

L'EAU SOLVANT - LOI DE L'EQUILIBRE CHIMIQUE

La molécule d'eau (H_2O) est une molécule courbée ($\widehat{HOH} = 104,5^\circ$) et fortement polaire ($\mu = 1,85 D$) en raison de la polarité des liaisons $O \leftarrow H$ et de la polarisabilité des deux doublets non liants.

Les constantes physiques de l'eau (corps pur) sont anormalement élevées par rapport à sa série homologue (composés hydrogénés de la colonne 16). Cela se justifie par l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires ($O \leftarrow H \cdots O$) dans l'état solide et liquide ($E_{IH} \approx 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

L'eau est un solvant ionisant grâce à sa polarité : les molécules très polarisables telles HCl sont ionisées : $(H^+, Cl^-)_{aq}$.

L'eau est un solvant dispersant grâce à sa constante diélectrique élevée ($\epsilon_r \approx 80$ à $20^\circ C$) : les ions existent dispersés dans la solution et non sous forme de paires d'ions.

L'hydratation correspond à l'association entre soluté et molécules d'eau solvant soit par interactions ion-dipôle ($Na^+_{aq} \equiv Na^+$ en interaction avec $6 H_2O$) soit liaisons hydrogène ($F^-_{aq} = F^- \cdots H-OH$) soit par véritables liaisons chimiques (aquacomplexes $Fe(H_2O)_6^{3+}$)

L'hydrolyse traduit une rupture d'une liaison σ polarisable du soluté sous l'action du solvant :
 $HCl \xrightarrow{\text{totale}} H^+_{aq} + Cl^-_{aq}$ ou $CH_3CO_2H \xrightarrow{\text{limitée}} CH_3COO^-_{aq} + H^+_{aq}$.

Pour caractériser l'évolution d'un système chimique à T et P fixées, on utilise le quotient réactionnel Q :
 $\sum \nu_i A_i = 0 \Rightarrow$ A l'instant t , $Q = \prod a_i^{\nu_i}$ où a_i est l'activité du constituant A_i .
 $a_{\text{solvant}} = 1$ $a_{\text{soluté } i} = \frac{C_i}{C^0}$ $a_{\text{solide}} = 1$ $a_{\text{gaz}} = \frac{P_i}{P^0}$ avec $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $P^0 = 1 \text{ bar}$.
 Q est une fonction de l'écriture de l'équation-bilan et de l'avancement ξ .

A l'équilibre, Q_{eq} prend une valeur appelée constante d'équilibre et ne dépendant que de T (L.A.M. de Guldberg et Waage)
 $Q_{eq} = \prod a_i^{\nu_i} = K(T)$
 $K(T)$ ne dépend pas de l'état initial, la composition à l'équilibre oui.

Pour prévoir le sens d'évolution spontanée, il suffit de comparer la valeur de Q initiale à $K(T)$.
 $Q_{EII} \xrightarrow{1} \xrightarrow{K(T)} \xleftarrow{2} Q_{EII} \rightarrow Q$

Une solution aqueuse (électrolyte) permet le passage du courant grâce aux ions qu'elle contient : la conductivité s'exprime par $\sigma = \sum \sigma_i = \sum \lambda_i^0 C_i$ avec λ_i^0 conductivité molaire de l'ion i .

L'eau pure est auto-ionisée, ce que justifie sa conductivité :
 $2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$ d'où le produit ionique $K_e = [H_3O^+][HO^-] = 10^{-14}$ à $25^\circ C$
 et les ions H_3O^+ puis HO^- sont les ions les plus mobiles.

Un électrolyte faible conduit à un équilibre ; il est caractérisé par une constante d'équilibre et un coefficient de dissociation α

	AH	+ H ₂ O	\rightleftharpoons	A ⁻	+ H ₃ O ⁺
FI	C			0	0
EF	C(1- α)			C α	C α

La mesure de la conductivité σ conduit à α puis à K_A .

