

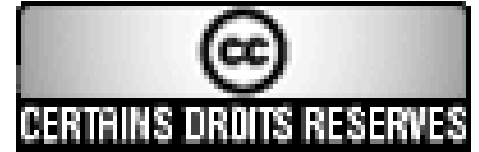
P.C.E.M.1 – PHYSICOCHIMIE DES SOLUTIONS ACQUEUSES

Cours de Thierry BRIERE



OXYDOREDUCTION

Aspect quantitatif



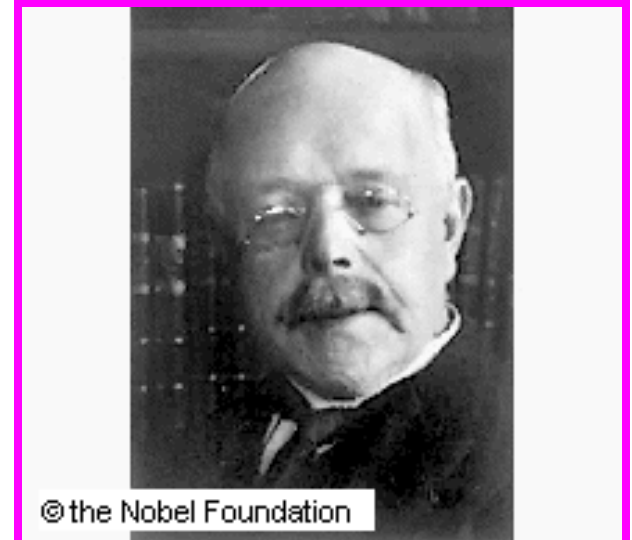
Cette page est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et **NON COMMERCIALES**, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

OXYDOREDUCTION

DEUXIEME PARTIE

ASPECT QUANTITATIF



Walther Nernst

$$E = E^0 + (RT/nF) \ln [Ox]/[Red]$$

Classement qualitatif des couples d'oxydoréduction

Il est possible de classer qualitativement les couples d'oxydoréduction les uns par rapport aux autres.

Nous avons dit plus haut qu'en général, il existe un sens privilégié dans lequel évolue les réactions d'oxydoréduction.

La constante d'équilibre étant dans ce sens très élevée et la réaction dans ce sens pouvant être considérée comme quasiment quantitative.

Nous avons admis que ce sens privilégié pouvait être prévu si l'on connaissait une grandeur caractéristique des couples d'oxydoréduction appelée Potentiel de Référence du couple.

Nous allons maintenant développer ce point.

Tout d'abord, nous allons examiner cela de manière purement qualitative. L'aspect quantitatif sera examiné ensuite.

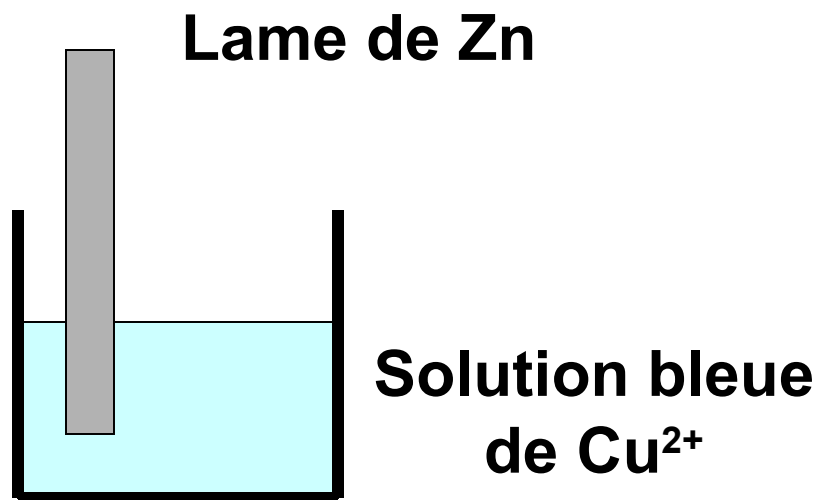
Exemple 1

Si on trempe une lame de Zinc dans une solution contenant l'ion Cuivre II (Cu^{2+}) on constate que la lame de Zinc se recouvre petit à petit d'un dépôt rouge de Cuivre métallique.

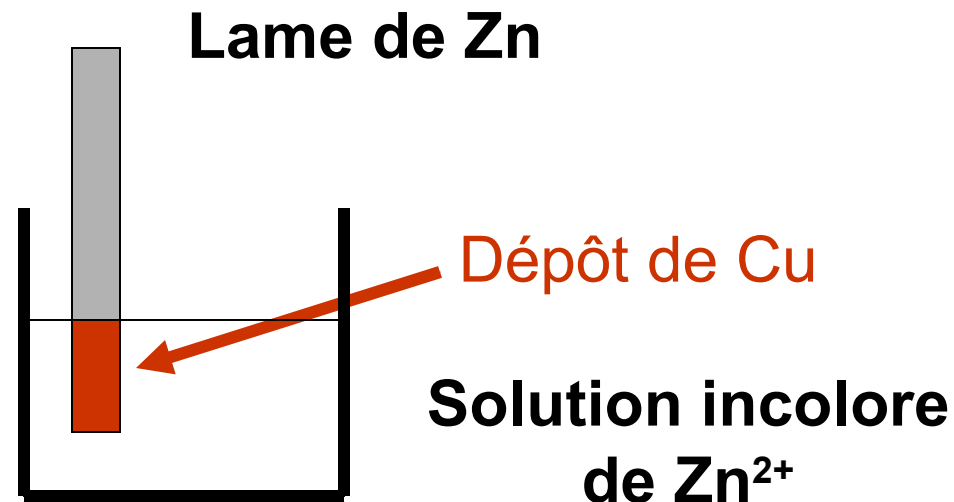
Simultanément, la solution initialement de couleur bleue (couleur de l'ion Cu^{2+} en solution aqueuse) se décolore petit à petit pour devenir finalement totalement incolore.

Si on analyse chimiquement la solution en fin d'expérience on constate que celle-ci ne contient plus l'ion Cu^{2+} qu'à l'état de traces quasiment indécélables et qu'elle contient en revanche une grande quantité d'ions Zn^{2+} absent en début d'expérience.

Début d'expérience



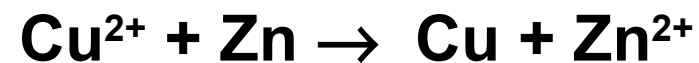
Fin d'expérience



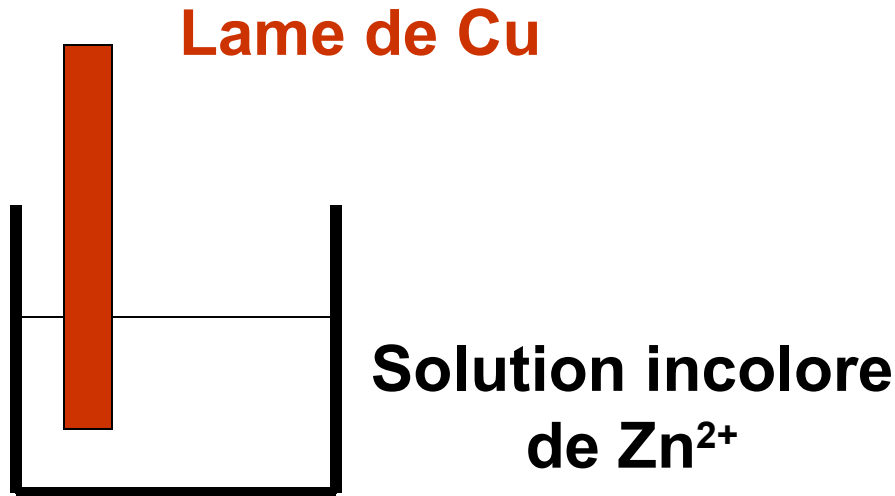
Interprétation

Cu^{2+} à été réduit : $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ Zn à été oxydé : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Il s'est globalement produit la réaction d'oxydoréduction



Si on réalise l'expérience inverse de tremper une lame de Cuivre dans une solution de Zn^{2+} on constate qu'il ne se produit aucun changement notable.



Il ne se passe RIEN.

Aucune réaction apparente !

On peut dire que l'ion Cu^{2+} est capable d'oxyder le métal Zinc

Alors que l'ion Zn^{2+} est incapable d'oxyder le métal Cuivre

On peut tout aussi bien dire que le métal Zinc est capable de réduire l'ion Cu^{2+}

Alors que le métal Cuivre est incapable de réduire l'ion Zn^{2+}

L'ion Cu^{2+} est donc un meilleur oxydant que l'ion Zn^{2+} ou ce qui revient au même le métal Zinc est un meilleur réducteur que le métal Cuivre.

Ces deux expériences montrent que la réaction d'oxydoréduction se produit pratiquement dans un seul sens et elles nous permettent de plus de classer les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} selon leur pouvoir oxydant ou les deux métaux Cu et Zn selon leur pouvoir réducteur.

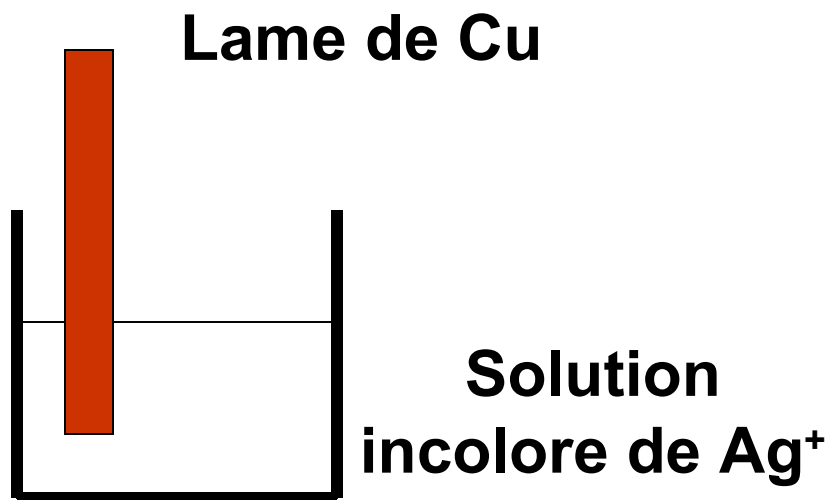
Exemple 2

Si on trempe une lame de Cuivre dans une solution contenant l'ion Argent I (Ag^+) on constate que la lame de Cuivre se recouvre petit à petit d'un dépôt d'Argent métallique.

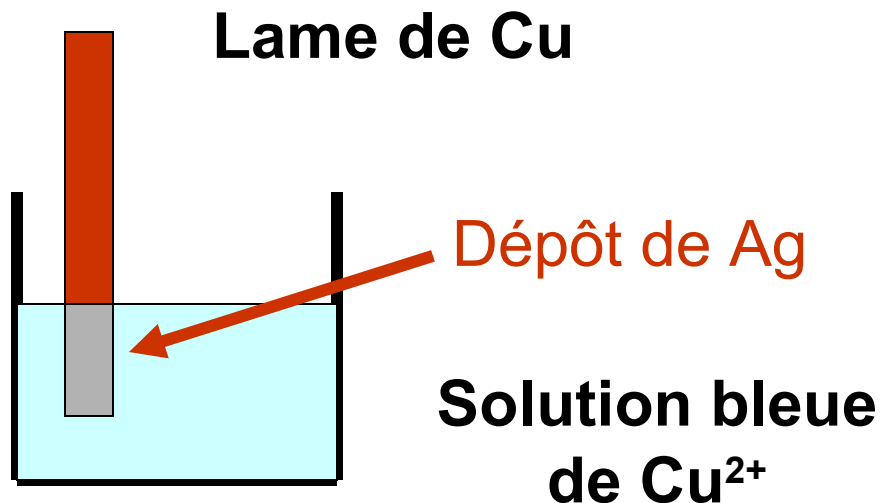
Simultanément, la solution initialement incolore se colore petit à petit en bleu (couleur de l'ion Cu^{2+} en solution aqueuse).

Si on analyse chimiquement la solution en fin d'expérience on constate que celle-ci ne contient plus l'ion Ag^+ qu'à l'état de traces quasiment indécélables et qu'elle contient en revanche une grande quantité d'ions Cu^{2+} absent en début d'expérience.

Début d'expérience



Fin d'expérience

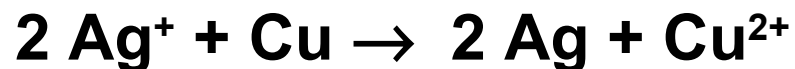


Interprétation

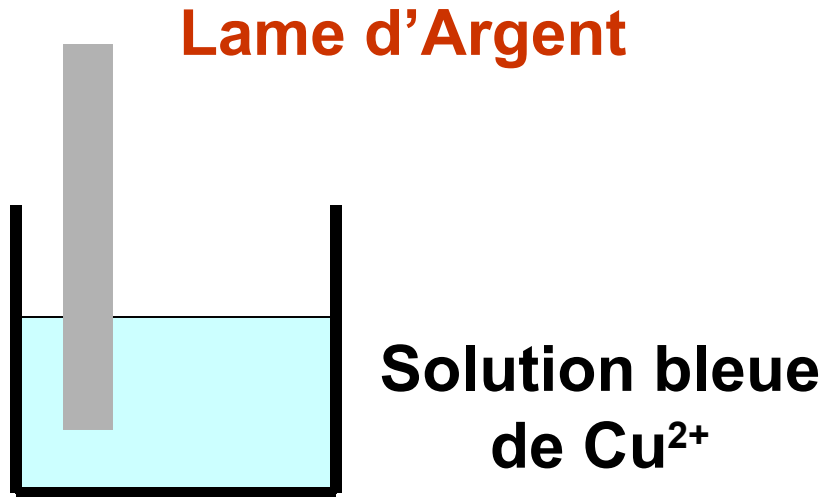
Ag^+ à été réduit : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

Cu à été oxydé : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

Il s'est globalement produit la réaction d'oxydoréduction



Si on réalise l'expérience inverse de tremper une lame d'Argent dans une solution de Cu^{2+} on constate qu'il ne se produit aucun changement notable.



Il ne se passe RIEN.

Aucune réaction apparente !

On peut dire que l'ion Ag^+ est capable d'oxyder le métal Cuivre

Alors que l'ion Cu^{2+} est incapable d'oxyder le métal Argent

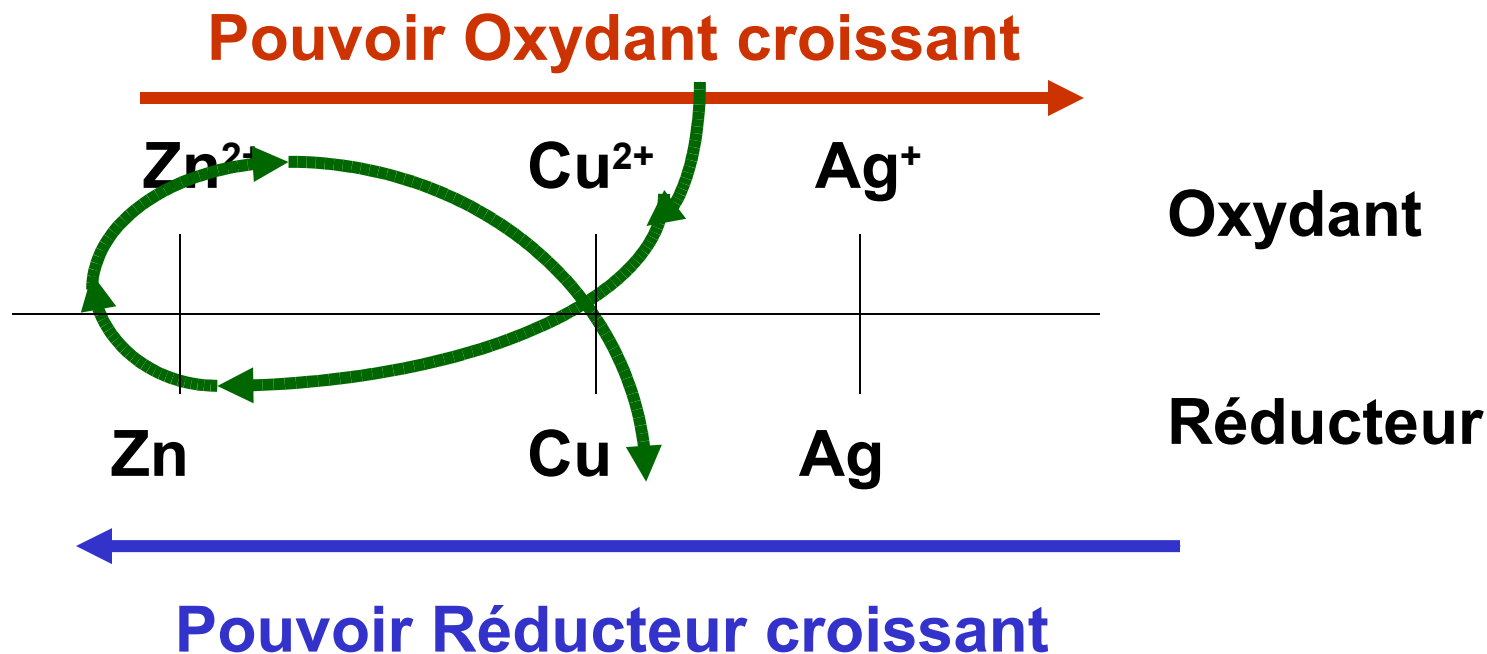
On peut tout aussi bien dire que le métal Cuivre est capable de réduire l'ion Ag^+

Alors que le métal Argent est incapable de réduire l'ion Cu^{2+}

L'ion Ag^+ est donc un meilleur oxydant que l'ion Cu^{2+} ou ce qui revient au même le métal Cuivre est un meilleur réducteur que le métal Argent.

Ces deux expériences montrent que la réaction d'oxydoréduction se produit pratiquement dans un seul sens et elles nous permettent de plus de classer les ions Cu^{2+} et Ag^+ selon leur pouvoir oxydant ou les deux métaux Cu et Ag selon leur pouvoir réducteur.

Classement qualitatif des espèces Oxydantes et réductrices



On peut généraliser ce type d'expériences avec divers couples et ainsi pouvoir classer tous les couples oxydoréducteurs selon la force de leur oxydant (ou celle de leur réducteur).

L'oxydant le plus puissant réagira avec le réducteur le plus puissant lors de la réaction spontanée on retrouve la «règle» du α .

Piles électrochimiques

Nous avons vu qu'au cours d'une réaction rédox, des électrons étaient transférés de l'oxydant d'un couple au réducteur d'un autre couple.

Il est possible de réaliser ce transfert d'électrons d'un couple à l'autre sans mélanger les réactifs, par l'intermédiaire de **deux électrodes** et d'un **conducteur extérieur**.

On a alors une **PILE électrochimique**

Les deux demi-réactions d'oxydation et de réduction ont alors lieu dans deux compartiment séparés.

Le compartiment où à lieu l'oxydation est appelé le compartiment Anodique (ou plus simplement Anode).

Le compartiment où à lieu la réduction est appelé le compartiment Cathodique (ou plus simplement Cathode).

