Oxydoréduction

Julien Cubizolles

Lycée Louis le Grand

lundi 28 mars 2022

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

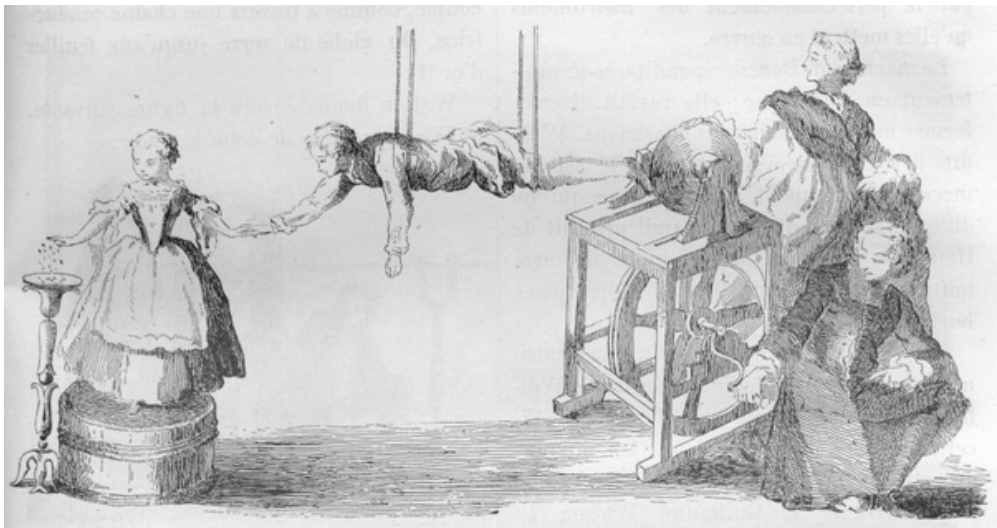
Depuis l'antiquité, certains phénomènes électrostatiques étaient connus : l'électrisation par frottement par exemple. Cependant, dans tous ces phénomènes, l'électricité est produite mécaniquement et statique car on utilise des isolants.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Depuis l'antiquité, certains phénomènes électrostatiques étaient connus : l'électrisation par frottement par exemple. Cependant, dans tous ces phénomènes, l'électricité est produite mécaniquement et statique car on utilise des isolants.
On commence à construire au XVII^{e}siècle des machines électrostatiques XVIII^{e}siècle capables de produire des tensions de plusieurs milliers de volts, permettant de réaliser des expériences spectaculaires de choc électrique (baiser électrique).

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Depuis l'antiquité, certains phénomènes électrostatiques étaient connus : l'électrisation par frottement par exemple. Cependant, dans tous ces phénomènes, l'électricité est produite mécaniquement et statique car on utilise des isolants.
On commence à construire au XVII^{e}siècle des machines électrostatiques XVIII^{e}siècle capables de produire des tensions de plusieurs milliers de volts, permettant de réaliser des expériences spectaculaires de choc électrique (baiser électrique).



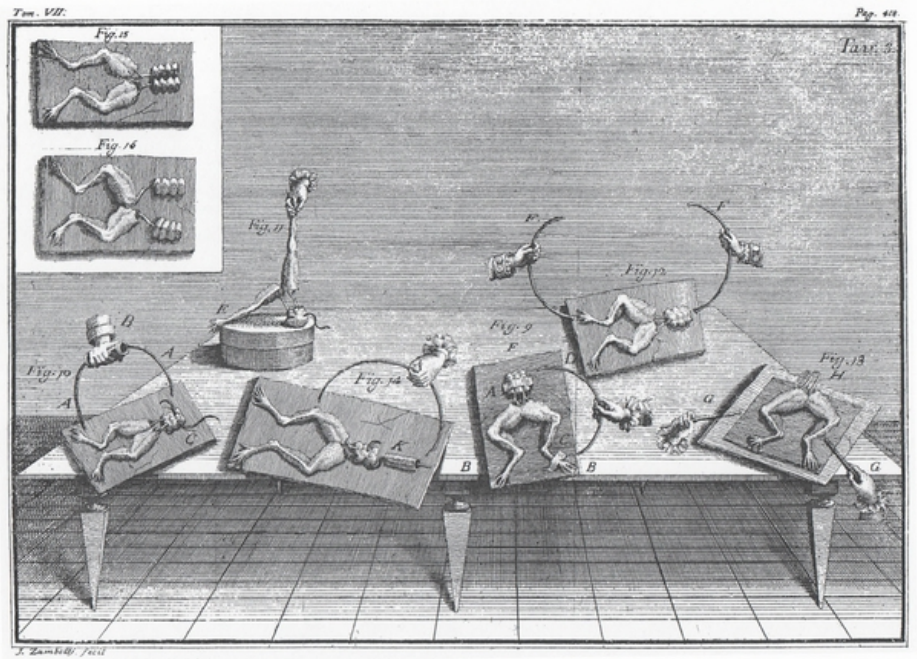
sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