La loi d'Ostwald précise qu'à dilution infinie ($[H_3O^+] = 10^{-7}$) un électrolyte faible peut devenir fort.
 $K_A = 10^{-7} \frac{\alpha}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha = \frac{K_A}{10^{-7} + K_A}$ ($\alpha \rightarrow 1$ si $K_A \gg 10^{-7}$)

COUPLE ACIDE/BASE EN SOLUTION AQUEUSE

Nous adoptons pour le concept acide-base les définitions de Brønsted : un acide est susceptible de libérer un proton, une base de capter un proton. Acide et base existent par couple ($AH = A^- + H^+$) et la réaction acide base est une réaction d'échange protonique.

L'eau, solvant amphotère joue le rôle d'acide (H_2O/HO^-) vis-à-vis des bases et de base (H_3O^+/H_2O) vis-à-vis des acides.

Le pH d'une solution (Sørensen) est défini par :

$$pH = -\log [H_3O^+] \Leftrightarrow h = [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

La neutralité acidobasique correspond à $pH = 7,0$ à $25^\circ C$.

Les acides forts et bases fortes sont nivelés par l'eau : ils sont totalement convertis en H_3O^+ ou HO^- .

Les acides faibles et bases faibles sont différenciés par l'eau :



$$K_A = \frac{[A^-] h}{[AH]}$$

ou



$$K_B = \frac{[AH] \omega}{[A^-]}$$

On remarque que : $K_A K_B = h \omega = K_e$ soit $pK_A + pK_B = 14,0$ (à $25^\circ C$)

Une échelle d'acidité (échelle de pK_A) permet de visualiser la force des divers couples acide/base : les couples de l'eau limitent l'échelle utile à $[0; 14]$ et le calcul rapide des constantes d'équilibre des réactions acide-base se fait aisément grâce à cette échelle : la règle du gamma :



$$K = \frac{K_1}{K_2}$$

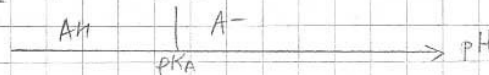
Sens du gamma : $K > 1$, $K = 10^{+\Delta pK_A}$

Base	$\uparrow pK_A$	Acide
HO^-	-14	H_2O
A_2^-	$\downarrow pK_2$	A_2H
A_1^-	\oplus	A_1H
H_2O	$-$	H_3O^+

Lorsque coexistent à l'état initial l'acide et la base des deux couples, la prévision du sens spontané d'évolution se fait grâce au calcul du quotient réactionnel :

$$Q = \frac{[A_1H][A_2^-]}{[A_2H][A_1^-]} \quad \left\{ \begin{array}{l} Q < K : \text{évolution sens } \xrightarrow{1} \text{ direct} \\ Q > K : \text{évolution sens } \xleftarrow{2} \text{ inverse} \end{array} \right. \quad Q = K \text{ état d'équilibre.}$$

Une espèce AH prédomine devant A^- si $[AH] > [A^-]$: on obtient ainsi le diagramme de prédominance d'un couple acide/base :



Remarquons que AH est majoritaire et A^- négligeable si :

$$[A^-] \leq \frac{1}{10} [AH] \quad \text{soit} \quad pH \leq pK_A - 1.$$

Des approximations réalisées au seuil des 10% permettent d'obtenir un pH fiable à 0,05 près.

Les logiciels de simulation nous permettent de visualiser les coefficients de distribution (c'est-à-dire les pourcentages) des diverses espèces en solution.

PH DES SOLUTIONS AQUEUSES : METHODE R.P.

A côté des résolutions numériques par ordinateur, il existe une grande méthode de calculs de pH : la méthode de la réaction prépondérante. (R.P.)

- liste de toutes les espèces présentes à l'E.I. sur l'échelle d'acidité.
- Effectuer les réactions prépondérantes quantitatives (R.P.Q.) : réactions totales si sens du gamma : $K > 1$, pour arriver à un système équivalent.
- Ecrire la R.P.P. (réaction prépondérante principale d'équilibre $K \leq 1$) qui fixe les concentrations des majoritaires à l'équilibre).
- Vérifier que la R.P.S. (première réaction négligée dite secondaire) ne modifie pas l'état d'équilibre précédent : il faut que $x_{RPS} \leq \frac{1}{10} x_{RPP}$.