ANODE **OXYDATION** $\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1 + n_1 e^-$

CATHODE **REDUCTION** $\text{Ox}_2 + n_2 e^- \rightarrow \text{Red}_2$

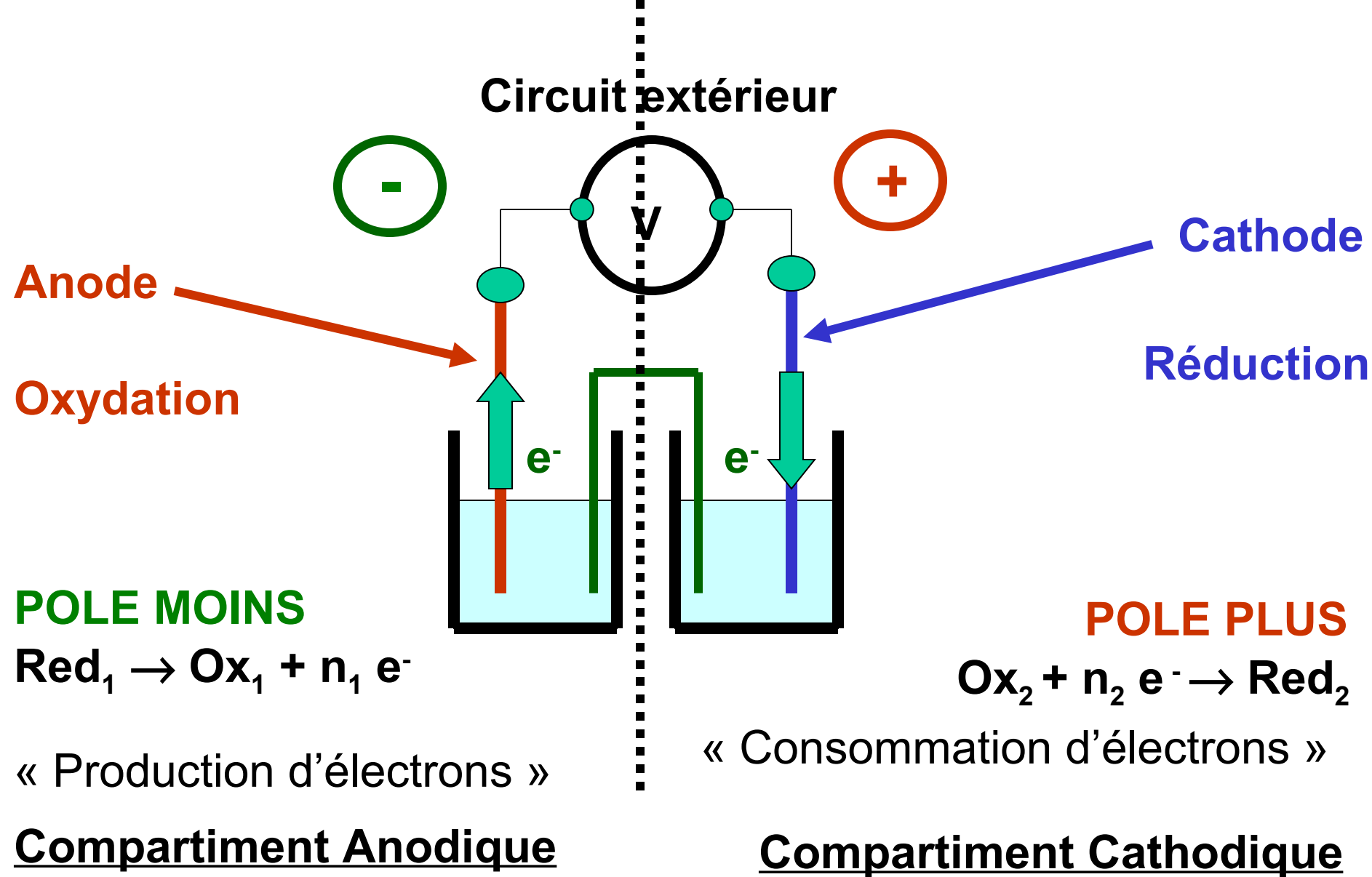
A l'anode il y a « apparition » d'électrons grâce à la 1/2 réaction d'oxydation.

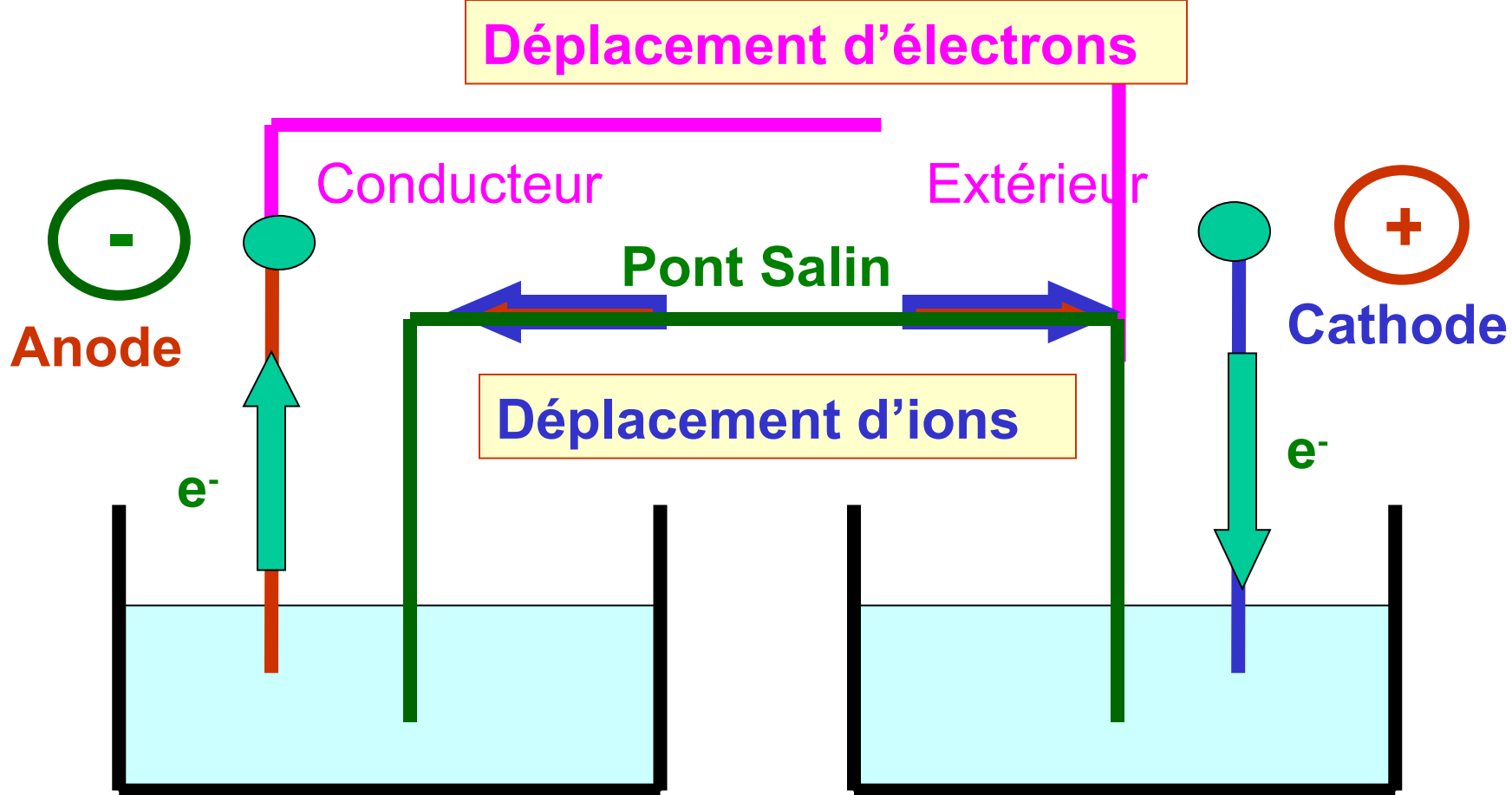
Les électrons « formés » à l'Anode vont circuler dans le conducteur extérieur et vont finalement atteindre la Cathode.

A la Cathode les électrons seront « consommés » par la 1/2 réaction de réduction.

Des électrons circulent donc dans le conducteur extérieur. Il y a bien création d'un courant électrique.

Les électrons circulent de l'Anode qui est donc le pôle MOINS de la pile vers la Cathode qui est son pôle PLUS.





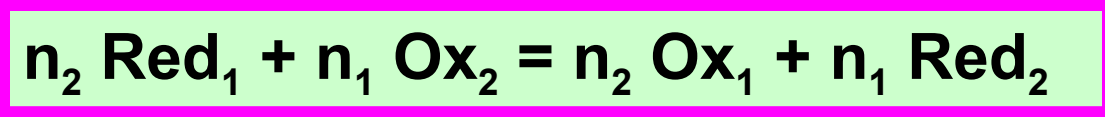
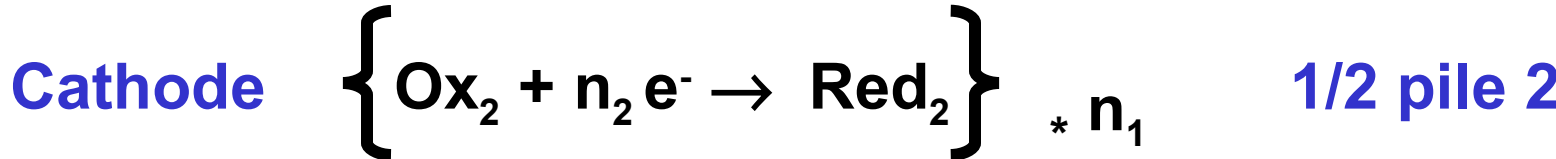
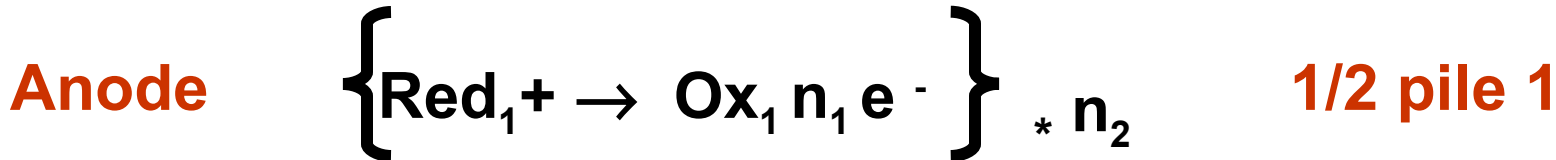
Pour que le circuit soit fermé, il est nécessaire de relier les deux compartiments par un pont salin.

Ce pont salin est généralement constitué par un gel (Agar-Agar) contenant un sel ionique appelé électrolyte (souvent KNO_3).

Les ions contenus dans le gel sont libres de se déplacer et assurent ainsi la continuité du circuit électrique.

Bien entendu, le nombre d'électrons qui part de l'anode doit être égal à celui qui parvient à la cathode.

D'un point de vue chimique, la réaction qui se produit est la réaction d'oxydoréduction « normale » entre les couples 1 et 2.



Réaction globale de la pile

Cette réaction est obtenue sans mélange des réactifs entre eux !

f.e.m d'une pile

Une pile électrochimique produit donc un courant électrique. D'un point de vue énergétique il y a transformation d'énergie chimique (de la réaction) en énergie électrique.

La pile possède deux pôles électriques entre lesquels règne une différence de potentiel (ou tension électrique).

Le potentiel du pôle PLUS (Cathode) est bien entendu supérieur à celui du pôle MOINS (Anode).

La force électromotrice (ou f.e.m) de la pile est la différence de potentiel entre ses deux bornes.

La f.e.m d'une pile est par convention toujours positive.

$$\text{f.e.m} = \Delta E = E^+ - E^-$$

Potentiel standard d'oxydoréduction

La mesure des f.e.m des piles est à l'origine de la notion de potentiel de référence des couples d'oxydoréduction.

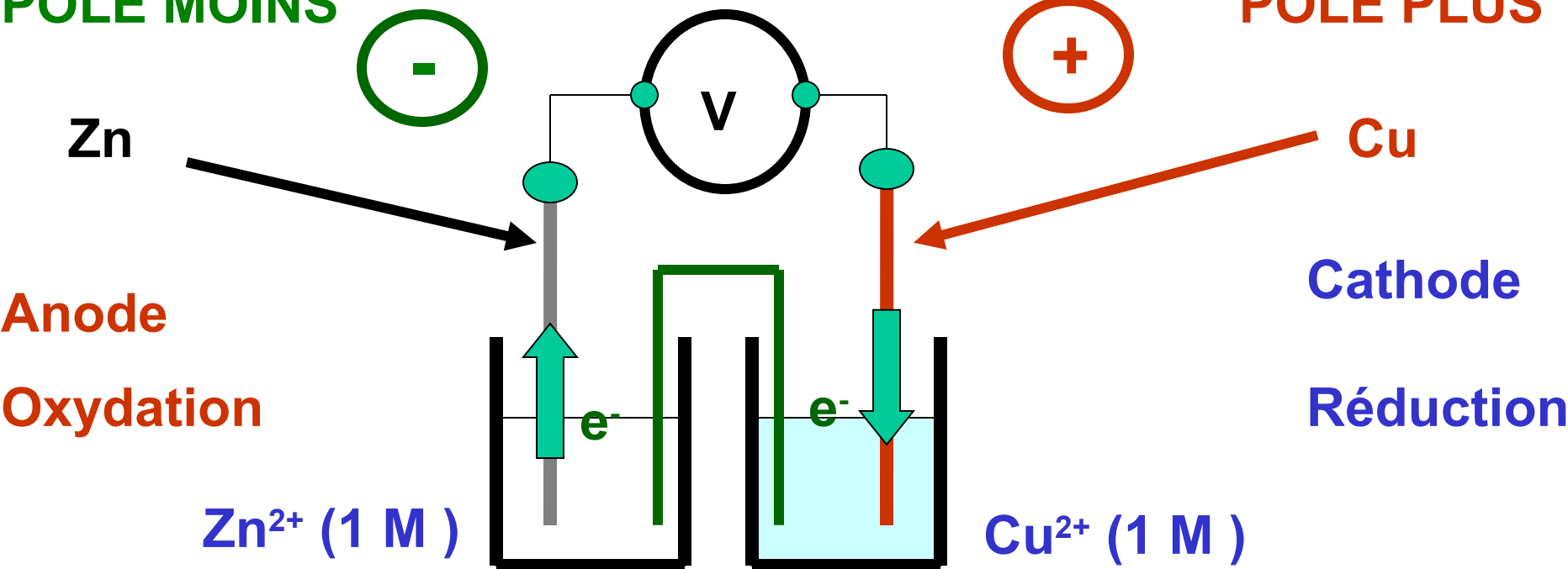
Si on réalise une pile à partir de deux couples d'oxydoréduction 1 et 2 et en se plaçant dans les conditions standards (toutes les concentrations d'espèces intervenant dans les couples égales à 1 mol.L^{-1} et $P = 1 \text{ atm}$) la f.e.m de la pile est par définition égale à la différence des potentiels de références des deux couples considérés.

La mesure de la f.e.m d'une telle pile à l'aide d'un voltmètre va donc permettre de classer quantitativement les couples d'oxydoréduction les uns par rapports au autres.

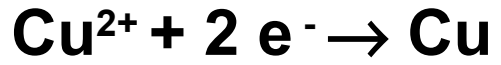
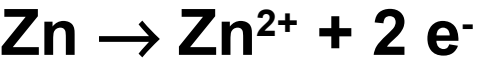
Si on réalise la pile entre les couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn on a :

POLE MOINS

POLE PLUS

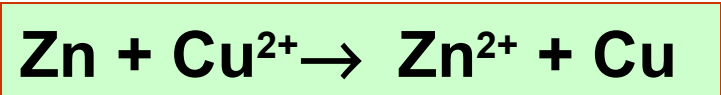


$$\text{f.e.m} = E_{\text{cu}} - E_{\text{zn}} = 1,1 \text{ v}$$



« Production d'électrons »

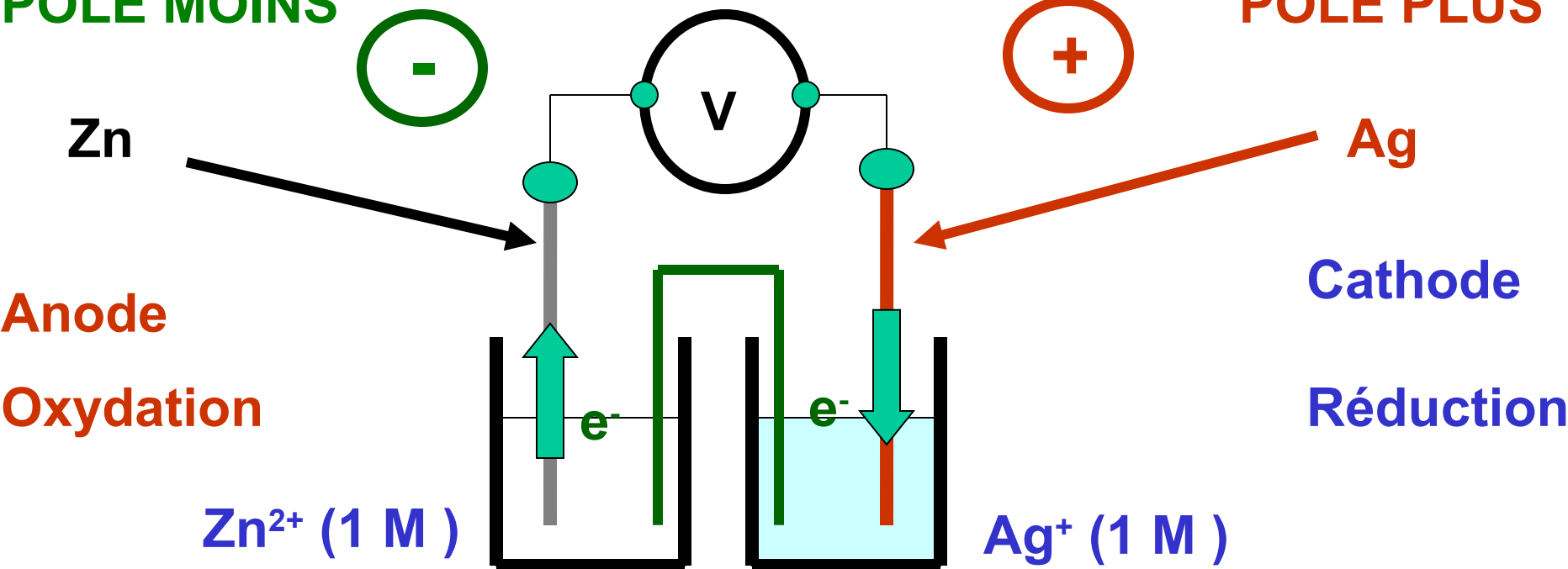
« Consommation d'électrons »



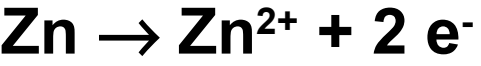
Si on réalise la pile entre les couples Ag^+/Ag et Zn^{2+}/Zn on a :

POLE MOINS

POLE PLUS

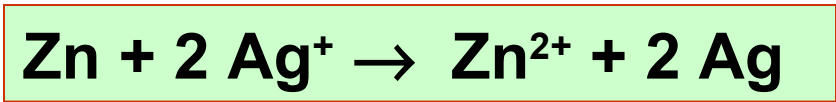


f.e.m = $E_{\text{Ag}} - E_{\text{zn}} = 1,56 \text{ v}$



« Production d'électrons »

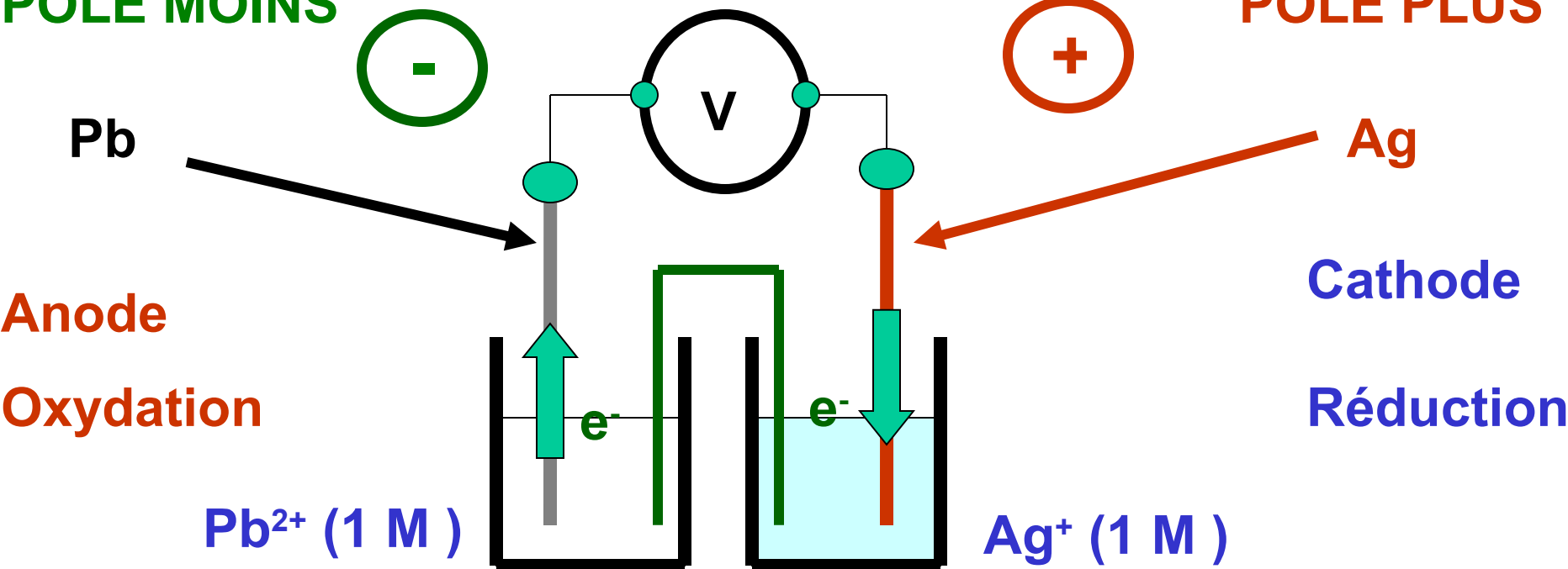
« Consommation d'électrons »



