V_{eq}}$

Montrer que :

Pour $x < 1$: $E = E_1^{\circ} + 0,06 \log\left(\frac{x}{1-x}\right)$

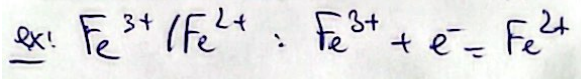
Pour $x = 1$: $E = \frac{E_1^{\circ} + E_2^{\circ}}{2}$

Pour $x > 1$: $E = E_2^{\circ} + 0,06 \log(x - 1)$

4) domaines de prédominance à 25°C

(p. 11)

a) Ox Red en sol°



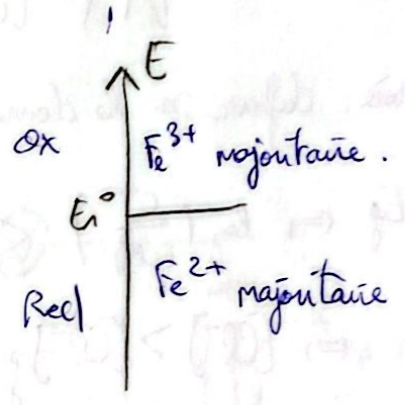
$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$$

Ox: Fe^{3+} majoritaire si $[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$.

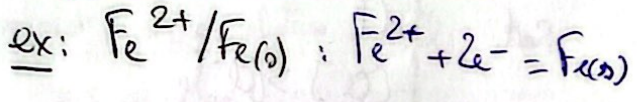
si $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} > 1 \Rightarrow \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) > 0 \Rightarrow E > E_1^0$

donc $[Fe^{2+}]$ majoritaire pour $E < E_1^0$.

- $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$ pour $E = E_1^0$



b) l'un des 2 est solide:



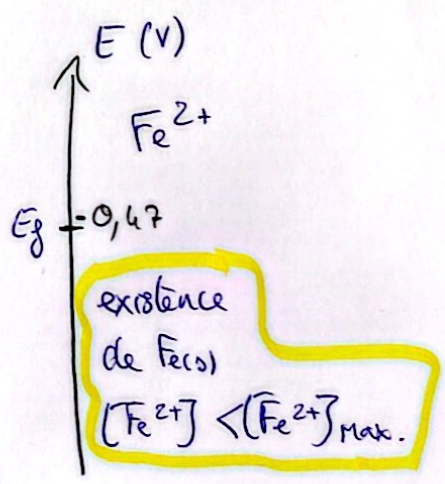
$$E = E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{2+}]}{c^0 \times 1} \right) \text{ car } a_{Fe(s)} = 1.$$

On cherche un domaine d'existence pour $Fe(s)$ (comme pr T174)

Frontière: définie par la donnée de $[Fe^{2+}]_{max}$ obtenue en l'absence de $Fe(s)$.
 Quand $Fe(s)$ apparaît, $[Fe^{2+}] < [Fe^{2+}]_{max}$ par conservat° de la matière.
 (Note: si on dépasse $[Fe^{2+}]_{max}$ on a du $Fe(s)$ et on a perdu ce qu'il fallait pour en créer)

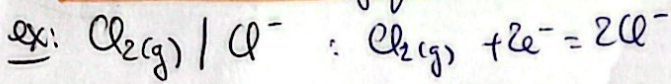
$\Rightarrow \log [Fe^{2+}] < \log [Fe^{2+}]_{max}$
 $\Rightarrow E < E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log [Fe^{2+}]_{max}$ par op.
 $\Rightarrow E < E_{frontière} = E_g$

donnée énoncé: $[Fe^{2+}]_{max} = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$
 La $E_g = -0,47 \text{ V}$



⚠ $[Fe^{2+}]_{max} = [Fe^{2+}]_f \leftarrow$ donnée de l'énoncé

c) L'un des 2 est gazeux:



$$E = E_3^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \right) \quad \text{ou} \quad \begin{cases} a_{\text{Cl}_2} = \frac{P_{\text{Cl}_2}}{P^\circ} \\ a_{\text{Cl}^-} = \frac{[\text{Cl}^-]}{C^\circ} \end{cases}$$