Quelques cas classiques à savoir établis avec leurs conditions de validité :

- Acide fort : $pH = pC$ si $C \leq 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, soit $pH \leq 6,5$
 - Base forte : $pH = 14 - pC$ si $C \leq 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ soit $pH \geq 7,5$
- (l'autoprotolyse de l'eau est négligeable si $pH \notin]6,5; 7,5[$.)

- | | | | | |
|----------------|---|-----------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| • Acide faible | { | faiblement dissocié | $pH = \frac{1}{2}(pK_A + pC)$ | si $pH \leq pK_A - 1$ |
| | | fortement dissocié | $pH = pC$ | si $pH \geq pK_A + 1$ |
| | | moyennement dissocié | $h^2 + K_A h - K_A C = 0$ | si $pK_A - 1 \leq pH \leq pK_A + 1$ |
| • Base faible | { | faiblement dissociée | $pOH = \frac{1}{2}(pK_B + pC)$ | si $pH \geq pK_A + 1$ |
| | | fortement dissociée | $pOH = pC$ | si $pH \leq pK_A - 1$ |
| | | moyennement dissociée | $w^2 + K_B w - K_B C = 0$ | si $pK_A - 1 \leq pH \leq pK_A + 1$ |

Ces formules supposent toutes l'autoprotolyse négligeable ...

- Mélange d'acides faibles : $pH = \frac{1}{2} p(K_1 C_1 + K_2 C_2)$ si autoprotolyse et dissociation négligeables.

Comparer la force de deux acides revient à comparer le produit $K_A C$ = critère commode pour l'analyse a priori d'un mélange.)

- Sels mixtes ou amphotères : $pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$ si h et $w \ll \epsilon_{RP}$.

- Mélange de Henderson $[AH]_i = C_A$ et $[A^-]_i = C_B$:
 $pH = pK_A + \log \frac{C_B}{C_A}$ si h et $w \ll C_A$ et C_B .

COURBES DE TITRAGE ACIDO-BASIQUE

On peut doser une solution acide (basique) par une base (acide) étalon selon une réaction de titrage quasi totale. Le problème revient à la détermination expérimentale du point d'équivalence. Il existe trois grandes techniques :

- colorimétrie : emploi d'un indicateur coloré adapté.
- pHmétrie : saut de pH à l'équivalence.
- conductimétrie : brusque discontinuité de pente à l'équivalence.

En pHmétrie, on trace la courbe $\text{pH} = f(V \text{ ou } x = \frac{V}{V_e})$ dont les équations s'obtiennent par bilan.

- Titrage acide fort / base forte : courbe monologarithmique (pas d'inflexion à la 1/2 équivalence) et très fort saut de pH à l'équivalence ; courbe parfaitement sym. P.E. si dilution négligeable.
- Titrage acide faible / base forte (ou base faible / acide fort) : la forme de la courbe dépend de la dissociation préalable de l'acide (ou de la base).

Acide fortement dissocié : même courbe globale qu'acide fort.

Acide très faiblement dissocié : courbe bilogarithmique avec inflexion à la 1/2 équivalence.

Henderson : $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{x}{1-x} \Rightarrow x = 0,5 : \text{pH} = \text{p}K_A \text{ et } \frac{d^2\text{pH}}{dx^2} = 0$

Acide moyennement dissocié : la courbe ressemble à celle de l'acide fort (∅ inflexion 1/2 equiv, et $\text{pH} \neq \text{p}K_A$ car il faut tenir compte, outre la réaction de titrage, de l'hydrolyse de l'acide restant) mais elle en diffère par un démarrage plus haut ($\text{pH} \neq \text{p}C_a$ pour $x=0$) et par un saut de pH plus faible.

- Titrage polyacide / base forte (ou polybase / acide fort) : la forme de la courbe dépend des différences d'acidité successives.