Si on réalise la pile entre les couples Ag^+/Ag et Pb^{2+}/Pb on a :

POLE MOINS

POLE PLUS

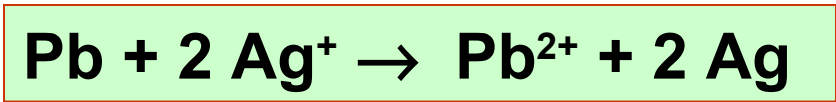


$$\text{f.e.m} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Pb}} = 0,93 \text{ v}$$



« Production d'électrons »

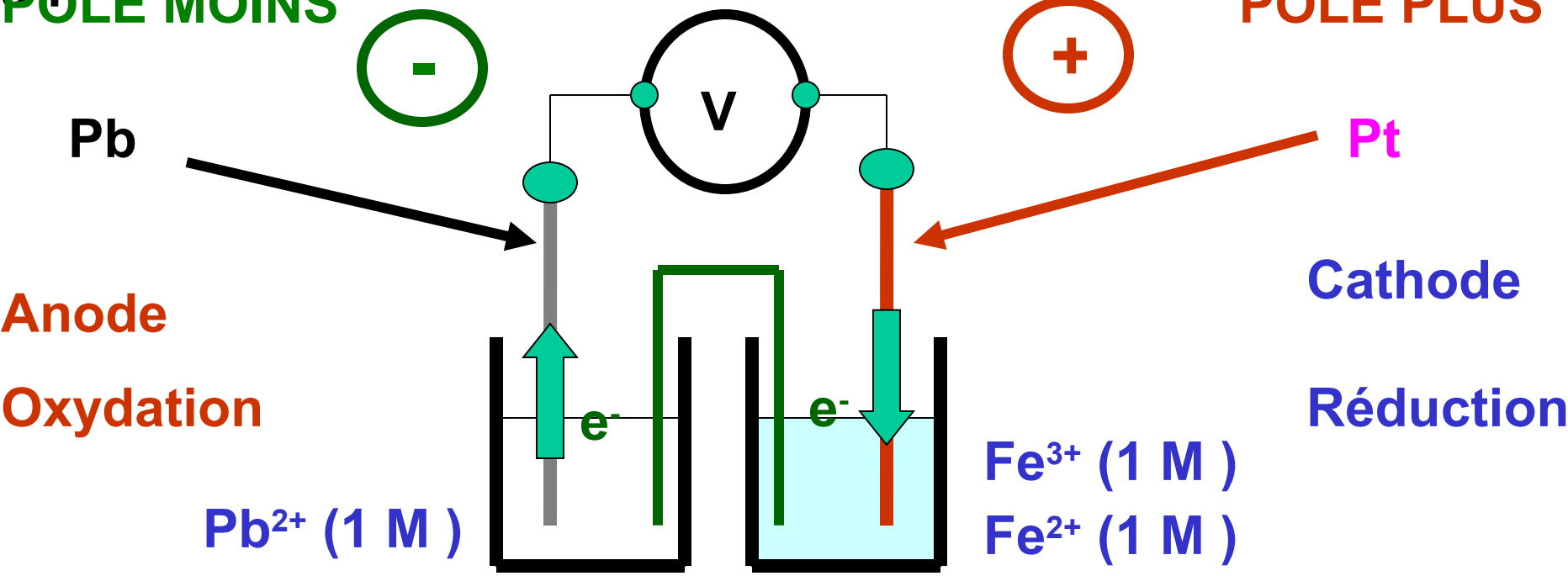
« Consommation d'électrons »



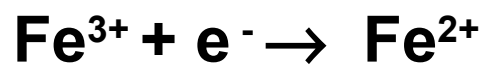
Si on réalise la pile entre les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et Pb^{2+}/Pb on

PÔLE MOINS

POLE PLUS

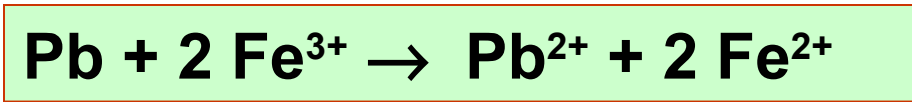


$$\text{f.e.m} = E_{\text{Fe}} - E_{\text{Pb}} = 0,90 \text{ v}$$

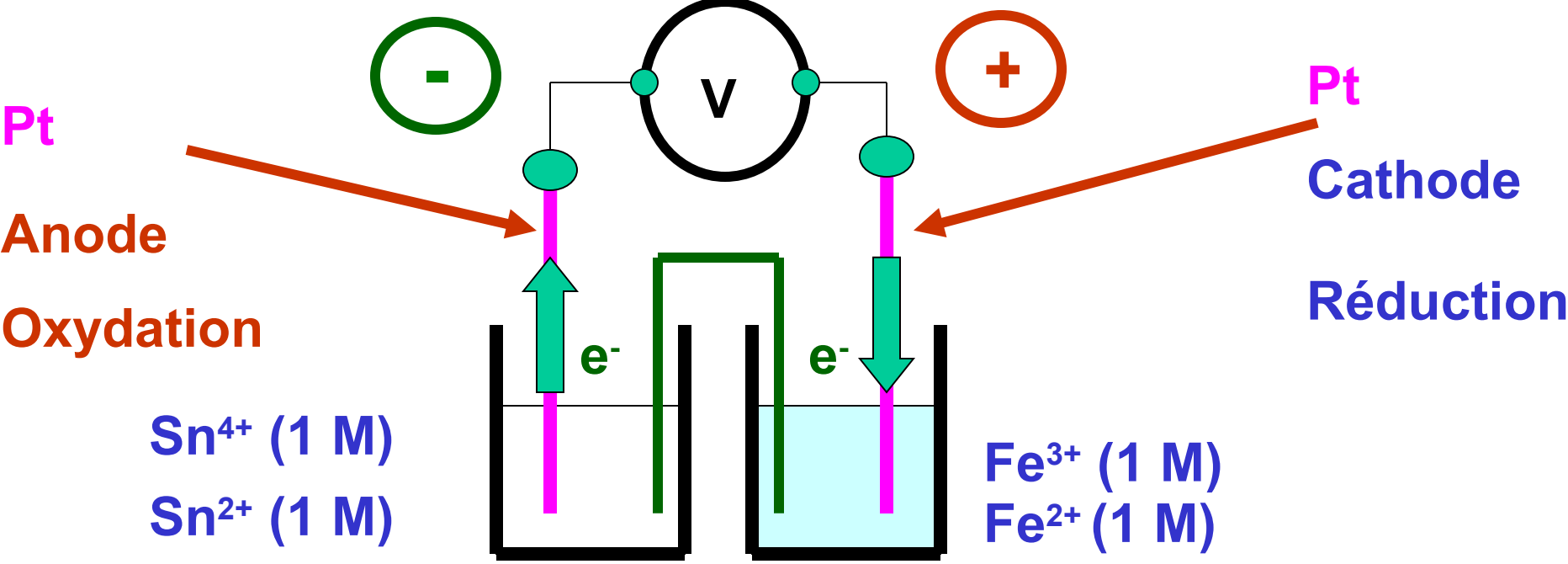


« Production d'électrons »

« Consommation d'électrons »



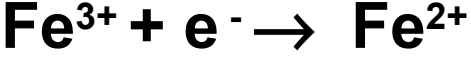
Si on réalise la pile entre les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ on obtient :



POLE MOINS

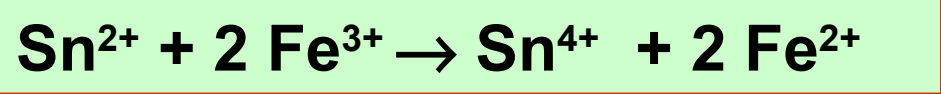
$$\text{f.e.m} = E_{\text{Sn}} - E_{\text{Fe}} = 0,63 \text{ v}$$

POLE PLUS

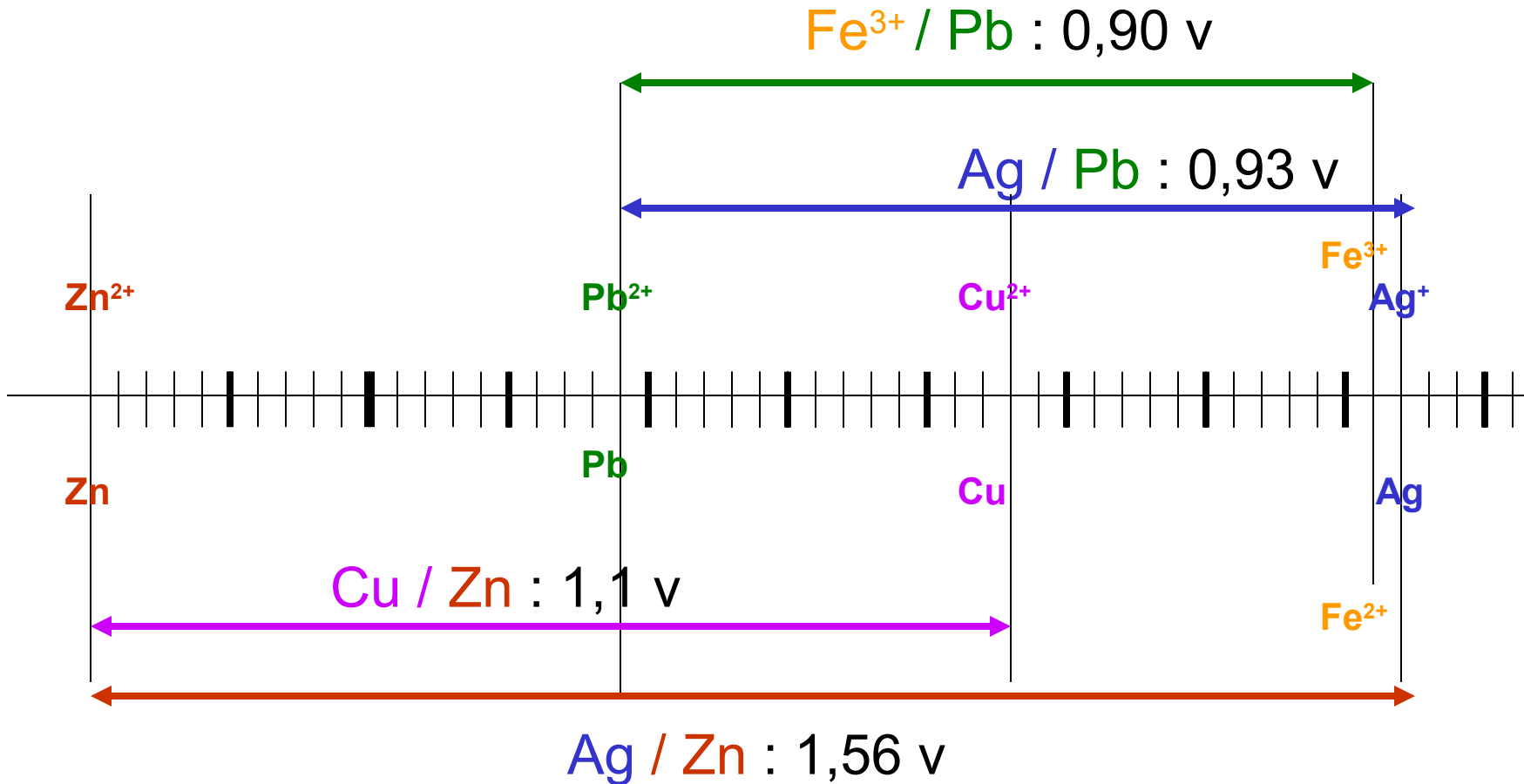


« Production d'électrons »

« Consommation d'électrons »



On peut ainsi de proche en proche classer les couples de façon quantitative en les écartant d'une distance proportionnelle a la f.e.m de la pile obtenue en associant les deux couples dans les conditions standard.



On ne peut mesurer expérimentalement que des Différences de Potentiel.

Il serait intéressant de pouvoir associer un potentiel particulier à chaque couple oxydoréducteur.

Il suffit de choisir arbitrairement un couple particulier à qui on attribuera un Potentiel de Référence nul.

Le couple de référence choisi est le couple H^+/H_2 .

$$E^0 (H^+/H_2) = 0,000 \text{ v}$$

Pour pouvoir comparer les autres couples au couple de référence H^+/H_2 il faut utiliser une 1/2 pile utilisant ce couple.

Cette pile est appelée :

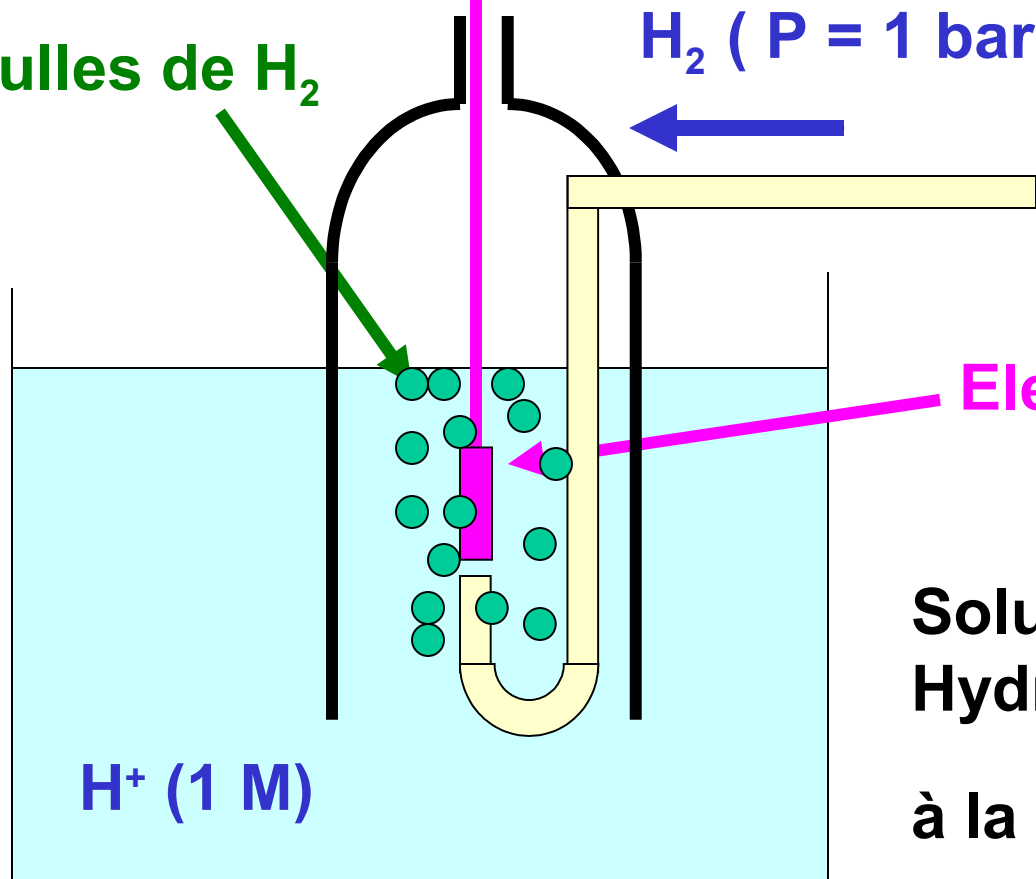
Electrode de Référence à l'Hydrogène (E.R.H)

Electrode de Référence à l'Hydrogène (schéma de principe)

Fil de Platine

Bulles de H_2

H_2 (P = 1 bar)