En 1776 Galvani[1] fait le lien entre cette électricité statique et une électricité produite chimiquement en provoquant des contractions d'une patte de grenouille mise en contact avec deux métaux différents.

[1] L. Galvani (1737–1798), physicien et médecin italien.
[2] A.G. Volta (1745–1827), physicien italien.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

En 1776 Galvani[1] fait le lien entre cette électricité statique et une électricité produite chimiquement en provoquant des contractions d'une patte de grenouille mise en contact avec deux métaux différents.



sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

En 1776 Galvani[1] fait le lien entre cette électricité statique et une électricité produite chimiquement en provoquant des contractions d'une patte de grenouille mise en contact avec deux métaux différents.

De là, Volta[2] crée en 1800 la première pile électrochimique en empilant des disques de cuivre et de zinc et de feutre imbibé d'eau salée.

[1] L. Galvani (1737–1798), physicien et médecin italien.
[2] A.G. Volta (1745–1827), physicien italien.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Dans un phénomène électrochimique, les réactions chimiques mises en jeu consistent en des échanges d'électrons (au lieu de protons, ligands…).

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Dans un phénomène électrochimique, les réactions chimiques mises en jeu consistent en des échanges d'électrons (au lieu de protons, ligands…). Grande nouveauté : l'espèce échangée (électron) pourra sortir de la solution aqueuse pour circuler dans un conducteur métallique : on réalise ainsi un générateur électrique.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Dans un phénomène électrochimique, les réactions chimiques mises en jeu consistent en des échanges d'électrons (au lieu de protons, ligands…).
Grande nouveauté : l'espèce échangée (électron) pourra sortir de la solution aqueuse pour circuler dans un conducteur métallique : on réalise ainsi un générateur électrique.
Les réactions d'oxydoréduction s'observent par ailleurs très souvent dans des phases non aqueuses : la corrosion des métaux (solides) par le dioxygène de l'air sera en particulier étudiée l'année prochaine.
On va retrouver le formalisme habituel, avec des couples oxydant/réducteur caractérisés par une grandeur, potentiel électrochimique, permettant de déterminer entre autres les constantes de réaction et la f.e.m. des piles.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction
1.1 Mise en évidence
1.2 Couple oxydant-réducteur
1.3 Réaction d'oxydoréduction par transfert direct d'électrons
1.4 Nombres d'oxydation
1.5 Couples de l'eau
1.6 Équilibrage des réactions

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

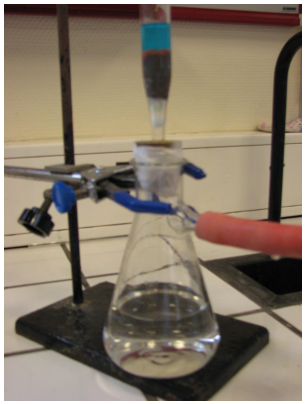
6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

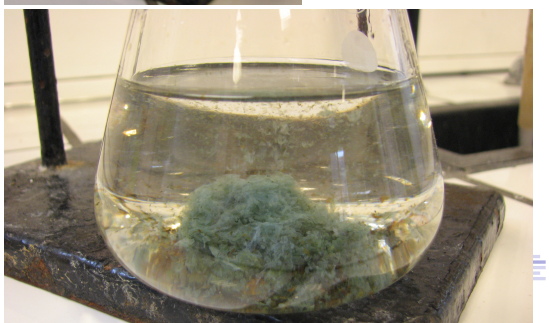
sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Oxydation de Fe par Cu^{2+}