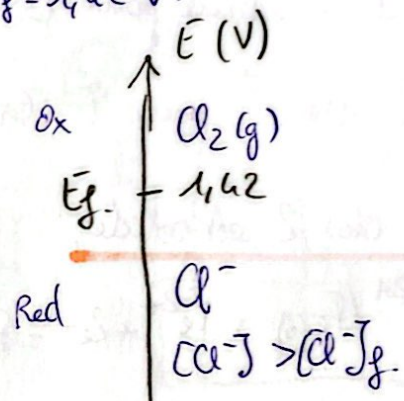
$$\Rightarrow E = E_3^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{\text{Cl}_2} C^{\circ 2}}{P^\circ [\text{Cl}^-]^2} \right) \quad \leftarrow \text{En g\u00e9n\u00e9ral, on fixe } P_{\text{Cl}_2} = P^\circ$$

Fronti\u00e8re: d\u00e9finie par la donn\u00e9e de $[\text{Cl}^-]_f = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$E < E_f \Leftrightarrow \log \left(\frac{C^{\circ 2}}{[\text{Cl}^-]^2} \right) < \log \left(\frac{C^{\circ 2}}{[\text{Cl}^-]_f^2} \right)$$


$$\Leftrightarrow [\text{Cl}^-] > [\text{Cl}^-]_f \quad \text{par op}^\circ.$$

$$\hookrightarrow E_f = 1,42 \text{ V.}$$



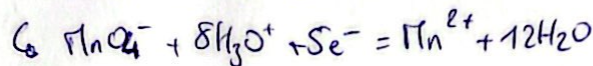
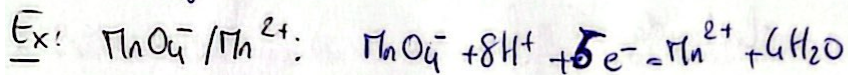
d) pr\u00e9vision d'une react\u00e9 en sol\u00e9 aqueuse:

Ox₁ et Red₂ vont r\u00e9agir s'ils n'ont pas de domaine de potentiel en commun.

 dans TM5, on utilise un classement de potentiels pour pr\u00e9voir le sens de r\u00e9action

IV / Facteurs modifiant la prévision d'une réaction

1) Influence du pH



$$E = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}] \times 1^{12} \times C^{\circ 8}} \right)$$

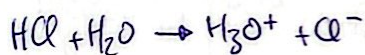
$$E = E_1^{\circ} + \frac{8 \times 0,06}{5} \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

$$E = E_1^{\circ} - \frac{8 \times 0,06}{5} \text{pH} + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

On veut mesurer E : on fait cette expérience:

↳ V mesure E .

on peut verser en solution: HCl :



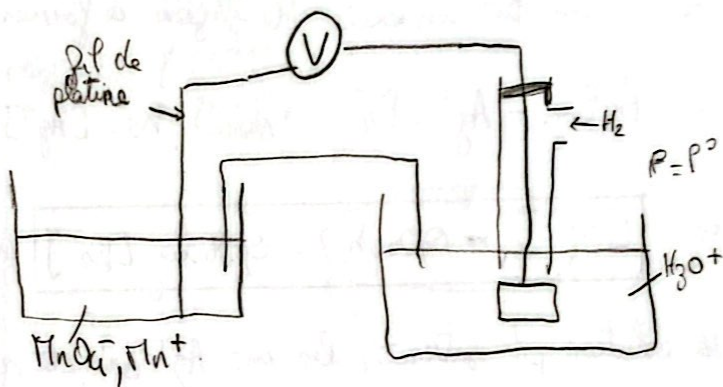
on fait varier le pH de façon importante.

E peut être très éloigné de E°

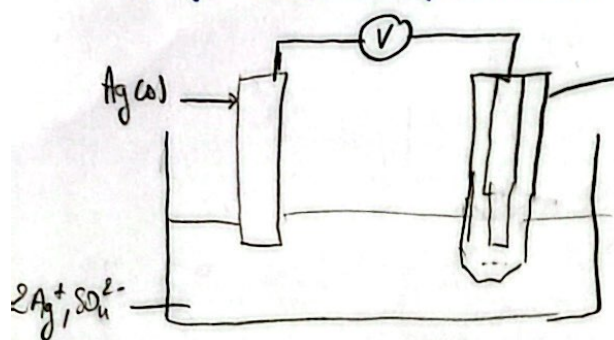
$$\boxed{E_1^{\circ} = E_1^{\circ} - 0,096 \text{ pH}}$$

potentiel standard modifié

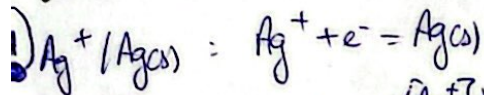
pour prévoir le sens de la réaction, il faudrait comparer les E_1° plutôt que les E°