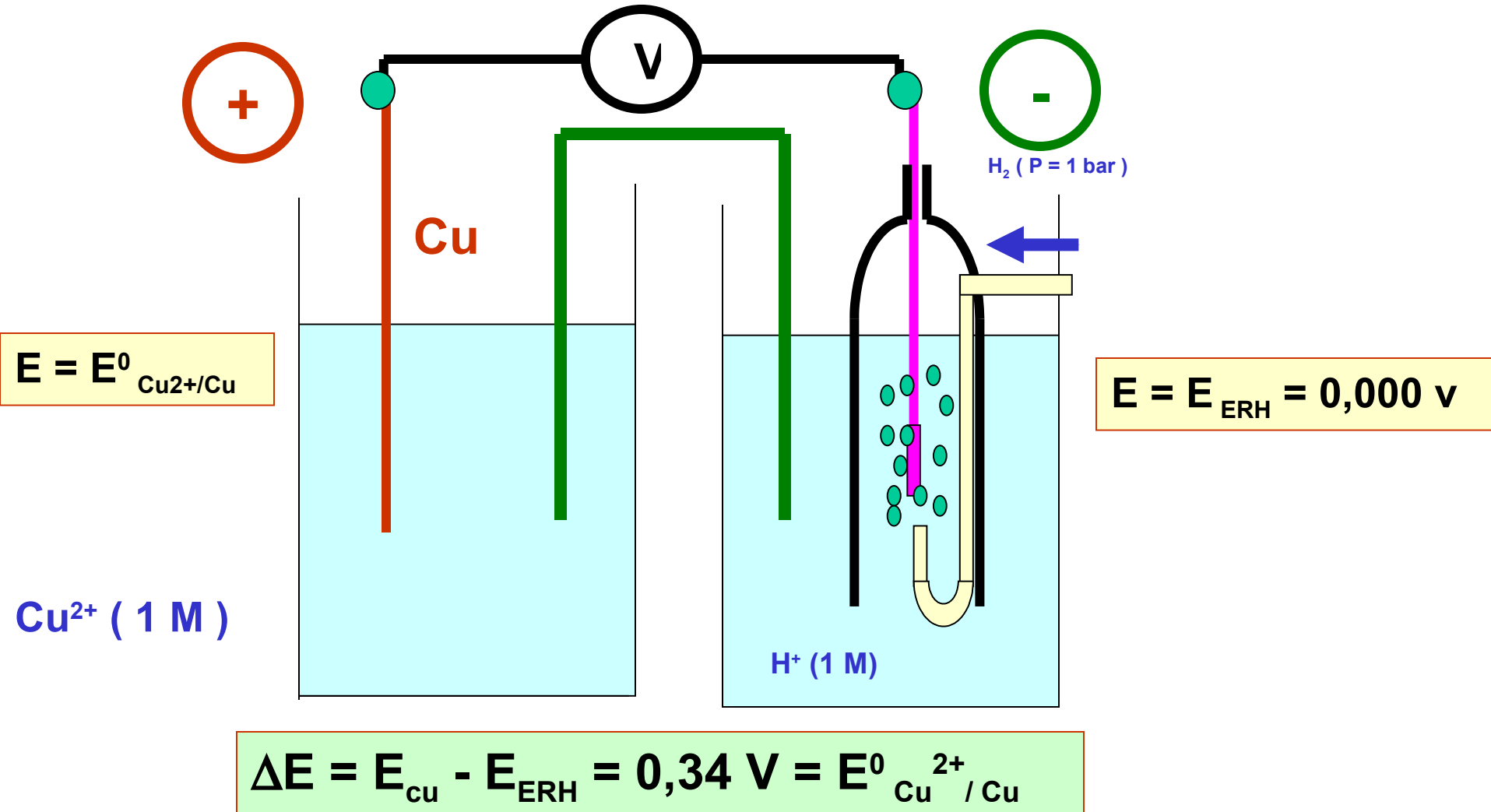
Electrode de Platine Platiné

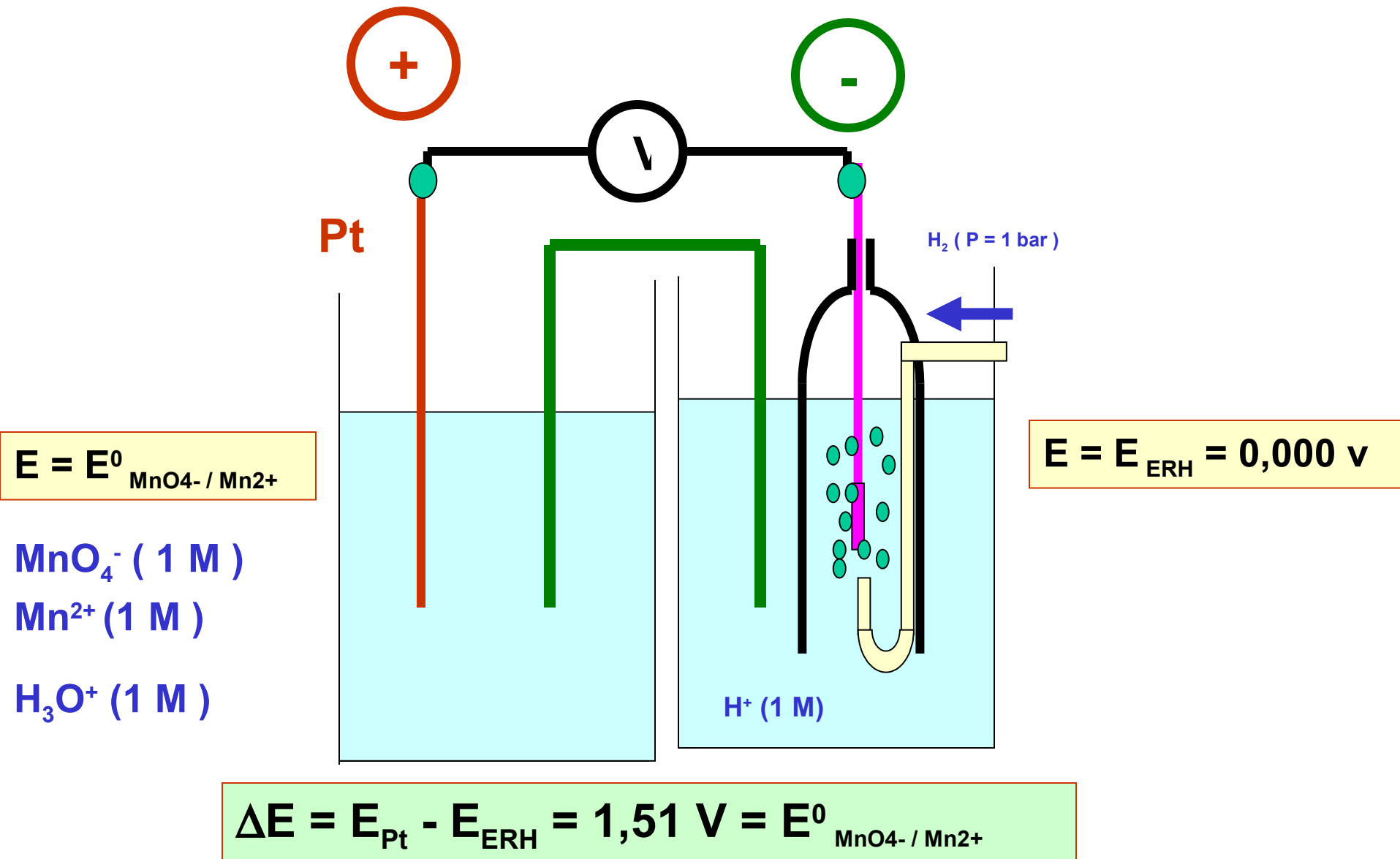
Solution acide contenant l'ion
Hydronium H_3O^+ (ou H^+_{aq})

à la concentration 1 mol.L^{-1}

On associe ensuite cette 1/2 pile à Hydrogène à une autre 1/2 pile et on mesure la f.e.m correspondante.

La f.e.m de la pile est égale au Potentiel de Référence du couple étudié.





Le Potentiel d'électrode

Il est donc possible d'attribuer un potentiel à une électrode trempant dans une solution contenant les espèces conjuguées d'un couple oxydoréducteur.

Si toutes les espèces intervenant dans le couple sont à la concentration de 1 mol.L^{-1} pour les espèces dissoutes ou sous la pression 1 bar pour les gaz (Conditions standards), ce potentiel est le Potentiel Normal ou Potentiel de Référence du couple étudié.

Que se passe-t-il si on ne se trouve pas dans les conditions standards ?

C'est la loi de NERNST qui permet de répondre à cette question ?

Loi de NERNST

Le potentiel pris par une électrode trempant dans une solution dépend du couple étudié mais aussi des concentrations ou des pressions pour les gaz des espèces intervenant dans le couple.

$$E = E^0 + (R T / n F) \ln Q$$

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

$F =$ Le Faraday = charge d'une mole d' $e^- = N e \approx 96500 \text{ C}$

$T =$ Température exprimée en Kelvins

$n =$ nombre d'électrons mis en jeu par le couple étudié

$Q =$ « monôme des activités » du couple étudié



© the Nobel Foundation

Walther Nernst

Q est une grandeur très similaire à la constante d'équilibre d'une réaction chimique ordinaire.

Elle s'applique ici à la 1/2 réaction d'oxydoréduction du couple étudié écrite dans le sens Réducteur → Oxydant

Ce ne sont toutefois pas les activités à l'état d'équilibre qui interviennent mais les activités initiales des diverses espèces au moment du mélange.

$$K = \prod a_i^{v_i}$$

Réactif $v_i < 0$

Produit $v_i > 0$

Activités à l'état d'équilibre

$$Q = \prod a_i^{v_i}$$

Réactif $v_i < 0$

Produit $v_i > 0$

Activités initiales

On utilise généralement la loi de Nernst sous une forme légèrement différente.

On suppose que la température est de 25 °C soit 298,15 K

On a alors : $RT / F = RT / Ne$

$$= 8,314 \cdot 298,15 / 6,022045 \cdot 10^{23} / 1,6021892 \cdot 10^{-19} = 0,02569$$

On utilise le logarithme décimal plutôt que le logarithme népérien avec $\ln x = 2,302 \log x$

$$E = E^0 + (RT / nF) \ln Q$$

$$E = E^0 + (0,02569 / n) \cdot 2,302 \log Q$$

$$E = E^0 + (0,059 / n) \log Q \approx E^0 + (0,06 / n) \log Q$$



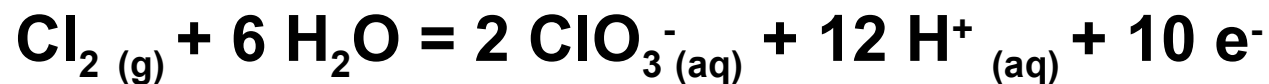
$$Q = a_{\text{Ox}}^a a_{\text{H}^+}^p a_{\text{Red}}^{-b} a_{\text{H}_2\text{O}}^{-q} \quad \text{H}_2\text{O} = \text{Solvant} \Rightarrow a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

$$Q = a_{\text{Ox}}^a [\text{H}^+]^p a_{\text{Red}}^{-b} \quad \text{H}^+ = \text{Soluté} = \text{H}^+_{\text{aq}} \Rightarrow a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+]$$

$$E = E^0 + (0,06 / n) \log (a_{\text{Ox}}^a [\text{H}^+]^p a_{\text{Red}}^{-b})$$



$$E = E^0 + (0,06 / 5) \log ([\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 [\text{Mn}^{2+}]^{-1})$$



$$E = E^0 + (0,06 / 10) \log([\text{ClO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12} (P_{\text{Cl}_2})^{-1})$$

On exprime souvent cette loi sous la forme condensée

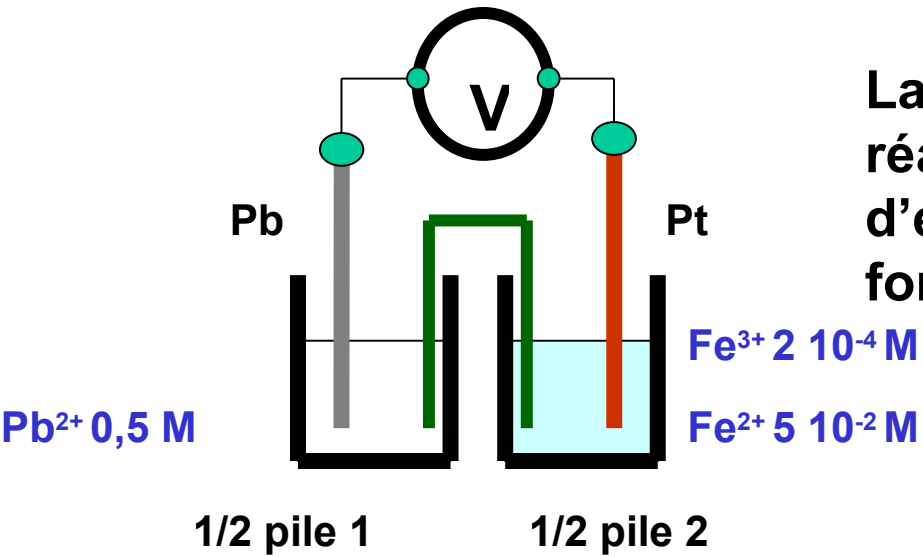
$$E = E^0 + (0,06 / n) \log ([Ox]^\alpha / [Red]^\beta)$$

Cette loi permettra de calculer simplement le potentiel d'une électrode trempant dans une solution contenant au moins un oxydant et son réducteur conjugué.

On pourra donc dans le cas d'une pile calculer le potentiel de chaque électrode. On connaîtra ainsi la polarité de chacune et on pourra déduire la 1/2 réaction se produisant a chaque électrode et donc la réaction globale de la pile.

On pourra calculer le potentiel réel de l'électrode même si on ne se trouve pas dans les conditions standards.

Exemple : Déterminer pour la pile suivante :



La polarité des électrodes, les 1/2 réactions se produisant à chacune d'entre-elle, la réaction globale et la force électromotrice initiale.

$$E^0 \text{ Pb}^{2+} / \text{Pb} = -0,13 \text{ v}$$

$$E^0 \text{ Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ v}$$

Calcul des potentiels d'électrode

1/2 pile 1 $\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$ $E_1 = E^0_1 + (0,06 / 2) \log [\text{Pb}^{2+}]$
 $E_1 = -0,13 + (0,06 / 2) \log (0,5) = -0,148 \text{ V}$

1/2 pile 2 $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ $E_2 = E^0_2 + 0,06 \log ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}])$
 $E_2 = 0,77 + 0,06 \log (5 \cdot 10^{-2} / 2 \cdot 10^{-2}) = 0,746 \text{ V}$

On a : $E_2 > E_1 \Rightarrow$ L'électrode 2 est le pôle PLUS et l'électrode 1 est le pôle MOINS de la pile.

f.e.m initiale : $\Delta E = E^+ - E^- = 0,746 - (-0,148) = 0,894 \text{ V}$

Dans le circuit extérieur, les électrons circulent de l'électrode 1 (pôle moins) vers l'électrode 2 (pôle plus).

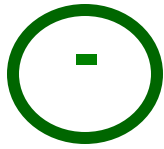
Il y a donc « production d'électrons » = Oxydation à l'électrode 1 et « consommation d'électrons » = Réduction à l'électrode 2.

L'électrode 1 est l'Anode, l'électrode 2 est la Cathode.



POLE MOINS

POLE PLUS



Pb

Pt

Cathode

Anode
Oxydation

Réduction

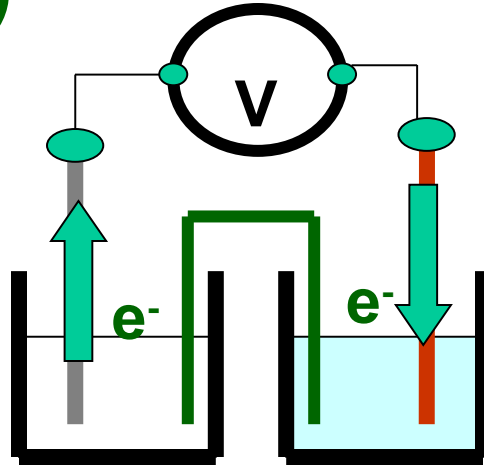
1/2 pile 1

Pb²⁺ 0,5 M

Fe³⁺ 2 10⁻² M

Fe²⁺ 5 10⁻² M

1/2 pile 2



E₁ = E⁰₁ + (0,06 / 2) log [Pb²⁺]

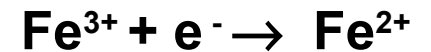
E₁ = -0,13 + (0,06 / 2) log (0,5) = -0,148 V



E₂ = E⁰₂ + 0,06 log ([Fe³⁺] / [Fe²⁺])

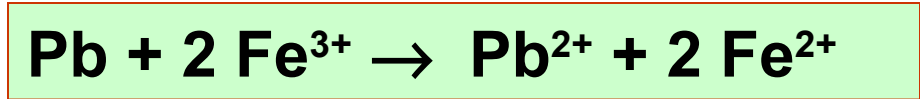
E₂ = 0,77 + 0,06 log (5 10⁻² / 2 10⁻²) = 0,746 V

f.e.m = E⁺ - E⁻ = E₂ - E₁ = 0,894 v



« Production d'électrons »

« Consommation d'électrons »



Evolution de la f.e.m au cours du temps

La pile ne pourra bien entendu fonctionner indéfiniment.

Elle finira par être usée.

Cela se produira quand les deux pôles auront le même potentiel électrique.

La f.e.m sera alors nulle et la pile ne fonctionnera plus.

En effet, au fur et à mesure de son fonctionnement les potentiels d'électrodes évoluent. A cause de la réaction chimique les concentrations des espèces vont évoluer ce qui va entraîner la variation du potentiel des deux électrodes..

$$\Delta E = E^+ - E^- = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

Le potentiel de la cathode (Réduction) va diminuer au cours du temps car les concentrations des espèces oxydantes y diminuent et celles des espèces réductrices y augmentent

Inversement, le potentiel de l'anode (Oxydation) va augmenter au cours du temps car les concentrations des espèces oxydantes y augmentent et celles des espèces réductrices y diminuent.

Anode : Oxydation $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + e^-$ **Pôle Moins**

$$E_A = E^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad [\text{Ox}] \uparrow \quad [\text{Red}] \downarrow \quad E_{\text{Anode}} \uparrow$$

Cathode : Réduction $\text{Ox} + e^- \rightarrow \text{Red}$ **Pôle Plus**

$$E_C = E^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad [\text{Ox}] \downarrow \quad [\text{Red}] \uparrow \quad E_{\text{cathode}} \downarrow$$

$$\Delta E = E^+ - E^- \quad E^+ \searrow \quad E^- \nearrow \quad \longrightarrow \quad \Delta E \searrow$$

Quand les potentiels de l'Anode et de la Cathode seront devenus égaux, la f.e.m de la pile s'annulera.

Les concentrations des diverses espèces dans les deux compartiments de la pile n'évolueront donc plus.

On est alors à l'état d'équilibre chimique.

Calculs des constantes d'équilibre

A l'équilibre, nous venons de montrer que la f.e.m de la pile était nulle par égalité des potentiels des deux électrodes.

Il en sera exactement de même si la réaction d'oxydoréduction se produit par simple mélange des réactifs.

A l'état d'équilibre chimique , les potentiels de Nernst des deux couples oxydoréducteurs sont égaux.

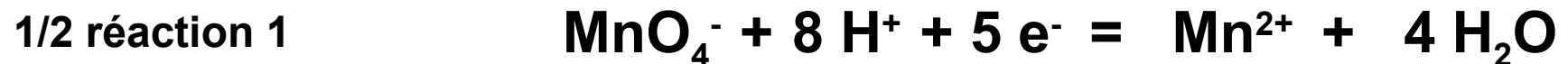
Ce fait permet si l'on connaît les potentiels de Références des deux couples concernés de calculer la valeur de la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction.

Prenons un exemple concret

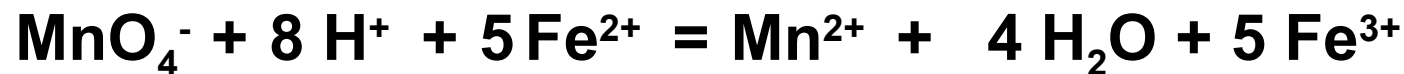
On désire déterminer la constante d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction se produisant quand on mélange l'oxydant MnO_4^- et le réducteur Fe^{2+}

Couple 1 (considéré ici comme oxydant) : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ E^0_1

Couple 2 (considéré ici comme réducteur) : $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ E^0_2



Réaction globale



$$K_R = ([\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^5) / ([\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 [\text{Fe}^{2+}]^5)$$

Expressions des potentiels de Nernst

1/2 réaction 1



$$E_1 = E^0_1 + (0,06 / 5) \log ([\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}])$$

1/2 réaction 2



$$E_2 = E^0_2 + (0,06 / 1) \log ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}])$$

Egalité des Potentiels à l'équilibre

$$E^0_1 + (0,06 / 5) \log ([\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]) = E^0_2 + (0,06 / 1) \log ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}])$$

Quelques rappels sur les propriétés des log

$$\text{Log} (a \cdot b) = \text{log} (a) + \text{log} (b)$$

$$\text{Log} (a / b) = \text{log} (a) - \text{log} (b)$$

$$\text{Log} (a^b) = b \text{log} (a)$$

Egalité des Potentiels à l'équilibre

$$E^0_1 + (0,06 / 5) \log ([\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]) = E^0_2 + (0,06 / 1) \log ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}])$$

On réarrange cette expression en faisant passer les termes de même nature du même côté de l'égalité : pour cela on «déplace» le E^0 du couple considéré comme réducteur et le terme logarithmique du couple considéré comme oxydant

$$E^0_1 - E^0_2 = (0,06 / 1) \log ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]) - (0,06 / 5) \log ([\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}])$$

On réduit les termes en log au même dénominateur : + 0,06 / 5

$$E^0_1 - E^0_2 = (0,06 / 5) \log ([\text{Fe}^{3+}]^5 / [\text{Fe}^{2+}]^5) - (0,06 / 5) \log ([\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}])$$

$$E^0_1 - E^0_2 = (0,06 / 5) \log ([\text{Fe}^{3+}]^5 / [\text{Fe}^{2+}]^5) + (0,06 / 5) \log ([\text{Mn}^{2+}] / [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8)$$

$$E^0_1 - E^0_2 = (0,06 / 5) \log ([\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}] / [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 [\text{Fe}^{2+}]^5)$$

$$E^0_1 - E^0_2 = (0,06 / 5) \log (K)$$

$$\log (K) = (E^0_1 - E^0_2) * 5 / 0,06$$

La démonstration précédente est bien entendu généralisable à toute réaction d'oxydoréduction.