On observe :

- apparition de $Cu_{(s)}$



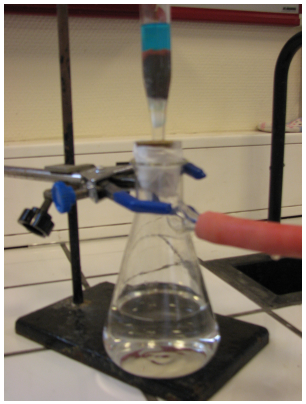


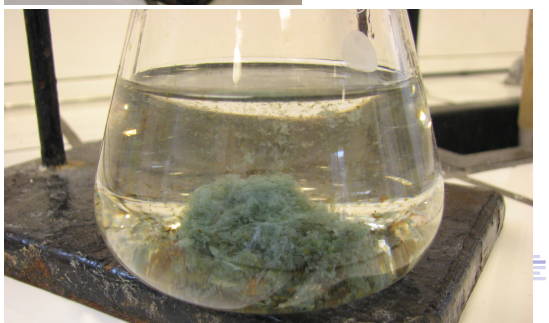
sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Oxydation de Fe par Cu^{2+}

On observe :

- apparition de $Cu_{(s)}$
- décoloration de Cu^{2+}



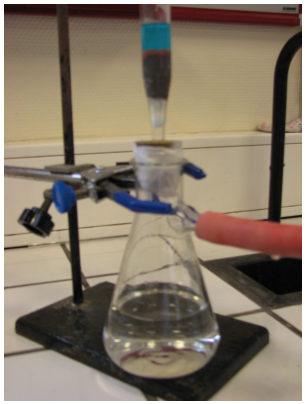


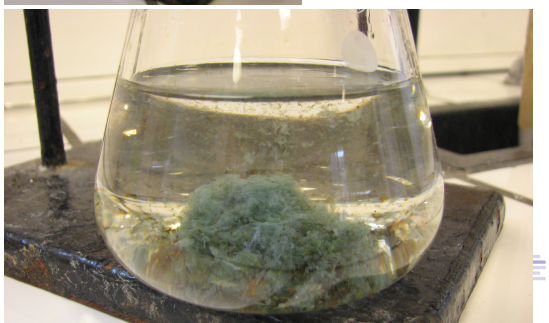
sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Oxydation de Fe par Cu^{2+}

On observe :

- apparition de $Cu_{(s)}$
- décoloration de Cu^{2+}
- formation de Fe^{2+} caractérisé par
  $Fe^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow Fe(OH)_{2(s)}$



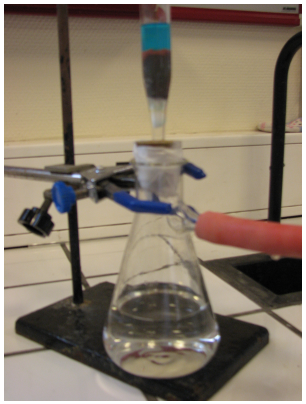


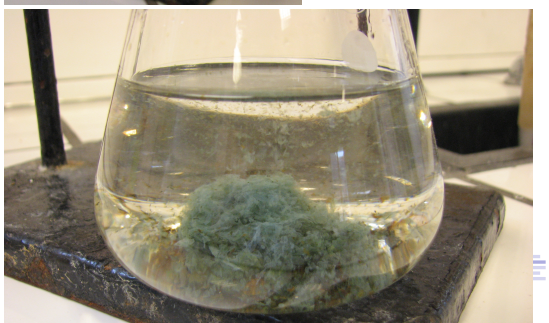
sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Oxydation de Fe par Cu^{2+}

On observe :

- apparition de $Cu_{(s)}$
- décoloration de Cu^{2+}
- formation de Fe^{2+} caractérisé par
  $Fe^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow Fe(OH)_{2(s)}$