2) Influence de la précipitation



Électrode au calomel saturé (ou électrode au chlorure arg.)
= électrode de ref.



$$E = E_1^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1} \right) \quad \text{et } U = E - E_{\text{ref}}$$

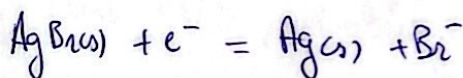
on ajoute du Br^- en excès de façon à former AgBr(s) . La solution est saturée
→ K_s atteint

on a: $\text{AgBr(s)} = \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$ donc $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Br}^-]}$

donc $E = E_1^\circ + 0,06 \log K_s - 0,06 \log [\text{Br}^-]$ ①

2) Si la solution est saturée, les ions Ag^+ ont été remplacés par AgBr(s)

→ $\text{Ag}^+ / \text{Ag(s)}$ a été remplacé par $\text{AgBr(s)} / \text{Ag(s)}$



$$E = E_{\text{AgBr(s)}/\text{Ag(s)}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{1}{[\text{Br}^-]} \right) \quad \text{car } a_{\text{AgBr(s)}} = a_{\text{Ag(s)}} = 1.$$

donc $E = E_{\text{AgBr(s)}/\text{Ag(s)}}^\circ - 0,06 \log \left(\frac{1}{[\text{Br}^-]} \right)$ ②

① = ② car on a calculé la même chose de 2 manières différentes

par unité, $E_{\text{AgBr(s)}/\text{Ag(s)}}^\circ = E_1^\circ - 0,06 \log K_s$ AN: $E_{\text{AgBr(s)}/\text{Ag(s)}}^\circ = 0,06 \text{ V}$

on remarque: de Ag^+ / Ag à $\text{AgBr(s)} / \text{Ag}$: E° a diminué

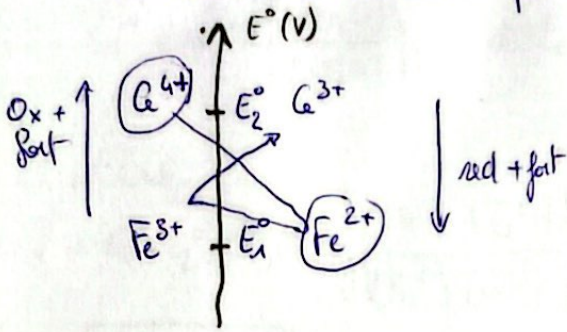
donc le pouvoir oxydant de Ag^+ a diminué lors de la précipitation

Ag^+ est + oxydant que AgBr(s)

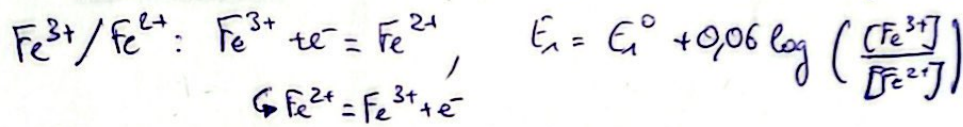
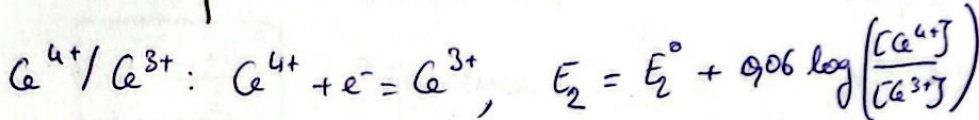
V. Dosage d'oxydoreduction par potentiometrie

2) Etude préliminaire :

- Prévision du sens de la réaction pour un classement des E° .