On obtient la formule générale

$$\log K = (n_1 * n_2 * \Delta E^0) / 0,06$$

Avec :

n_1 = nombre d'électrons échangés dans la 1/2 réaction 1

n_2 = nombre d'électrons échangés dans la 1/2 réaction 2

**ΔE^0 = Différence des Potentiels de Références des deux couples
dans le sens E^0 couple oxydant - E^0 couple réducteur**

Attention :

Cette formule n'est valable que si le nombre d'électrons échangés lors des deux 1/2 réactions est différent ($n_1 \neq n_2$)

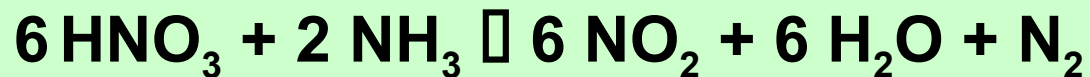
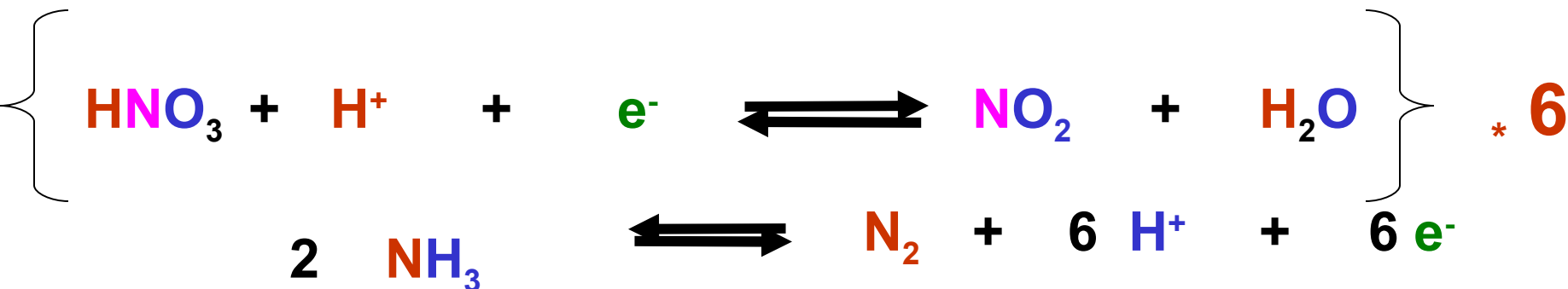
Si le nombre d'électrons échangés est le même dans les deux 1/2 réactions ($n_1 = n_2 = n$) la formule devient :

$$\log K = (n \cdot \Delta E^0) / 0,06$$

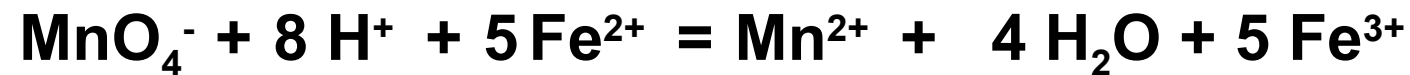
Il en va de même lorsqu'il existe un multiple commun n tel que $n < n_1 \cdot n_2$ et qu'on utilise ce n lors de l'écriture de la réaction

Il est de toute manière préférable de démontrer la formule avant de l'utiliser.

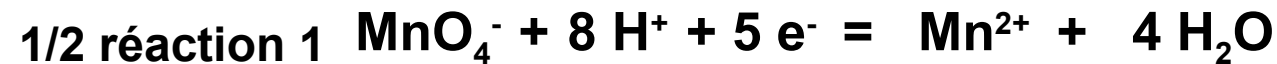
Exemple



$$\log K = (6 * \Delta E^0) / 0,06$$



Application numérique



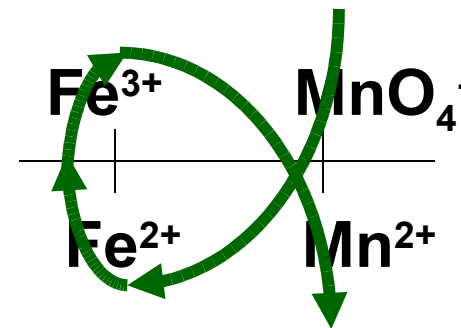
$$E^0_1 = 1,51 \text{ v}$$



$$E^0_2 = 0,77 \text{ v}$$

$$\log K = (5 * 1 * (1,51 - 0,77)) / 0,06 = 61,7$$

$$K = 10^{61,7}$$



La réaction peut être considérée comme totale.

Cela était prévisible puisqu'elle correspond à la réaction spontanée («règle» du α)

Exemple 2

Calculer la constante de l'équilibre $\text{Pb} + \text{Fe}^{2+} = \text{Pb}^{2+} + \text{Fe}$

Couple 1 (considéré ici comme réducteur) $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$ E^0_1

Couple 2 (considéré ici comme oxydant) $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ E^0_2

1/2 réaction 1 $\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2 e^-$ $E_1 = E^0_1 + 0,03 \log [\text{Pb}^{2+}]$

1/2 réaction 2 $\text{Fe}^{2+} + 2 e^- = \text{Fe}$ $E_2 = E^0_2 + 0,03 \log [\text{Fe}^{2+}]$

Réaction globale $\text{Pb} + \text{Fe}^{2+} = \text{Pb}^{2+} + \text{Fe}$ $K = [\text{Pb}^{2+}] / [\text{Fe}^{2+}]$

$$E^0_1 + 0,03 \log [\text{Pb}^{2+}] = E^0_2 + 0,03 \log [\text{Fe}^{2+}]$$

$$0,03 \log [\text{Pb}^{2+}] - 0,03 \log [\text{Fe}^{2+}] = E^0_2 - E^0_1$$

$$0,03 \log ([\text{Pb}^{2+}] / [\text{Fe}^{2+}]) = E^0_2 - E^0_1$$

$$0,03 \log K = E^0_2 - E^0_1$$

$$\mathbf{\text{Log } K = (E^0_2 - E^0_1) / 0,03}$$

Calculer la constante de l'équilibre $\text{Pb} + \text{Fe}^{2+} = \text{Pb}^{2+} + \text{Fe}$

Si on avait utilisé la formule générale

$$\log K = (2 * \Delta E^0) / 0,06$$

$$\text{Ici } n_1 = n_2 = 2$$

ΔE^0 = Différence des Potentiels de Références des deux couples
dans le sens E^0 couple oxydant - E^0 couple réducteur

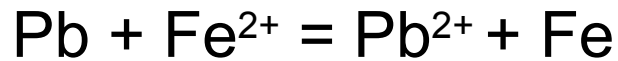
Couple 1 (considéré ici comme réducteur) $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$ E^0_1

Couple 2 (considéré ici comme oxydant) $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ E^0_2

$$\Delta E^0 = E^0_2 - E^0_1$$

$$\log K = (2 * (E^0_2 - E^0_1)) / 0,06$$

$$\log K = (E^0_2 - E^0_1) / 0,03$$



Application numérique

$$\log K = (E^0_2 - E^0_1) / 0,03$$

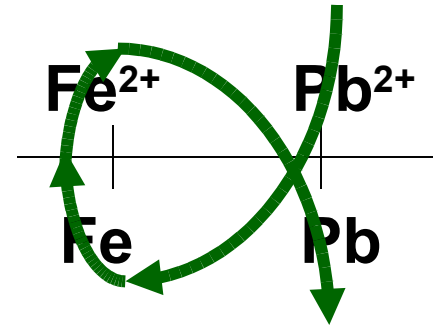
$$\log K = (-0,44 - (-0,13)) / 0,03$$

$$\log K = -10,33$$

$$K = 10^{-10,33}$$

$$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb} \quad E^0_1 = -0,13 \text{ v}$$

$$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe} \quad E^0_2 = -0,44 \text{ v}$$



La réaction peut être considérée comme négligeable.

Cela était prévisible puisqu'elle correspond à la réaction inverse de la réaction spontanée («règle» du α)

Remarque

Une règle simple et d'utilisation courante permet de prévoir si une réaction d'oxydoréduction peut être ou non considérée comme totale :

$$\log K = (n_1 * n_2 * \Delta E^0) / 0,06$$

ou

$$\log K = (n * \Delta E^0) / 0,06$$

$$n_1 \neq n_2$$

$$n_1 = n_2 = n$$

Supposons $n_1 = n_2 = 1$:

$$\log K = \Delta E^0 / 0,06$$

$$\Delta E^0 = \log K * 0,06$$

Réaction Totale si $\log K > 5$ soit :

$$\Delta E^0 > 5 * 0,06 = 0,3 \text{ v}$$

Si l'écart entre les E^0 des deux couples est supérieur à 0,3 v on peut souvent considérer que la réaction spontanée est totale.

DOSAGES PAR OXYDOREDUCTION TITRAGES

Un dosage consiste à déterminer la concentration d'une espèce chimique dans une solution.

Pour cela on fait réagir selon une réaction déterminée la substance qu'on veut doser avec une autre substance dont la concentration est connue.

Il existe plusieurs types de titrages selon le type de la réaction utilisée. (acide / base - oxydoréduction - précipitation - complexation ... etc.

Le principe général reste toutefois le même.

On introduit un volume connu de solution à doser dans un bécher.

On introduit une solution de concentration connue du réactif titrant dans une burette.

On verse progressivement le réactif titrant dans la solution de concentration inconnue.

On arrête le titrage quand on atteint le Point Equivalent.

Le Point Equivalent est par définition le moment pour lequel substance à doser et réactif titrant ont été mélangés en proportions stœchiométriques.

On sait qu'on a atteint ce point particulier grâce à l'utilisation d'un indicateur coloré ou par un autre moyen (en général une brusque variation d'une propriété physique).

Réaction de Titrage

Substance B



Cb, Vb

Etablissons la relation fondamentale des problèmes de titrage : il faut trouver la relation qui unit Ca, Va, Cb et Vb au point équivalent du titrage.

Substance A

Ca, Va

Point Equivalent = Proportions stoéchiométriques



$$b n_A = a n_B$$

$$b n_A = a n_B$$

$$\text{Mais } n_A = C_a V_a \text{ et } n_b = C_b V_b$$

$$b C_a V_a = a C_b V_b$$

Au point équivalent

Le Point Equivalent du titrage étant déterminé expérimentalement par un moyen quelconque, il sera donc possible de déterminer la concentration inconnue à partir des relations précédentes.

Il est bien entendu impératif de connaître l'équation bilan de la réaction de titrage.

Notion de Normalité

On utilise parfois la notion de normalité pour simplifier les calculs lors des problèmes de titrages.

Une solution Normale d'un Oxydant est une solution telle que 1 Litre de cette solution est capable de capter une mole d'électron.

Une solution Normale d'un Réducteur est une solution telle que 1 Litre de cette solution est capable de libérer une mole d'électron.

Il existe une relation simple entre Normalité et Molarité

Normalité = n * Molarité

Mole d'équivalent. L^{-1}

Mole d'équivalent mol^{-1}

$Mol. L^{-1}$

n est le nombre de mole d'électron que capte (ou libère) une mole de la substance considérée.

Exemples :



En oxydoréduction, l'équivalent est l'électron puisqu'il s'agit de réaction d'échange d'électron entre substances.

Nous avons déjà dit que le nombre d'électron cédé par le réducteur était forcément égal au nombre d'électrons fixé par l'oxydant.

Cela revient à dire que le nombre de mole d'équivalent de réducteur est toujours égal au nombre de mole d'équivalent d'oxydant : $Nb \text{ Eq Ox} = Nb \text{ Eq red}$

D'après la définition même de la normalité, le nombre de mole d'équivalent se calcule simplement par $N \cdot V$

$$Nb \text{ Eq Ox} = Nb \text{ Eq red}$$

$$N_{ox} V_{ox} = N_{red} V_{red}$$

Relation fondamentale

Exemple d'application

On dose 20 ml de Sulfate de Fer (II) (FeSO_4) par une solution de Permanganate de Potassium (KMnO_4) en milieu acide.

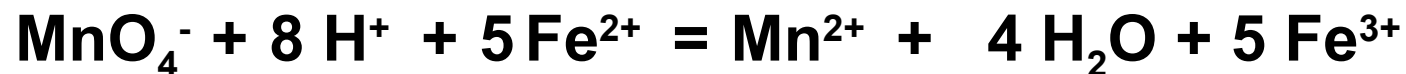
Il faut verser 10,5 ml de solution $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de KMnO_4 pour atteindre le Point Equivalent.

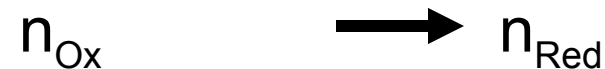
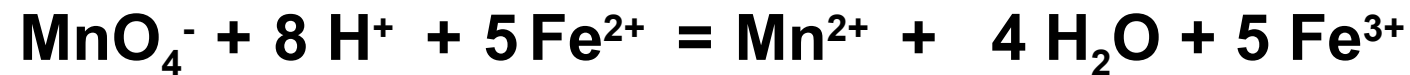
Calculer la molarité de la solution de FeSO_4

Les couples d'oxydoréduction sont ; $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

1) Utilisation des molarités

Il faut tout d'abord écrire l'équation bilan du titrage





$$1 n_{\text{Red}} = 5 n_{\text{Ox}}$$

$$1 \text{ C}_{\text{Red}} \text{ V}_{\text{Red}} = 5 \text{ C}_{\text{Ox}} \text{ V}_{\text{Ox}}$$

$$\text{C}_{\text{Red}} = 5 \text{ C}_{\text{Ox}} \text{ V}_{\text{Ox}} / \text{V}_{\text{Red}}$$

$$\text{C}_{\text{Red}} = 5 * 0,2 * 10,5 / 20 = 0,525 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,525 \text{ mol.L}^{-1}$$

Utilisation des normalités



Pour MnO_4^- : $n = 5 \Rightarrow N_{\text{Ox}} = 5 C_{\text{Ox}}$

Pour Fe^{2+} : $n = 1 \Rightarrow N_{\text{Red}} = C_{\text{Red}}$

Nb Eq Ox = Nb Eq Red

$$N_{\text{Ox}} V_{\text{Ox}} = N_{\text{red}} V_{\text{Red}}$$

$$5 C_{\text{ox}} V_{\text{Ox}} = C_{\text{red}} V_{\text{Red}}$$

$$C_{\text{red}} = 5 C_{\text{ox}} V_{\text{ox}} / V_{\text{Red}}$$

Ici, il n'est pas nécessaire d'équilibrer la réaction globale les 1/2 réactions suffisent

$$C_{\text{Red}} = 5 * 0,2 * 10,5 / 20 = 0,525 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,525 \text{ mol.L}^{-1}$$

Détection du Point Equivalent des Titrages

Il est indispensable de déterminer avec précision le Point Equivalent du titrage, si l'on veut que le résultat soit correct.

Plusieurs méthodes sont utilisables :

1) Une des substances intervenant dans le titrage est colorée

L'exemple typique sont les dosages par **MANGANIMETRIE**

L'Oxydant utilisé est l'ion permanganate MnO_4^- de forte **coloration violette**.

Celui-ci est placé dans la burette, en début de titrage il disparaît par réduction en Mn^{2+} incolore. La première goutte en excès (qui ne sera donc pas réduite) donnera une **coloration rose** persistante. On visualisera donc facilement le Point Equivalent.

2) Utilisation d'indicateurs colorés d'Oxydoréduction

Ce sont des substances elles mêmes oxydoréductrices dont la forme oxydée et la forme réduite présentent des couleurs différentes.

On ajoute donc quelques gouttes d'indicateur dans le milieu réactionnel et on observe son changement de coloration au cours du titrage.

Le couple rédox Indicateur choisit doit avoir son Potentiel de Référence très proche du Potentiel correspondant au Point Equivalent du titrage.

Nous verrons plus loin comment ce choix est effectué.

EXEMPLES D'INDICATEURS COLORES D'OXYDOREDUCTION

Indicateur	Couleur en milieu oxydant (soit pour $E > E^0$)	Couleur en milieu réducteur (soit pour $E < E^0$)	E^0
Acide diphénylamine sulfonique	rouge-violet	incolore	0,85
Acide N phénylanthranilique	rouge-pourpre	incolore	0,9
Bleu de méthylène	bleu	incolore	0,53
Diphénylamine	violet	incolore	0,76
Phénanthroline ferreuse	bleu pâle	rouge	1,14

Suivi Potentiométrique des Titrages

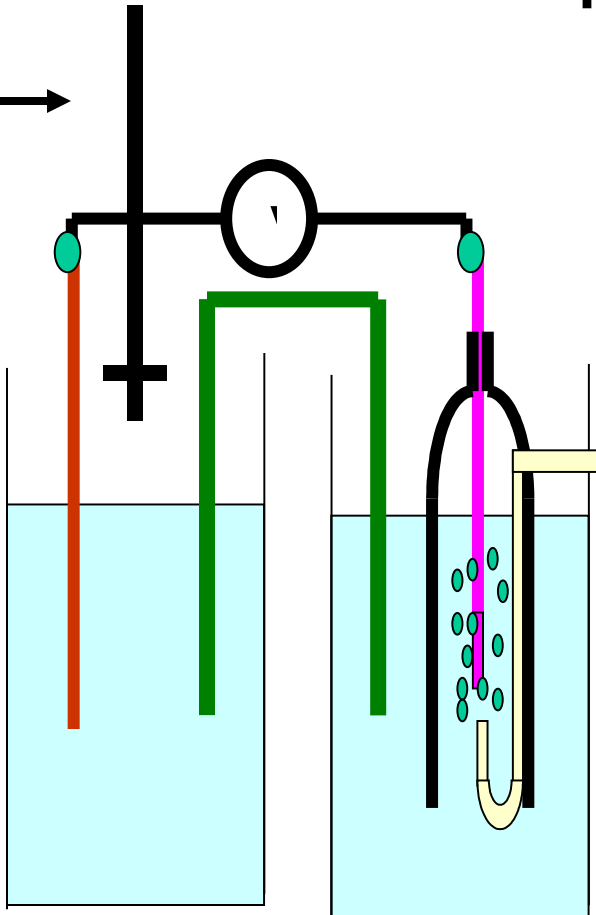
Cette technique très importante consiste à suivre l'évolution du titrage par mesure de la f.e.m d'une pile.

Agent Titrant →

C_1, V_1

Solution à doser

C_0, V_0



1/2 pile de mesure

1/2 pile de référence

Une des deux 1/2 pile est constituée d'une électrode de Référence dont le potentiel est connu et fixe.

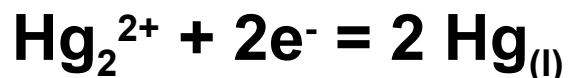
Pour des raisons de difficultés pratiques, on n'emploie en réalité jamais l'électrode de Référence à l'Hydrogène de potentiel nul

L'électrode la plus utilisée est l'Electrode de Référence au Calomel dont le potentiel par rapport à l'E.R.H vaut 0,245 v.

L'électrode de mesure est constituée d'une électrode inattaquable de Platine ou d'une électrode métallique ordinaire si un métal intervient dans le couple oxydoréducteur dosé ou titrant.

On suit la variation de la f.e.m de la pile en fonction du volume d'agent titrant versé.