$\Delta \text{p}K_A \geq 4$: acidités titrées totalement séparément (2 sauts de pH)

$\Delta \text{p}K_A \leq 2$: acidités titrées simultanément (1 seul saut de pH)

$2 \leq \Delta \text{p}K_A \leq 4$: on observe bien 2 sauts de pH mais le 2e acidité intervient avant que la 1ère ne soit totalement titrée.

- Les courbes de distribution (simulation informatique) nous aident à interpréter les titrages.

En conductimétrie, on trace la courbe $\sigma(v_a + v) = f(v)$ pour s'affranchir de la dilution.

Il faut sommer sur tous les ions présents dans le milieu ($\sigma = \sum_i \lambda_i^0 C_i$)

- Titrage acide fort / base forte : segments de droite de pente négative avant le P.E. ($\lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} < 0$) et positive après le P.E. ($\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} > 0$) dont l'intersection donne le P.E.
- Titrage acide moyen / base forte : il y a compétition avant l'équivalence entre titrage des H_3O^+ déjà présents ($\lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} < 0 \Rightarrow \sigma \searrow$) et titrage de AH non dissocié ($\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} > 0 \Rightarrow \sigma \nearrow$) ce qui se traduit par une perte de linéarité et l'existence d'un minimum entre 0 et v_e .

Un indicateur coloré correspond à un couple acide / base faible dont les formes acide ou basique ont des couleurs différentes. On le caractérise par son $\text{p}K_I$ ($\equiv \text{p}K_A$), la teinte sensible ou zone de virage s'étendant que $\text{p}K_I - 1$ à $\text{p}K_I + 1$. Le choix de l'indicateur pour un titrage donné correspond à celui dont les $\text{p}K_I$ est le plus voisin de pH_{PE} .

En minimisant la quantité d'indicateur, on peut effectuer un dosage à la goutte près si le saut de pH est suffisamment important :

$$\left(\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta x} \right)_{x=1} \geq 100$$

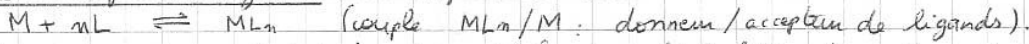
Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu, soit par dilution, soit par ajout MODÉRÉ d'acide ou de base. Son pouvoir tampon est : $\beta = \frac{dC_{\text{base}}}{d\text{pH}} = - \frac{dC_{\text{acide}}}{d\text{pH}}$

- La réalisation d'un tampon se fait en choisissant un couple acide / base faible de $\text{p}K_A$ voisin du pH désiré, et en respectant les proportions de Henderson.
- Les pseudo-tamppons ne vérifient plus qu'une condition.
 - tampon à la dilution : sel mixte ou ampholyte.
 - tampon à la neutralisation : acide fort / base forte des zones $0 < x \ll 1$ et $1 \ll x < 2$

EQUILIBRES DE COMPLEXATION

Les complexes mononucléaires sont des édifices polyatomiques de type ML_n , où M est un ion métallique et L un ligand (anion ou molécule possédant des doublets libres). Ils obéissent à une nomenclature spécifique. Ex: complexe positif ou neutre: $Cu(NH_3)_4^{2+}$ tétramine cuivre II
 Complexe négatif: $Fe(CN)_6^{3-}$ hexacyano Ferrate III

L'équation de formation globale d'un complexe correspond à :

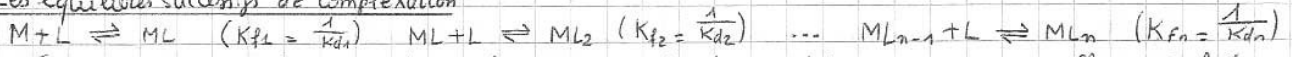


On lui associe une constante de formation globale β_n (calculations des valeurs de $\log \beta_n$)

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

L'analogie acide/base montre qu'un complexe stable ou parfait ($\log \beta_n$ élevé) correspond à un acide très faible (pK_a élevé). Il est recommandé dans les exercices usuels d'utiliser cette analogie pour déterminer pL.