Rq: En général, $E_2^\circ - E_1^\circ \geq 0,25 \text{ V} \Rightarrow \text{react}^\circ \text{ total}$



	Ce^{4+}	$+$	Fe^{2+}	$=$	Ce^{3+}	$+$	Fe^{3+}
EI:	$C_2 V_2$		$C_1 V_1$		0		0
E _{eq} :	$C_2 V_2 - \xi$		$C_1 V_1 - \xi$		ξ		ξ
Equivalence:	0		0		ξ_{eq}		ξ_{eq}
$V_2 < V_{2eq}$	0		$C_1 V_1 - C_2 V_2$		ξ_1		ξ_1
$V_2 > V_{2eq}$	$C_2 V_2 - C_1 V_1$		0		ξ_2		ξ_2

$$E_{eq} = C_2 V_{2eq} = C_1 V_1 \quad \text{①}$$

$$\Rightarrow V_{2eq} = \frac{C_1 V_1}{C_2} = 20 \text{ mL}$$

$$\xi_1 = C_2 V_2$$

$$\xi_2 = C_1 V_1$$

⚠ equivalence ≠ équité

$$K^\circ = \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]}$$

à l'équilibre : il y a égalité des potentiels
 $E_1 = E_2$

$$E_1^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = E_2^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right)$$

$$\Rightarrow E_2^\circ - E_1^\circ = 0,06 \log K^\circ$$

$$\Rightarrow K^\circ = 10^{\frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,06}} \approx 2 \cdot 10^9 > 10^3 \Rightarrow \text{reaction totale}$$

3) Etude Théorique:

$$x = \frac{V_2}{V_{2eq}} \stackrel{①}{=} \frac{C_2 V_2}{C_2 V_{2eq}} = \frac{C_2 V_2}{C_1 V_1}$$

A tout instant, on est dans un état d'équilibre, $E_1 = E_2 = E$

a) $V_2 < V_{2eq} \Rightarrow x < 1$:

$$E = E_1 = E_1^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$$

$$= E_1^\circ + 0,06 \log \left(\frac{C_2 V_2}{C_1 V_1 - C_2 V_2} \times \frac{V_T}{V_T} \right) \text{ d'après le bilan.}$$

$$= E_1^\circ + 0,06 \log \left(\frac{V_2}{V_{2eq} - V_2} \right) \text{ car } C_1 V_1 = C_2 V_{2eq}$$

$$= E_1^\circ + 0,06 \log \left(\frac{\frac{V_2}{V_{2eq}}}{1 - \frac{V_2}{V_{2eq}}} \right)$$

$$\boxed{E = E_1^\circ + 0,06 \log \left(\frac{x}{1-x} \right)} \text{ pour } x < 1.$$

Rq: pour $V_2 = \frac{V_{2eq}}{2}$

$$E = E_1^\circ + 0,06 \log \left(\frac{\frac{V_{2eq}}{2}}{\frac{V_{2eq}}{2}} \right)$$

$$\Rightarrow E = E_1^\circ$$

b) $V_2 > V_{2eq} \Rightarrow x > 1$:

$$E = E_2 = E_2^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \right)$$

$$= E_2^\circ + 0,06 \log \left(\frac{C_2 V_2 - C_1 V_1}{C_1 V_1} \times \frac{V_T}{V_T} \right)$$

$$= E_2^\circ + 0,06 \log \left(\frac{C_2 V_2 - C_2 V_{2eq}}{C_2 V_{2eq}} \right)$$

$$E = E_2^\circ + 0,06 \log \left(\frac{V_2 - V_{2eq}}{V_{2eq}} \right) \text{ pour } \frac{V_2}{2} > V_{2eq}$$

$$= E_2^\circ + 0,06 \log (x - 1)$$

Rq: $V_2 = 2V_{2eq} \Rightarrow x = 2$.

donc $E = E_2^\circ$.

c) équivalence : $z=1 \Rightarrow n_2 = n_{2eq}$

d'après le bilan: $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}] \left(= \frac{E_{eq}}{V_r} \right)$

et $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$ (négligeable)

$$E_1 = E_1^0 + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) \quad \text{et} \quad E_2 = E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \right)$$

on les somme pour simplifier les concentrations elles.

$$2E = E_1 + E_2$$

$$= E_1^0 + E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{E = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}} \text{ à l'équivalence.}$$



à redémo à chaque exemple

↳ ça dépend du nb de e^- échangés

4.) Courbe expérimentale $E = f(x)$

⚠ on exclut le 1^{er} point
de la courbe de façon systématique
car non représentatif

$$[Fe^{4+}]_0 = 0$$

$$[Fe^{3+}]_0 = 0 \quad \text{dans le bécher}$$

En réalité, il existe tjs en
solution des traces de Fe^{3+}

(oxydation de Fe^{2+} par O_2 de l'air)

$$E = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}$$