Electrode au calomel saturée



$$K_s = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 \quad [\text{Hg}_2^{2+}] = K_s / [\text{Cl}^-]^2$$

$$E = E^0 + 0,03 \log a\text{Hg}_2^{2+}/a\text{Hg}_{(\text{l})}^2$$

$$a\text{Hg}_2^{2+} = [\text{Hg}_2^{2+}] \quad a\text{Hg}_{(\text{l})} = x\text{Hg}_{(\text{l})} = 1$$

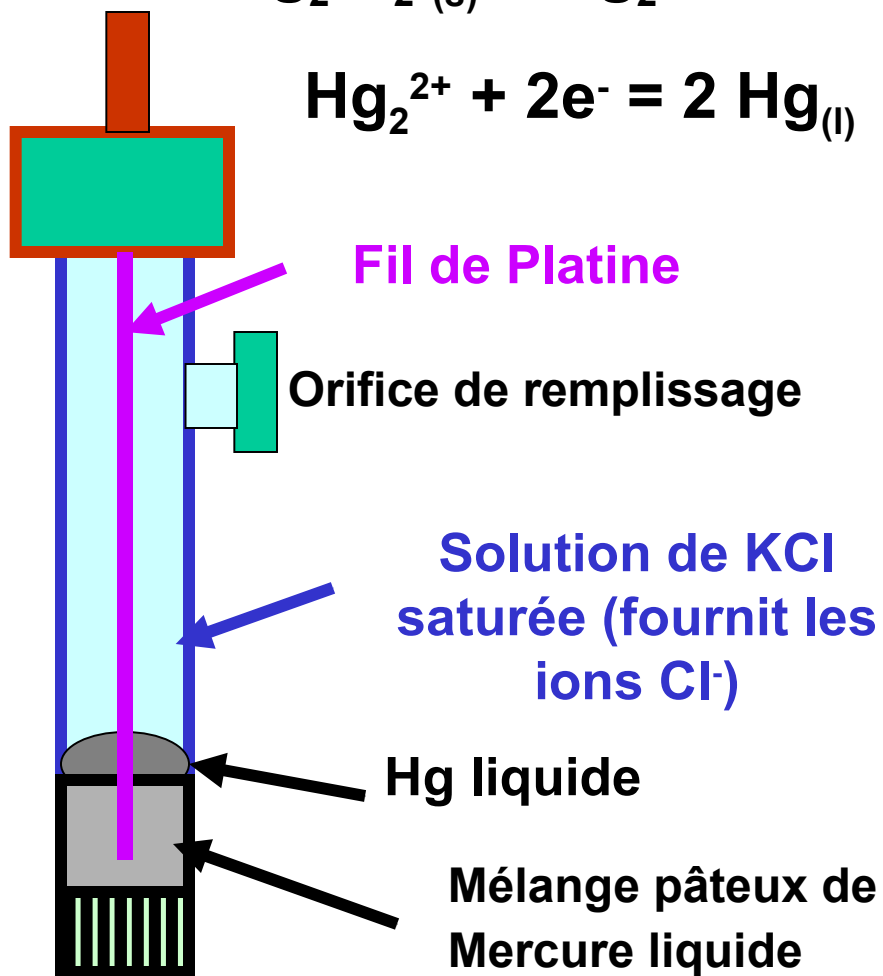
$$E = E^0 + 0,03 \log [\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$E = E^0 + 0,03 \log \{ K_s / [\text{Cl}^-]^2 \}$$

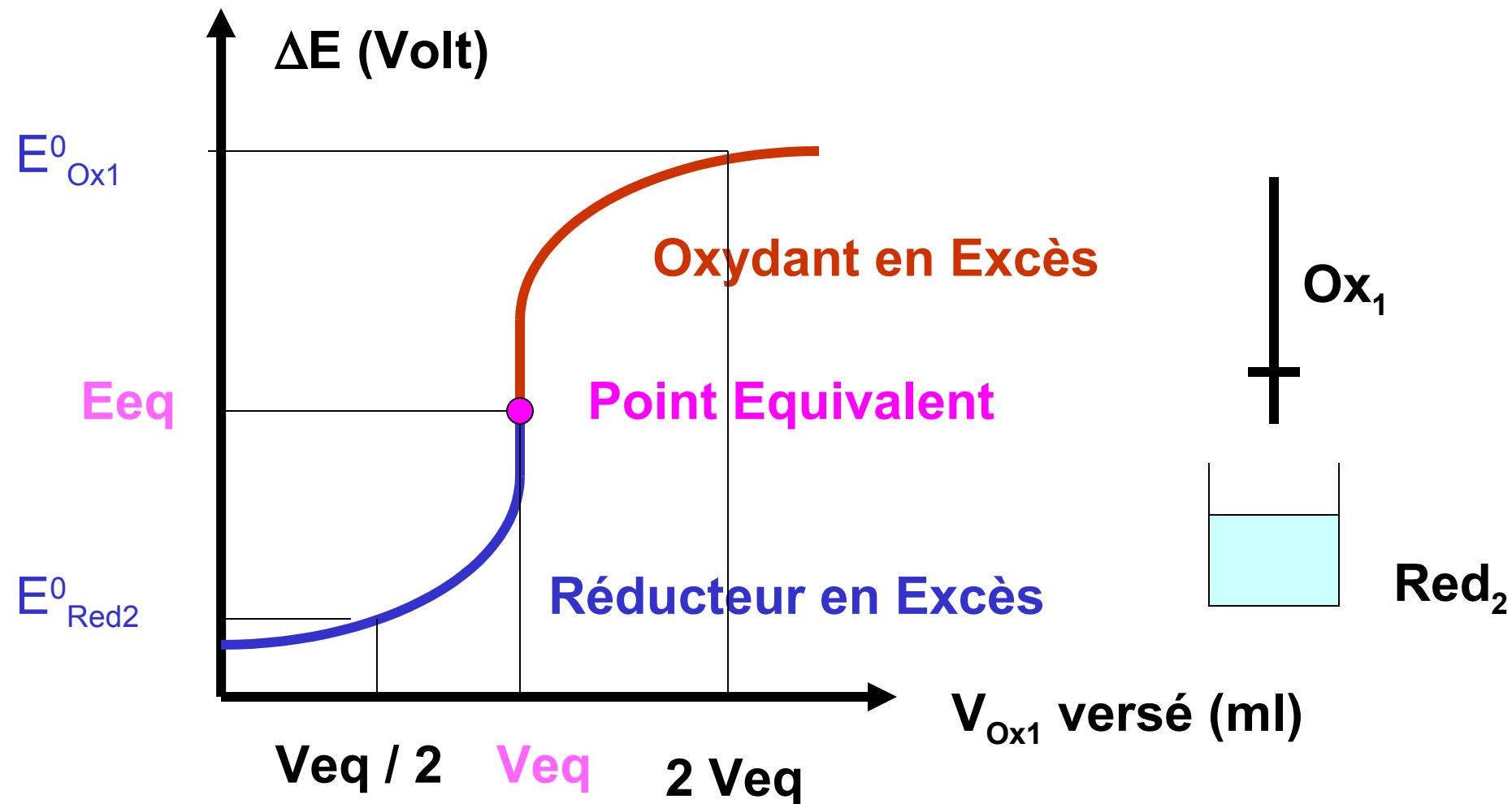
$$E = E^0 - 0,03 \text{p}K_s - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$$

$$\text{p}K_s = \text{cte} \quad [\text{Cl}^-] = \text{cte}$$

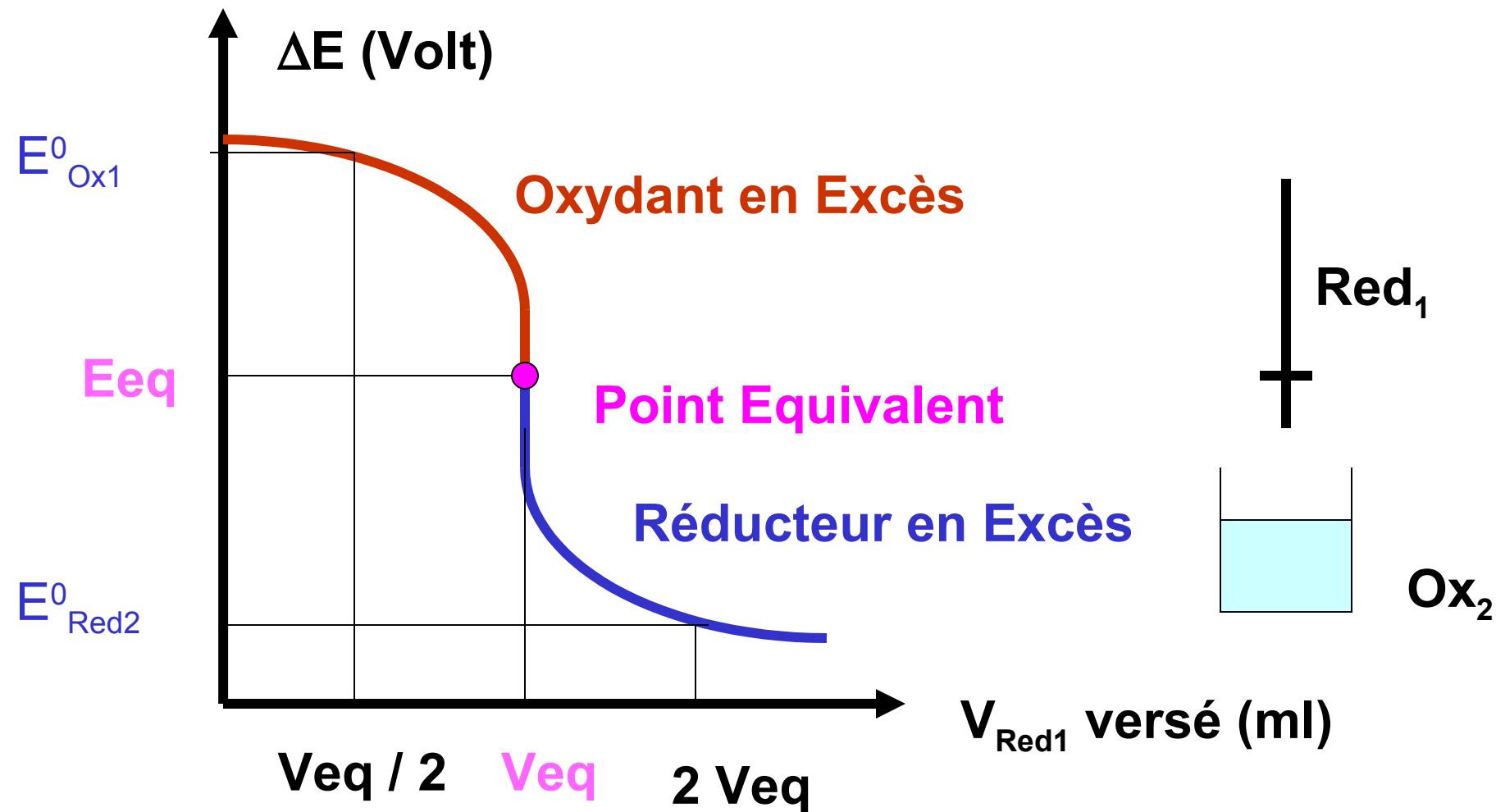
$$E = \text{cte} = 0,245 \text{ v}$$



Verre fritté

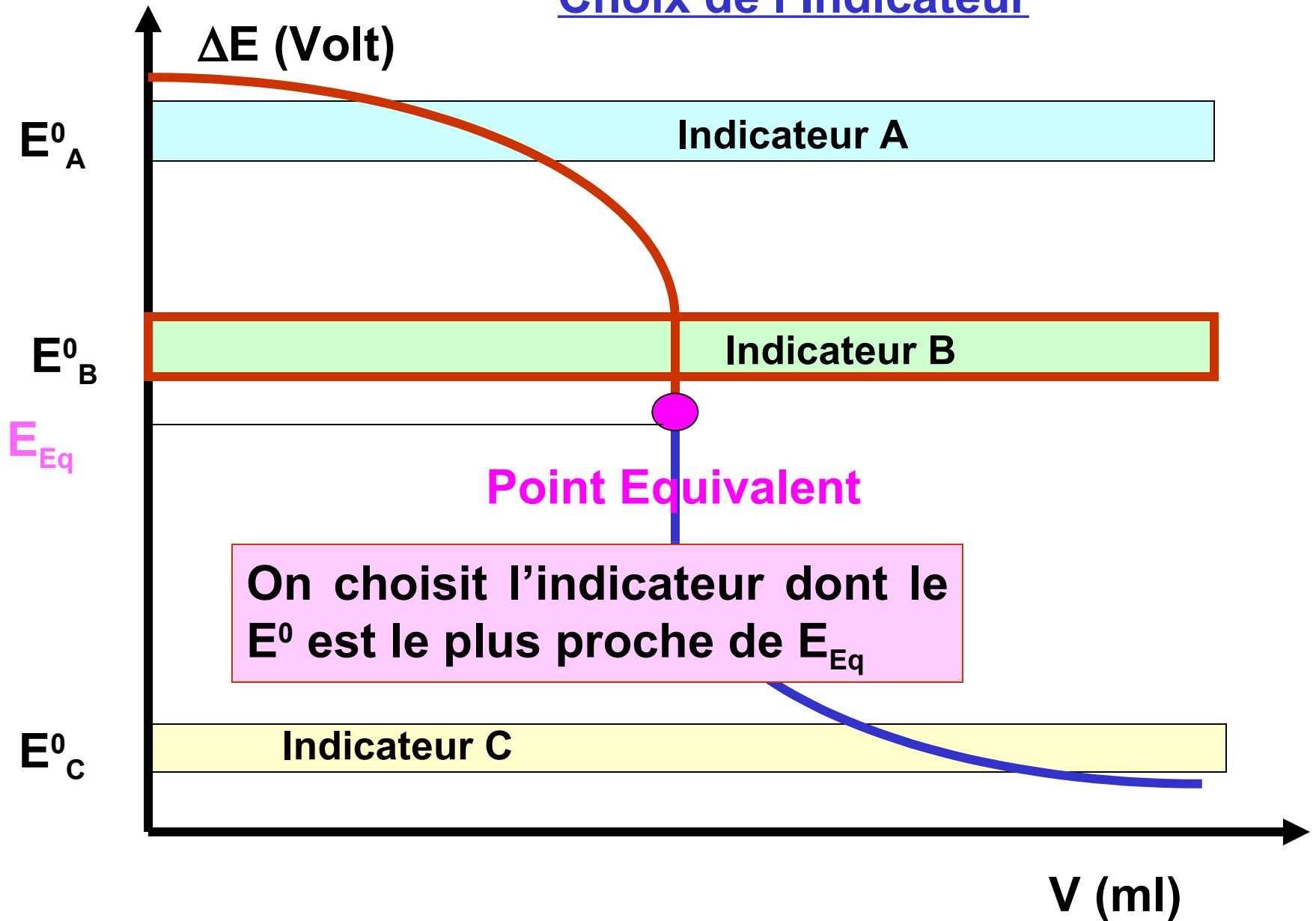


**Allure de la courbe Potentiométrique obtenue
si on verse l'Oxydant dans le Réducteur**



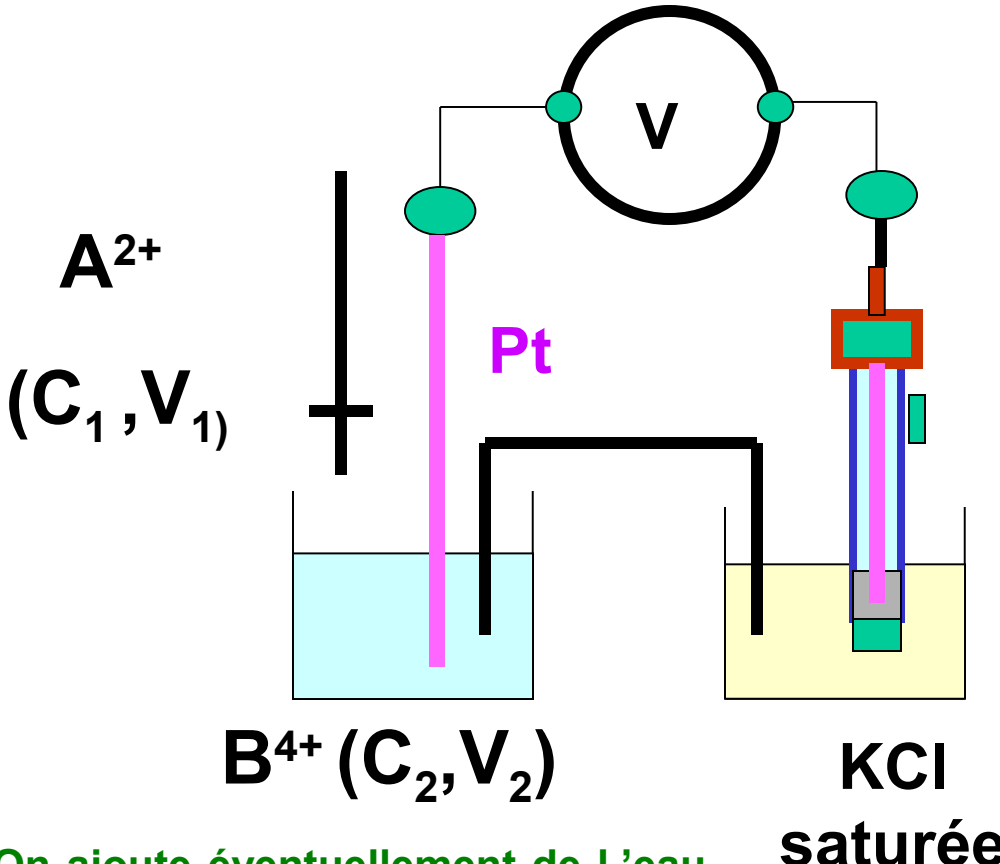
**Allure de la courbe Potentiométrique obtenue
si on verse le Réducteur dans l'Oxydant**

Choix de l'Indicateur



Calculs de Potentiels en cours de titrage

Titration de A^{2+} par B^{4+}



Couples

$B^{4+} / B^{2+} : E^0_1 = -0,14 \text{ v}$

$A^{3+} / A^{2+} : E^0_2 = -0,42 \text{ v}$

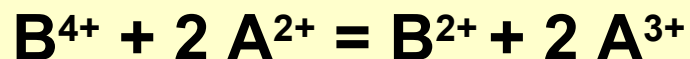
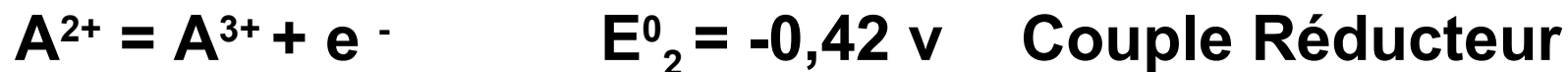
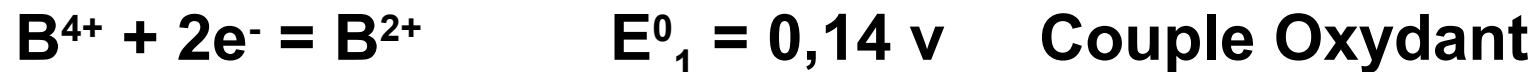
E.C.S

B^{4+} est l'oxydant

A^{2+} est le réducteur

On ajoute éventuellement de l'eau (V_{H_2O}) pour que les électrodes trempent bien dans la solution.

Réaction de titrage



Calcul de K

$$\Delta E^0 = E^0_1 - E^0_2 = -0,14 - (-0,42) = 0,28$$

$$\text{Log } K = (2 \cdot 1 \cdot 0,28) / 0,06 = 9,33$$

$$K = 10^{9,33}$$

**La réaction pourra être considérée
comme quasi totale.**

Trois parties sont à considérer :

Avant le Point Equivalent

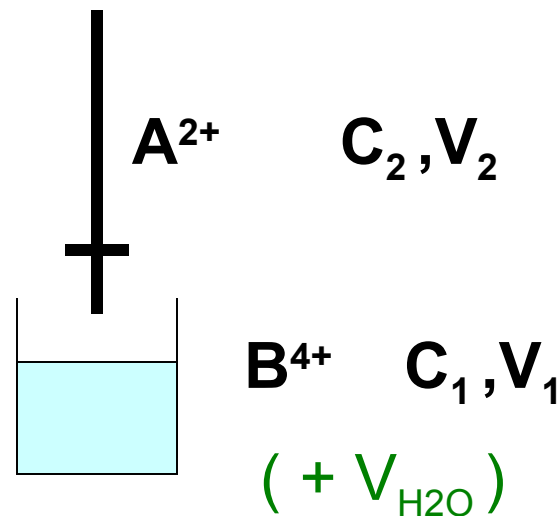
B^{4+} est en Excès

Après le Point Equivalent

A^{2+} est en Excès

Au Point Equivalent

Proportions stœchiométriques



TOTALE



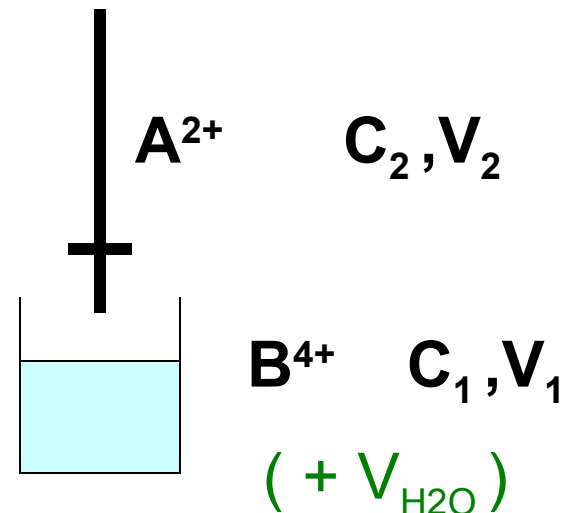
E.I	C ₁ V ₁	C ₂ V ₂	0	0
E.F	C ₁ V ₁ - (C ₂ V ₂ / 2)	0	C ₂ V ₂ / 2	C ₂ V ₂

On calculera le potentiel de l'électrode à partir du couple dont les deux espèces sont présentes en quantité non négligeables.