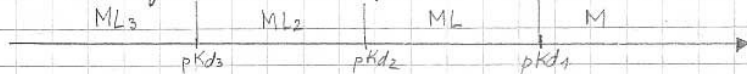
Les équilibres successifs de complexation



définissent de nouvelles constantes de formation ou de dissociation successives. Elles sont liées par :

$$\frac{1}{K_{di}} = K_{fi} = \frac{\beta_i}{\beta_{i-1}} \quad \text{et} \quad \beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi}$$

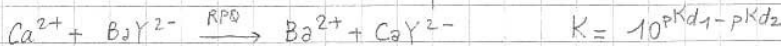
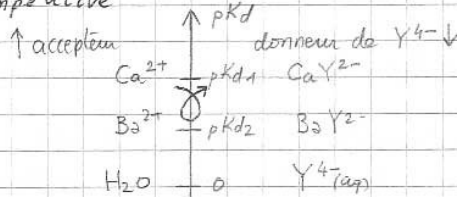
L'intérêt des pK_{di} est de permettre le tracé d'un diagramme de prédominance des divers complexes successifs selon pL (analogie avec pK_a et pH).



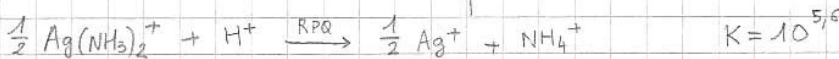
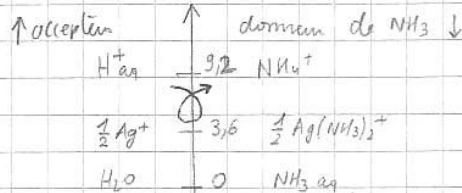
Il y a complexation successive et non simultanée si : $pK_{di-1} - pK_{di} > 2$.

Les complexations compétitives ou couplages complexation acidobasique se traitent par l'écriture d'une R.P. bilan. L'échelle des pK_d associée à une particule échangée permet de prévoir aisément ces réactions (règle du gamma : $K_{R.P.} = 10^{+\Delta pK_d}$)

Exemple de complexation compétitive



Exemple de couplage avec acidobasité : ici le couple NH_4^+/NH_3 est transformé en couple NH_4^+/H_3O^+ donneur - accepteur de NH_3 (soit $pK_a = pK_d$) tandis que le couple $Ag(NH_3)_2^+/Ag^+$ est ramené à l'échange d'une seule particule ($pK_d = +\log(\beta_2)^{1/2}$)



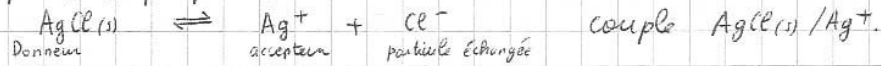
Les titrages complexométriques sont basés sur la formation d'un complexe parfait. La potentiométrie permet de tracer la courbe $pM = -\log [M] = f(V)$

On peut également utiliser la spectrophotométrie ou la colorimétrie.

EQUILIBRES DE PRÉCIPITATION

Obtention d'un précipité

- Lorsqu'on introduit un solide, de type cristal ionique, en excès dans l'eau, on obtient une solution saturée, avec dépôt d'un précipité :

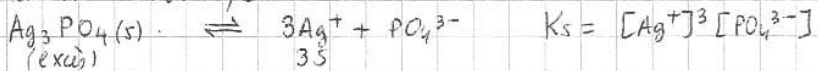


- On peut également obtenir ce précipité en partant des deux ions séparément si :
 $Q_0 = [\text{Ag}^+]_0 [\text{Cl}^-]_0 \geq K_s$ (produit de solubilité).

La solubilité est la quantité (mol) de solide dissoute dans un litre d'eau pure.



- Sel à caractère acidobasique :



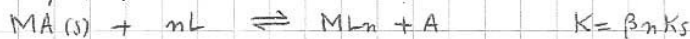
Désormais : $S = [\text{PO}_4^{3-}]_0 = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4]$.