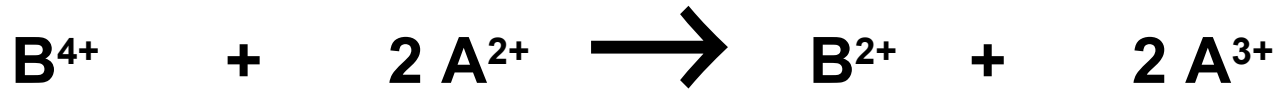
Ici on utilisera le couple B⁴⁺ / B²⁺

Il suffit d'écrire la loi de Nernst.

$$E = E^0_1 + (0,06 / 2) \log [B^{4+}] / [B^{2+}]$$



TOTALE



$$\text{E.I} \quad C_1 V_1 \quad C_2 V_2 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{E.F} \quad C_1 V_1 - (C_2 V_2 / 2) \quad 0 \quad C_2 V_2 / 2 \quad C_2 V_2$$

$$E = E^0_1 + (0,06 / 2) \log [B^{4+}] / [B^{2+}]$$

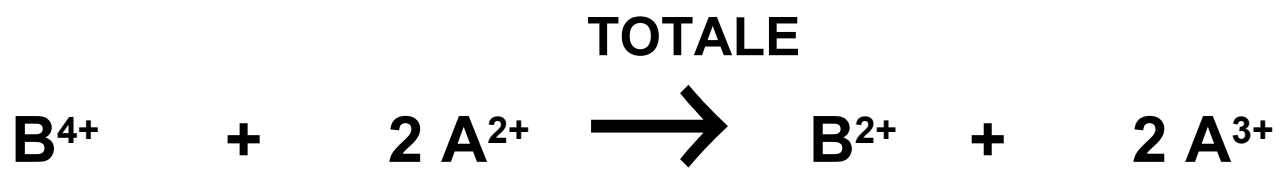
$$[B^{4+}] = (C_1 V_1 - (C_2 V_2 / 2)) / (V_1 + V_2 + V_{H_2O})$$

$$[B^{2+}] = (C_2 V_2 / 2) / (V_1 + V_2 + V_{H_2O})$$

$$E = E^0_1 + 0,03 \log [(C_1 V_1 - (C_2 V_2 / 2)) / (C_2 V_2 / 2)]$$

Remarque : Ici le volume se simplifie mais cela n'est pas systématique et il faut donc penser à en tenir tout de même compte.

A la 1/2 équivalence on a : $C_1 V_1 = C_2 V_2$ et $E = E^0_1$



E.I C₁ V₁ C₂ V₂ 0 0

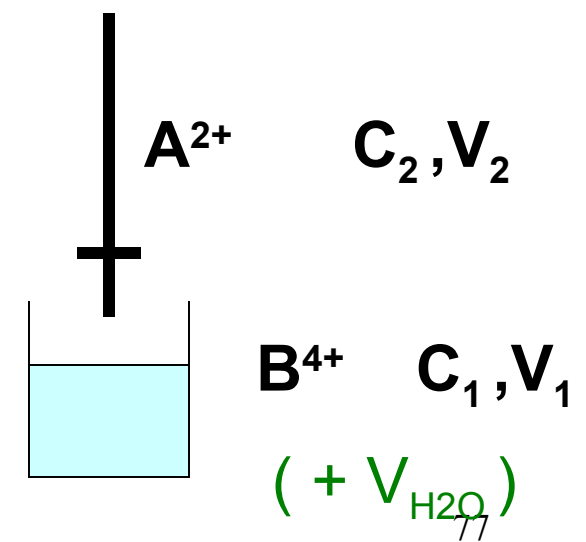
E.F 0 C₂ V₂ - 2 C₁ V₁ C₁ V₁ 2 C₁ V₁

On calculera le potentiel de l'électrode à partir du couple dont les deux espèces sont présentes en quantité non négligeables.

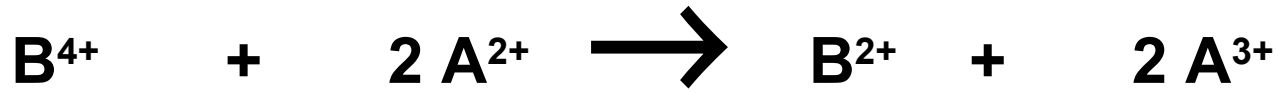
Ici on utilisera le couple A³⁺ / A²⁺

Il suffit d'écrire la loi de Nernst.

$$E = E^0_2 + 0,06 \log [A^{3+}] / [A^{2+}]$$



TOTALE



$$E.I \quad C_1 V_1 \quad C_2 V_2 \quad 0 \quad 0$$

$$E.F \quad 0 \quad C_2 V_2 - 2 C_1 V_1 \quad C_1 V_1 \quad 2 C_1 V_1$$

$$E = E^0_2 + 0,06 \log [A^{3+}] / [A^{2+}]$$

$$[A^{3+}] = 2 C_1 V_1 / (V_1 + V_2 + V_{H_2O})$$

$$[A^{2+}] = (C_2 V_2 - 2 C_1 V_1) / (V_1 + V_2 + V_{H_2O})$$

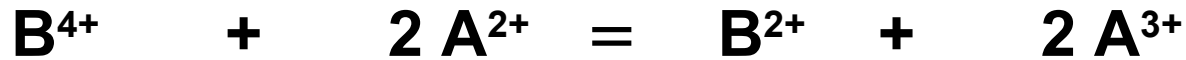
$$E = E^0_2 + 0,06 \log [(2 C_1 V_1) / (C_2 V_2 - 2 C_1 V_1)]$$

Remarque : Ici le volume se simplifie mais cela n'est pas systématique et il faut donc penser à en tenir tout de même compte.

A deux fois l'équivalence on a : $C_2 V_2 = 4 C_1 V_1$ et $E = E^0_2$

Au Point Equivalent

PROPORTIONS STOECHIOMETRIQUES



$$\text{E.I} \quad \text{C}_1 \text{V}_1 \quad \text{C}_2 \text{V}_2 = 2 \text{C}_1 \text{V}_1 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{E.F} \quad 0 \quad 0 \quad \text{C}_1 \text{V}_1 \quad 2 \text{C}_1 \text{V}_1$$

$$\epsilon \quad 2\epsilon \quad \text{C}_1 \text{V}_1 - \epsilon \quad 2 (\text{C}_1 \text{V}_1 - \epsilon)$$

Il reste en réalité une toute petite quantité ϵ de réactifs

$$K = \frac{[\text{B}^{2+}] [\text{A}^{3+}]^2}{[\text{B}^{4+}] [\text{A}^{2+}]^2}$$

$$K = \frac{\left[\frac{(\text{C}_1 \text{V}_1 - \epsilon)}{\text{V}} \right] \left[\frac{2 (\text{C}_1 \text{V}_1 - \epsilon)}{\text{V}} \right]^2 / \text{V}^2}{\left(\frac{\epsilon}{\text{V}} \right) \left(\frac{2 \epsilon}{\text{V}} \right)^2}$$

$$K = \frac{[(C_1 V_1 - \varepsilon) / V] [2(C_1 V_1 - \varepsilon)]^2 / V^2}{(\varepsilon / V) (2\varepsilon / V)^2}$$

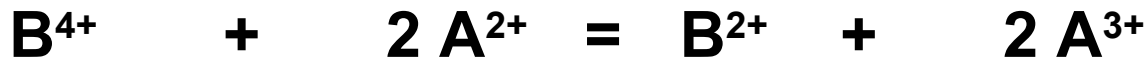
ε étant très petit, on peut à priori le négliger devant $C_1 V_1$

D'autre part, ici, V se simplifie.

Après simplification on obtient :

$$K = \frac{(C_1 V_1)^3}{\varepsilon^3} \quad \longrightarrow \quad \varepsilon = \frac{C_1 V_1}{K^{1/3}}$$

On pourra donc calculer ε et en déduire la valeur du Potentiel au Point Equivalent par application de la loi de Nernst.



E.F ϵ 2ϵ $C_1 V_1$ $2 C_1 V_1$

Avec $\epsilon = \frac{C_1 V_1}{K^{1/3}}$

On peut utiliser indifféremment un couple ou l'autre.

Couple B^{4+}/B^{2+}

$$E_{Eq} = E^0_1 + 0,03 \log [B^{4+}] / [B^{2+}]$$

$$E_{Eq} = E^0_1 + 0,03 \log (\epsilon / V) / (C_1 V_1 / V)$$

$$E_{Eq} = E^0_1 + 0,03 \log (\epsilon / C_1 V_1)$$

Couple A^{3+}/A^{2+}

$$E_{Eq} = E^0_2 + 0,06 \log [A^{3+}] / [A^{2+}]$$

$$E_{Eq} = E^0_2 + 0,06 \log (2 C_1 V_1 / V) / (2 \epsilon / V)$$

$$E_{Eq} = E^0_2 + 0,06 \log (C_1 V_1 / \epsilon)$$

On doit trouver la même valeur numérique ce qui constitue un bon moyen de vérification des calculs.

Cette méthode de calcul de E au Point Equivalent aurait pu être utilisée avant ou après celui-ci. On peut en effet calculer le potentiel indifféremment avec un couple ou l'autre puisque on est toujours à l'équilibre chimique.

Il est néanmoins beaucoup plus simple d'utiliser comme nous l'avons fait le couple présent en quantité non négligeable.

La courbe $E = f(V)$ est continue et une seule formule permet de la décrire complètement que l'on soit avant ou après le Point Equivalent.

Le traitement du problème en trois parties indépendantes en supposant la réaction totale permet une simplification du problème mais on pourrait ne pas faire cette approximation.

Autre méthode de calcul de E_{eq}

Dans les cas simples tel que celui que nous venons de traiter, il est possible d'utiliser une formule simple qui permet le calcul direct du potentiel au Point Equivalent.

$$E_{Eq} = (n_1 E^0_1 + n_2 E^0_2) / (n_1 + n_2)$$

Nous allons la «démontrer» dans notre cas particulier.

Il suffit d'écrire que le potentiel est calculable par la loi de Nernst en utilisant un couple ou l'autre.

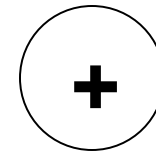
$$E_{Eq} = E^0_1 + (0,06 / n_1) \log ([Ox_1]/[Red_1])$$

$$E_{Eq} = E^0_2 + (0,06 / n_2) \log ([Ox_2]/[Red_2])$$

$$E_{\text{Eq}} = E^0_1 + (0,06 / n_1) \log ([\text{Ox}_1]/[\text{Red}_1]) \quad * n_1$$

$$E_{\text{Eq}} = E^0_2 + (0,06 / n_2) \log ([\text{Ox}_2]/[\text{Red}_2]) \quad * n_2$$

$$n_1 E_{\text{Eq}} = n_1 E^0_1 + 0,06 \log ([\text{Ox}_1]/[\text{Red}_1])$$



$$n_2 E_{\text{Eq}} = n_2 E^0_2 + 0,06 \log ([\text{Ox}_2]/[\text{Red}_2])$$

$$n_1 E_{\text{eq}} + n_2 E_{\text{Eq}} = n_1 E^0_1 + 0,06 \log ([\text{Ox}_1]/[\text{Red}_1] + n_2 E^0_2 + 0,06 \log ([\text{Ox}_2]/[\text{Red}_2])$$

$$(n_1 + n_2) E_{\text{eq}} = n_1 E^0_1 + n_2 E^0_2 + 0,06 \log \frac{[\text{Ox}_1] * [\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1] * [\text{Red}_2]}$$

Dans les cas simples, le terme logarithmique se simplifie.

	B⁴⁺	+	2 A²⁺	=	B²⁺	+	2 A³⁺
E.I	C₁ V₁		C₂ V₂ = 2 C₁ V₁		0		0
E.F	0		0		C₁ V₁		2 C₁ V₁
	ε		2ε		C₁ V₁ - ε		2 (C₁ V₁ - ε)

$$\frac{[\text{Ox}_1] * [\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1] * [\text{Red}_2]} = \frac{[\text{B}^{4+}] * [\text{A}^{3+}]}{[\text{B}^{2+}] * [\text{A}^{2+}]} = \frac{\cancel{\varepsilon} \cancel{2 (C_1 V_1 - \varepsilon)}}{(C_1 V_1 - \varepsilon) \cancel{2\varepsilon}} = 1$$

$$(n_1 + n_2) E_{\text{eq}} = n_1 E^0_1 + n_2 E^0_2 + 0,06 \log 1$$

$$(n_1 + n_2) E_{\text{eq}} = n_1 E^0_1 + n_2 E^0_2$$

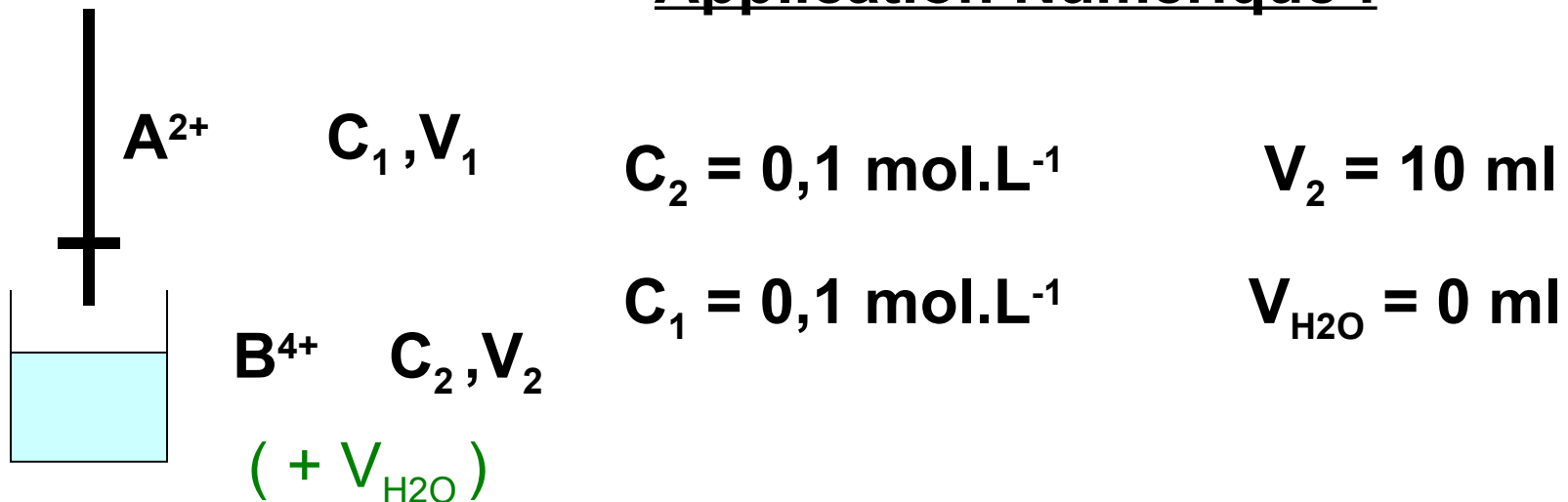
$$E_{\text{Eq}} = (n_1 E^0_1 + n_2 E^0_2) / (n_1 + n_2)$$

Cette formule simple ne marche malheureusement pas à tous les coups. Elle fournit néanmoins une bonne approximation de E_{Eq} et pourra donc être utilisée si on ne recherche pas une très grande précision.

La démarche décrite dans le cas simple que nous venons d'étudier est généralisable dans les cas plus complexes.

Il ne nous reste plus qu'à tracer la courbe de titrage .

Application Numérique :



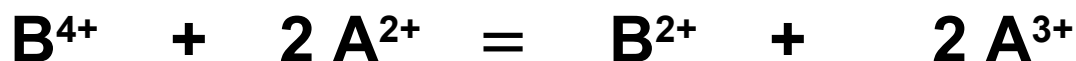
Application Numérique :

$$C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$V_2 = 10 \text{ ml}$$

$$C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ ml}$$



$$2 n_2 = n_1$$

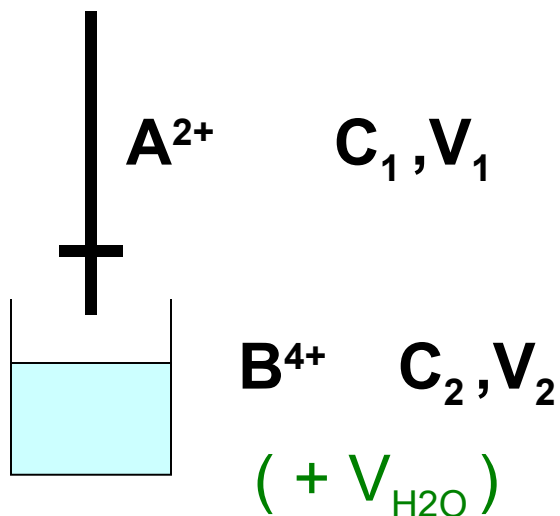


$$2 C_2 V_2 = C_1 V_1$$

$$V_1 = 2 C_2 V_2 / C_1$$

$$V_{\text{Eq}} = 2 * 0,1 * 10 / 0,1$$

$$V_{\text{Eq}} = 20 \text{ ml}$$



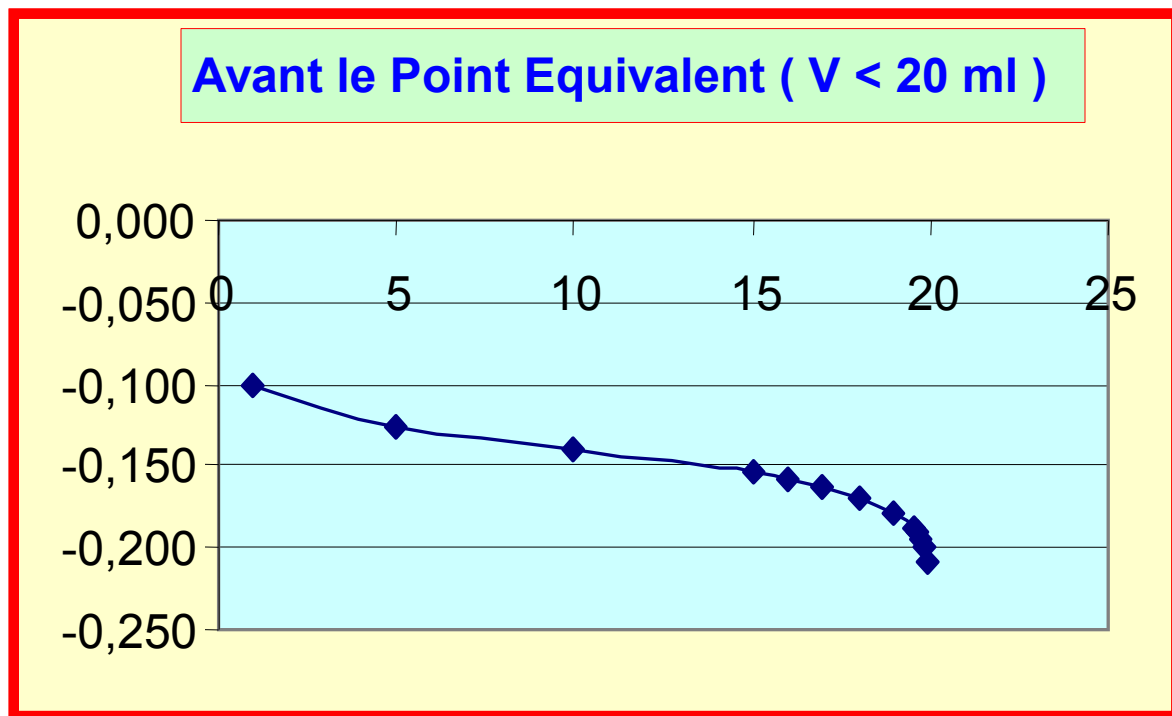
Avant le Point Equivalent

$$E = E^{\circ}_1 + 0,03 \log \left[\left(C_1 V_1 - \left(C_2 V_2 / 2 \right) \right) / \left(C_2 V_2 / 2 \right) \right]$$

$$E = E^{\circ}_1 + 0,03 \log \left[\left(0,1 \cdot 10^{-3} V_1 - \left(0,05 \cdot 10^{-3} V_2 \right) \right) / \left(0,05 \cdot 10^{-3} V_2 / \right) \right]$$

Avec V_1 exprimé en ml.

V1 (ml)	E (v)
1	-0,102
5	-0,126
10	-0,140
15	-0,154
16	-0,158
17	-0,163
18	-0,169
19	-0,178
19,5	-0,188
19,6	-0,191
19,7	-0,195
19,8	-0,200
19,9	-0,209

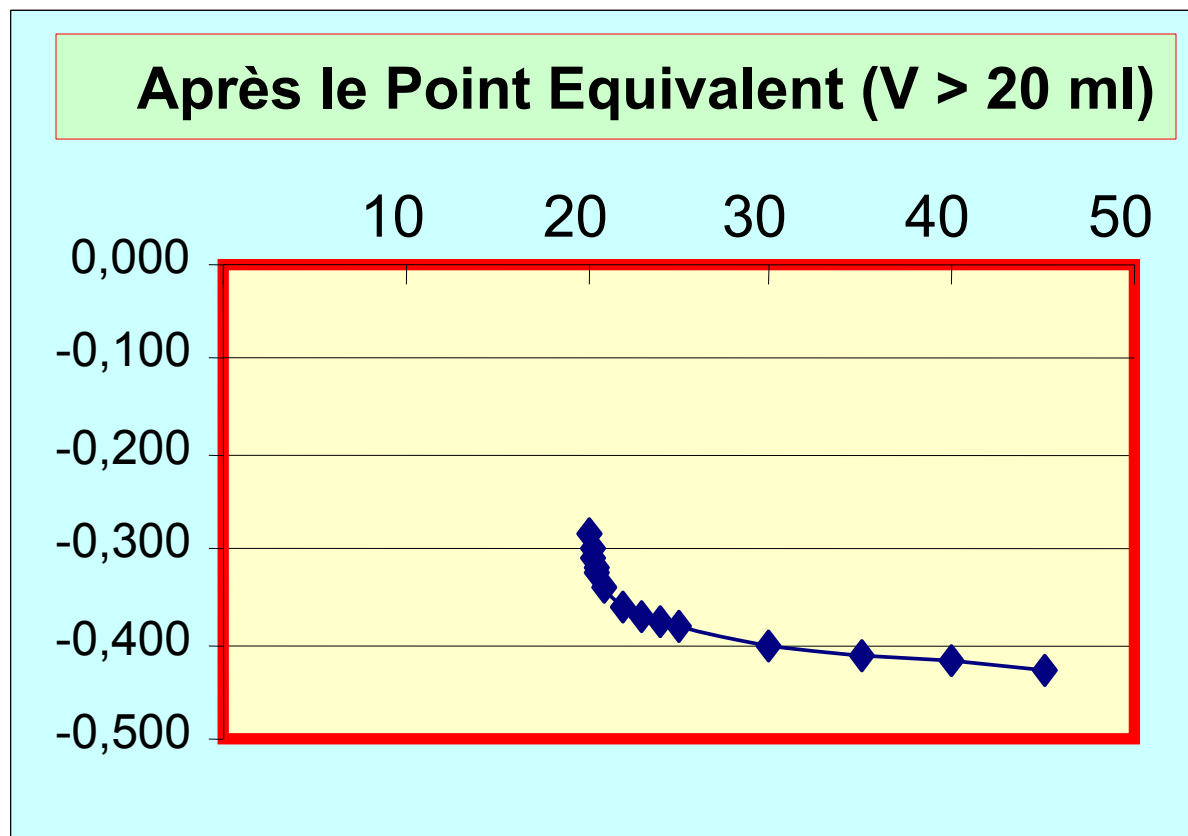


Après le Point Equivalent

$$E = E^{\circ}_2 + 0,06 \log \left[\frac{(2 C_1 V_1)}{(C_2 V_2 - 2 C_1 V_1)} \right]$$

$$E = E^{\circ}_2 + 0,06 \log \left[\frac{(0,2 \cdot 10^{-3} V_1)}{(10^{-3} - 0,2 \cdot 10^{-3} V_1)} \right]$$

V1 (ml)	E (v)
20,1	-0,282
20,2	-0,300
20,3	-0,311
20,4	-0,318
20,5	-0,324
21	-0,342
22	-0,360
23	-0,371
24	-0,378
25	-0,384
30	-0,402
35	-0,413
40	-0,420
45	-0,426



Au Point Equivalent

$$\varepsilon = \frac{C_1 V_1}{K^{1/3}} = 10^{-3} / 10^{9,33/3} = 7,74 \cdot 10^{-7} \text{ mole}$$

Calcul de ε

Couple B^{4+}/B^{2+}

$$E_{Eq} = E^0_1 + 0,03 \log (\varepsilon / C_1 V_1)$$

$$E_{Eq} = -0,14 + 0,03 \log (7,74 \cdot 10^{-7} / 10^{-3}) = -0,233 \text{ v}$$

Couple A^{3+}/A^{2+}

$$E_{Eq} = E^0_2 + 0,06 \log (C_1 V_1 / \varepsilon)$$

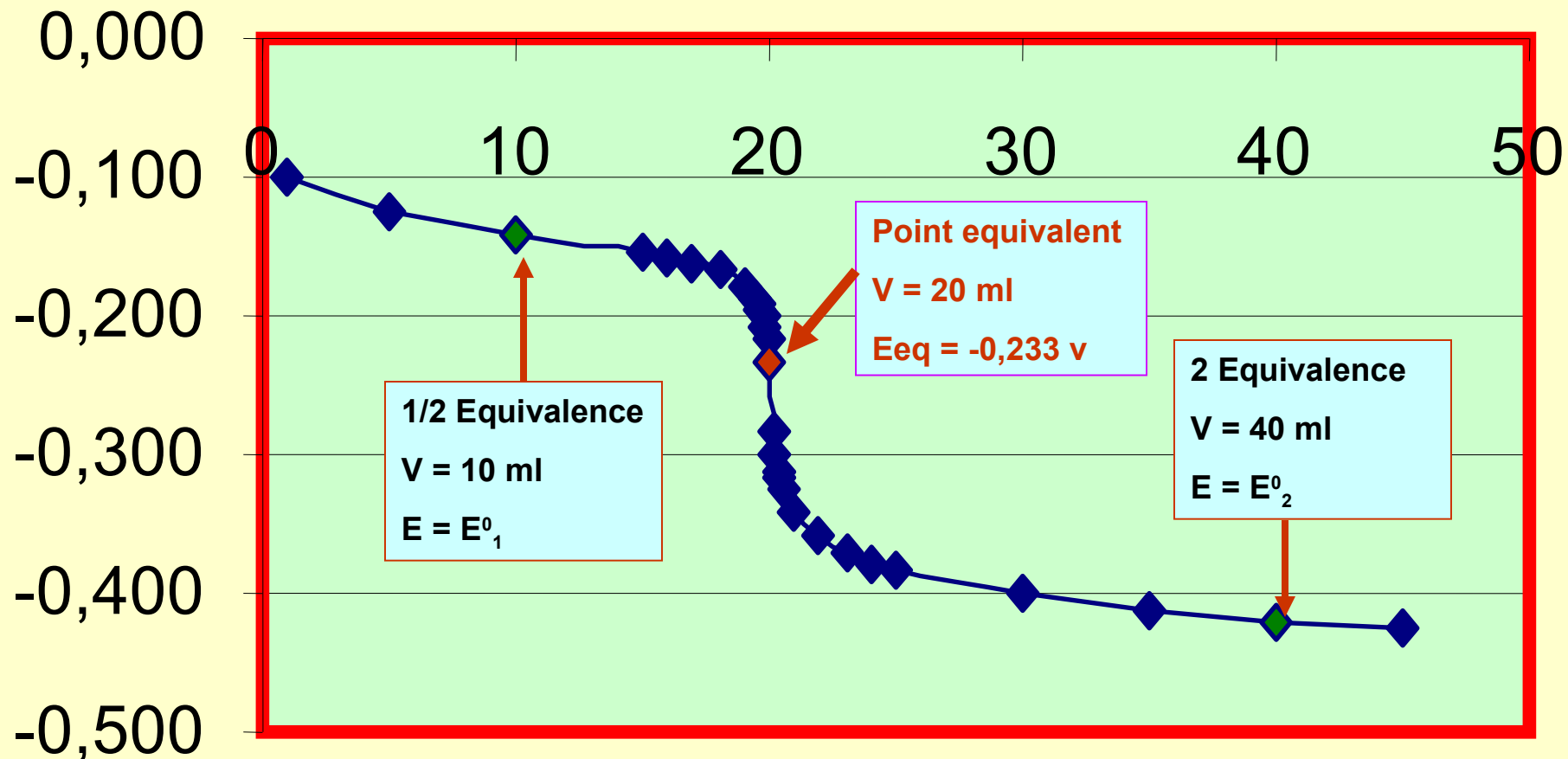
$$E_{Eq} = E^0_2 + 0,06 \log (C_1 V_1 / \varepsilon) = -0,42 + 0,06 \log (10^{-3} / 7,74 \cdot 10^{-7}) = -0,233 \text{ v}$$

On trouve bien le même résultat quelque soit le couple utilisé.

Par utilisation de la formule

$$E_{Eq} = (n_1 E^0_1 + n_2 E^0_2) / (n_1 + n_2) \quad E_{Eq} = (2 \cdot -0,14 + -0,42) / 3 = -0,233 \text{ v}$$

Courbe de titrage



Nous n'avons calculé que le potentiel de l'électrode de mesure.

En réalité, il faut calculer la f.e.m de la pile utilisée lors du titrage.

En fait ce n'est pas exactement la f.e.m de la pile qui est mesurée mais simplement la différence de potentiel à ses bornes.

Ce n'est pas tout à fait la même chose car la f.e.m est par définition toujours positive alors que la d.d.p peut changer de signe en cours de titrage.

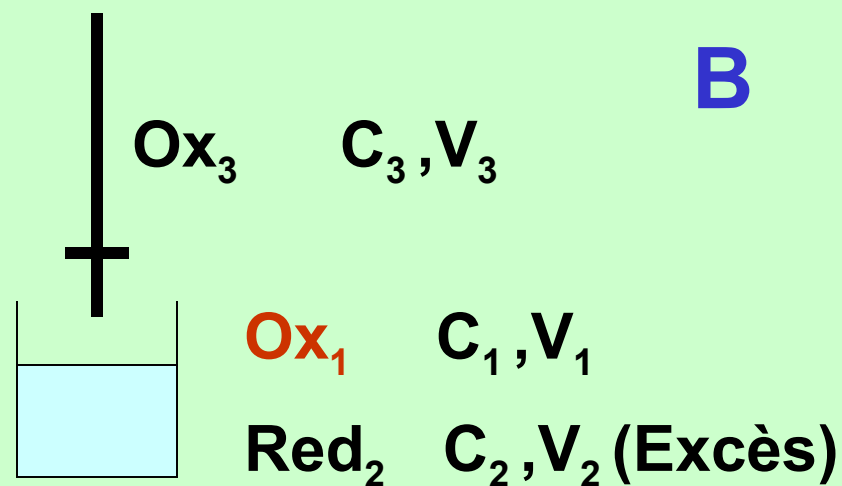
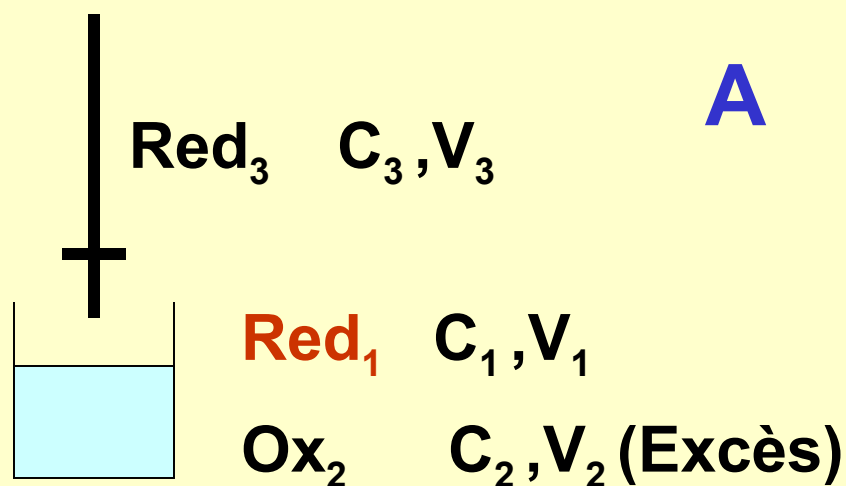
S'il s'agit de l'Electrode de Référence à Hydrogène, il n'y a rien a modifier puisque par définition son potentiel est nul..

Si on utilise une autre électrode de référence, toutes les valeurs de potentiel calculées devront simplement être décalées de la valeur du potentiel de l'électrode de référence utilisée par rapport à l'E.R.H.

DOSAGES PAR DIFFERENCE

A) Si la substance à doser est un réducteur Red_1 on la fait tout d'abord réagir avec un oxydant Ox_2 en excès puis on dose l'excès d'oxydant Ox_2 par un deuxième réducteur Red_3 de titre connu.

B) Si la substance à doser est un oxydant Ox_1 on la fait tout d'abord réagir avec un réducteur Red_2 en excès puis on dose l'excès de réducteur Red_2 par un deuxième oxydant Ox_3 de titre connu.



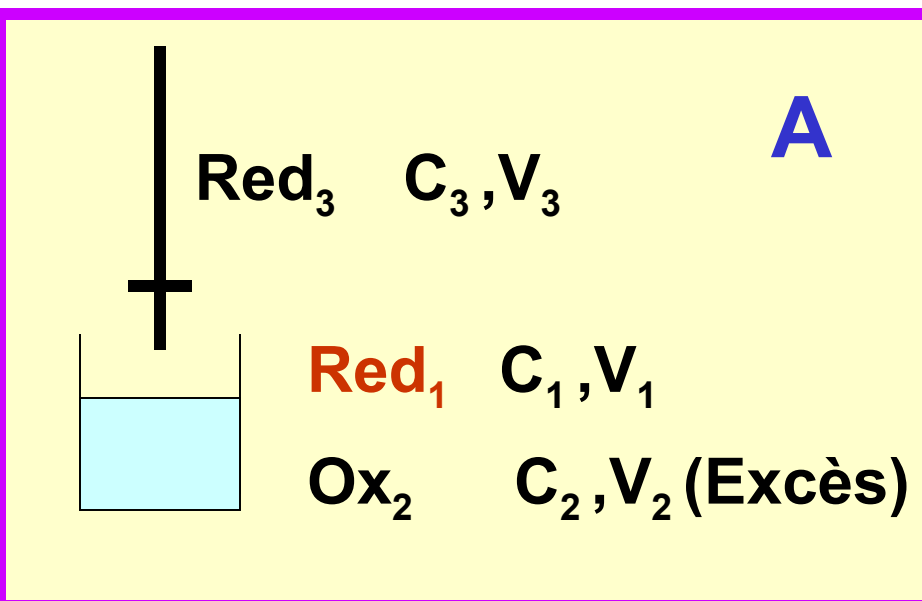
Nous allons traiter le cas A à titre d'exemple.

C'est dans ce type de titrages un peu « compliqué » que la notion de Normalité va montrer tout son intérêt simplificateur

La relation fondamentale reste inchangée :

Nombre d'équivalents Oxydants = Nombre d'équivalents Réducteurs

Les équivalents oxydants ne « proviennent » que de l'oxydant 2, alors que les équivalents réducteurs « proviennent » simultanément des deux réducteurs 1 et 3.



$$N_{\text{ox}} V_{\text{ox}} = \sum N_{\text{Red}} V_{\text{red}}$$

$$N_2 V_2 = N_1 V_1 + N_3 V_3$$

$$N_1 V_1 = N_3 V_3 - N_2 V_2$$

$$N_1 = (N_3 V_3 - N_2 V_2) / V_1$$

Variation de E avec le pH

95 % des cas

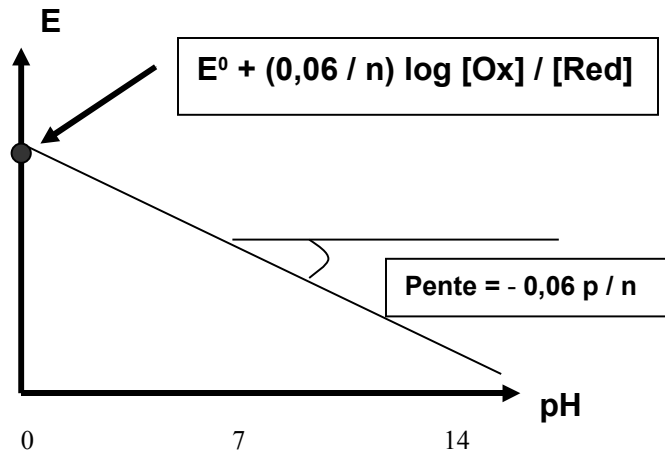


$$E = E^0 + (0,06 / n) \log [\text{Ox}] [\text{H}^+]^p / [\text{Red}]$$

$$E = E^0 + (0,06 / n) \log [\text{Ox}] / [\text{Red}] + (0,06 / n) \log [\text{H}^+]^p$$

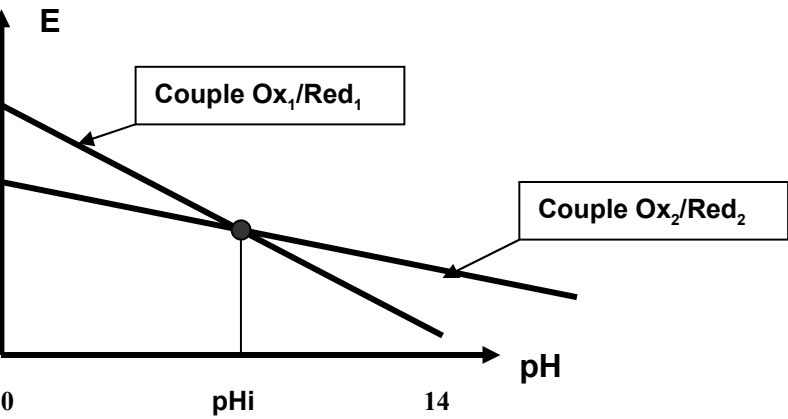
$$E = E^0 + (0,06 / n) \log [\text{Ox}] / [\text{Red}] + (0,06 p / n) \log [\text{H}^+]$$

$$E = E^0 + (0,06 / n) \log [\text{Ox}] / [\text{Red}] - (0,06 p / n) \text{pH}$$



Pour des concentrations données de [Ox] et [Red] le potentiel dépend linéairement du pH

Conséquence : Possibilité d'inversion des réactions



Pour $pH < pHi$: $E_1 > E_2$
 Réaction spontanée :
 $Ox_1 + Red_2 \rightarrow Red_1 + Ox_2$

Pour $pH > pHi$: $E_2 > E_1$
 Réaction spontanée :
 $Ox_2 + Red_1 \rightarrow Red_2 + Ox_1$

Utilisation de $E^0_{pH} = E^0$ apparent pour un pH donné

$$E = E^0 - (0,06 p / n) pH + (0,06 / n) \log [Ox] / [Red]$$

E^0_{pH}

$$E = E^0_{pH} + (0,06 / n) \log [Ox] / [Red]$$

En utilisant ce potentiel de référence apparent pour un pH donné les ions H_3O^+ sont automatiquement pris en compte et on ne les mettra donc pas dans les expressions du potentiel de Nernst.

Remarque : En biochimie et biologie on est très souvent dans les conditions standards biologiques et donc pH=7. On utilise donc E°_7 mais on n'indique pas le 7 qui est sous entendu et on écrit simplement E° .