Une hypothèse sur le comportement de PO_4^{3-} nous permet de retenir la forme prédominante, de calculer alors S et pH , et de vérifier leur compatibilité avec cette hypothèse.

- La solubilité varie avec la température : S en général augmente avec T .
- La solubilité diminue par effet d'ion commun (ajout d'un des deux ions constitutifs du cristal)
- Une échelle de $\text{p}K_s$ permet de déterminer la R.P. bilan dans le cas de précipitations compétitives.

La solubilité varie avec le pH : un sel basique par exemple voit sa solubilité augmenter en milieu acide. On utilise des diagrammes $\text{p}S = f(\text{pH})$ pour illustrer ces phénomènes. Il faut faire un bilan de matière pour exprimer S en fonction de toutes les formes acidobasiques puis du pH .

La solubilité augmente fortement par complexation de l'ion métallique (dissimulation d'un ion dans un complexe) :



Les titrages par précipitation sont très précis dans le cas des sels peu solubles. On les suit par potentiométrie ou conductimétrie.

On peut aussi se contenter de colorimétrie : méthode de Mohr de dosage des Cl^- par Ag^+ avec les ions chromate CrO_4^{2-} comme indicateur de fin de réaction ($\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{(s)}$ rouge).

L'OXYDORÉDUCTION - PILES ÉLECTROCHIMIQUES

L'électron ne peut exister à l'état libre dans l'eau : il n'y a que des échanges d'électrons entre deux couples Ox/Red et toute équation redox est la somme de deux demi-équations :

$$\alpha \text{ Ox} + n e^- \rightleftharpoons \beta \text{ Red} \quad \text{du type } \alpha \text{ accepteur} + n e^- = \text{donneur.}$$

On équilibre aisément les équations redox grâce aux conventions des nombres d'oxydation.

Ion simple : N.O. = nombre algébrique de charge

Molécule : $\sum \text{N.O.} = 0$ (tenir compte des polarités).

Ion complexe : $\sum \text{N.O.} = \text{nombre algébrique de charge.}$

Une oxydation correspond à une augmentation du N.O.

Une cellule électrochimique fonctionne soit en générateur (pile, réaction spontanée), soit en récepteur (électrolyseur, réaction non spontanée) : il se produit toujours une oxydation anodique et une réduction cathodique (convention : cathode = pôle vers lequel migrent les cations \rightarrow pile \oplus , électrolyseur \ominus)

L'étude expérimentale d'une demi-pile permet de définir le potentiel d'électrode ou potentiel redox et d'aboutir à la formule de Nernst relative à tout couple redox (1/2 équation) :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^{\alpha}}{a_{\text{Red}}^{\beta}} \quad \Rightarrow \text{à } 25^{\circ}\text{C} : E_{\text{Ox/Red}} \approx E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^{\alpha}}{a_{\text{Red}}^{\beta}}$$

• cas d'une électrode métallique (Cu^{2+}/Cu) : $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$

• Expression de la fém d'une pile : $e = E_{\oplus} - E_{\ominus} = e^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log Q$

• Relation entre la fém standard et la constante d'équilibre de la réaction chimique associée à 25°C :

pile usée $e = 0 \Rightarrow e^{\circ} = E_{\oplus}^{\circ} - E_{\ominus}^{\circ} = \frac{0,06}{n} \log K^{\circ}$

• quantité d'électricité débitée : $q = n F Q$

Le choix d'une électrode de référence, l'électrode standard à hydrogène ($\text{Pt}/\text{pH}_2 = 1 \text{ bar} / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et d'une convention ($E_{\text{ESH}}^{\circ} = 0,00 \text{ V}$) permet en mesurant la f.é.m. de diverses piles de constituer une échelle de potentiels standards d'électrodes $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$:

↑ accepteur Ox	$E^{\circ}(\text{V})$	réducteur Red ↓
MnO_4^-	1,51	Mn^{2+}
$\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	1,23	H_2O
Cu^{2+}	0,34	$\text{Cu}(\text{s})$
H_2O	0,00	$\text{H}_2(\text{g})$
Zn^{2+}	-0,76	$\text{Zn}(\text{s})$

• On peut déduire un nouvel E° à partir de l'échelle grâce à la relation barycentrique :

$$E_{\text{C/A}}^{\circ} = \frac{(b-a)E_{\text{B/A}}^{\circ} + (c-b)E_{\text{C/B}}^{\circ}}{c-a}$$

(diagramme de Latimer)

• En pratique, on utilise comme électrode de référence l'électrode au calomel saturé ($\text{Hg}(\text{l}) / \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) / \text{KCl} \text{ saturé}$) de potentiel constant :

$$E_{\text{cal}} = +0,244 \text{ V} / \text{ESH.}$$

LES EQUILIBRES D'OXYDORÉDUCTION

L'équilibre redox est atteint en solution aqueuse lorsque tous les couples présents ont le même potentiel, dit potentiel de la solution (ESH)

A l'équilibre (réaction Ox_1 sur Red_2) : $\log K^\circ = \frac{n}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)$

L'évolution vers l'état d'équilibre se prévoit :

- soit en comparant Q à K° .
- soit en comparant les potentiels E de chaque couple présent (et non les E°)
- l'étude de mélanges divers se fait selon la méthode R.P. (les R.P.Q. correspondant à la règle du gamma).

Les diagrammes de prédominance (axe de potentiel) permettent de prévoir :

- les zones de stabilité thermodynamique des espèces.
 - la diminution éventuelle de certains composés.
- Ox_1 réagit sur Red_2 s'ils ont des D.P. disjoints.

Les équilibres redox sont sensibles à l'influence du pH, de la précipitation et de la complexation...

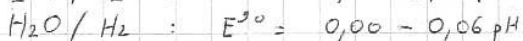
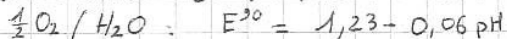
• On définit pour tout couple Ox/Red , faisant intervenir des H^+ , un potentiel standard apparent $E^{\circ'} = f(E^\circ, pH)$ traduisant la variation du potentiel E avec le pH lorsque les constituants $\neq H^+$ ont une activité 1.



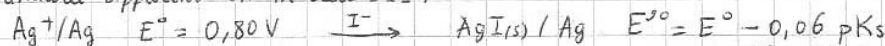
→ Le pouvoir oxydant diminue quand le pH augmente.

Il faut toujours équilibrer les couples en milieu H^+ (référence acide) car les tables donnent $E^\circ = E^{\circ'}(pH=0)$

• Le solvant H_2O (amphotère redox) a un domaine de stabilité compris entre :



• De même, le pouvoir redox E° d'un couple est modifié par précipitation ou par complexation ($E^{\circ'}$ potentiel standard apparent en milieu ...)



→ Le caractère réducteur augmente par précipitation de l'oxydant conjugué.

Les titrages redox utilisent une réaction redox quasi totale (fort écart des E°). Ils sont réalisés soit par volumétrie avec indicateur de fin de réaction (souvent les réactifs eux-mêmes sont colorés : MnO_4^- mauve / Mn^{2+} incolore, $Cr_2O_7^{2-}$ orange / Cr^{3+} vert), soit par potentiométrie ($e = E_{Ox/Red} - E_{cal}$)

• Les courbes de titrage sont analogues à celles d'un acide faible par une base forte. On retrouve, pour $0 < x < 1$, un domaine de Henderson, avec pour potentiel de la solution :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{x}{1-x} \quad \text{avec } E = E^\circ \text{ pour } x = 0,5$$

• A l'équivalence, le potentiel de la solution est le plus souvent donné par la relation :

$$E = \frac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_1 + n_2}$$

Mais lorsque les coefficients stoechiométriques de l'un des couples Ox/Red sont différents, la formule précédente voit apparaître un terme correctif (ne modifiant guère la valeur précédente).