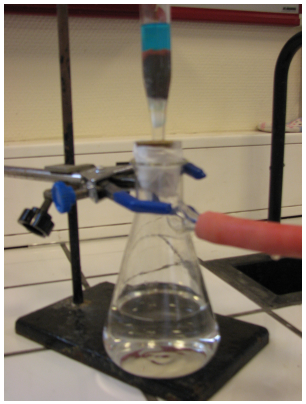


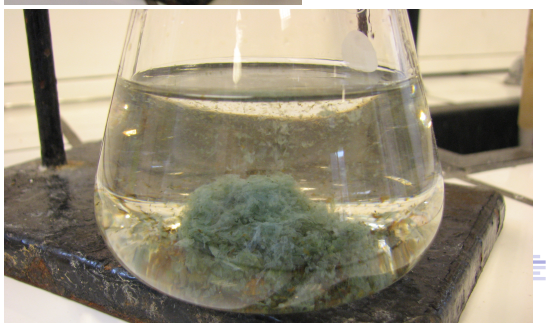
sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Oxydation de Fe par Cu^{2+}

On observe :

- apparition de $Cu_{(s)}$
- décoloration de Cu^{2+}
- formation de Fe^{2+} caractérisé par
  $Fe^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow Fe(OH)_{2(s)}$





sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction
1.1 Mise en évidence
1.2 Couple oxydant-réducteur
1.3 Réaction d'oxydoréduction par transfert direct d'électrons
1.4 Nombres d'oxydation
1.5 Couples de l'eau
1.6 Équilibrage des réactions

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (Couple rédox)

On définit :

- un Oxydant comme une espèce atomique, moléculaire ou ionique capable de **capter** des électrons,
- un Réducteur comme une espèce atomique, moléculaire ou ionique capable de **céder** des électrons.

Deux espèces chimiques liées par la $\frac{1}{2}$ équation d'échange électronique (écrite dans le sens de la réduction) :

$$\mathscr{O}\mathrm{x} + ne^- = \mathscr{R}\mathrm{ed}$$

forment un couple oxydant/réducteur, noté $(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})$.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (Couple rédox)

On définit :

- un Oxydant comme une espèce atomique, moléculaire ou ionique capable de **capter** des électrons,
- un Réducteur comme une espèce atomique, moléculaire ou ionique capable de **céder** des électrons.

Deux espèces chimiques liées par la $\frac{1}{2}$ équation d'échange électronique (écrite dans le sens de la réduction) :

$$\mathscr{O}\mathrm{x} + ne^- = \mathscr{R}\mathrm{ed}$$

forment un couple oxydant/réducteur, noté $(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})$.

Exemples :	Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$
	$IO_3^-/I_{2(s)}$	$IO_3^- + 6\,H_3O^+ + 5\,e^- = \frac{1}{2}\,I_{2(s)} + 9\,H_2O$
	$AgCl_{(s)}/Ag_{(s)}$	$AgCl_{(s)} + e^- = Ag_{(s)} + Cl^-$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction
1.1 Mise en évidence
1.2 Couple oxydant-réducteur
1.3 Réaction d'oxydoréduction par transfert direct d'électrons
1.4 Nombres d'oxydation
1.5 Couples de l'eau
1.6 Équilibrage des réactions

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Les $\frac{1}{2}$ équations sont formelles : les électrons libérés par un réducteur ne restent pas en solution et sont immédiatement captés par un oxydant :

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (Réaction rédox)

Deux couples rédox 1 et 2 de $\frac{1}{2}$ équations :

$$\mathscr{O}\mathrm{x}_1 + n_1 e^- = \mathscr{R}\mathrm{ed}_1$$
$$\mathscr{O}\mathrm{x}_2 + n_2 e^- = \mathscr{R}\mathrm{ed}_2$$

peuvent réagir, en échangeant $n_1 n_2$ électrons, selon la réaction d'oxydoréduction

$$n_2\mathscr{O}\mathrm{x}_1 + n_1\mathscr{R}\mathrm{ed}_2 \rightleftharpoons n_2\mathscr{R}\mathrm{ed}_1 + n_1\mathscr{O}\mathrm{x}_2$$

Au cours de cette réaction : $\mathscr{O}\mathrm{x}_1$ est réduit etn $\mathscr{R}\mathrm{ed}_2$ oxydé.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (Réaction rédox)

Deux couples rédox 1 et 2 de $\frac{1}{2}$ équations :

$$\mathscr{O}\mathrm{x}_1 + n_1 e^- = \mathscr{R}\mathrm{ed}_1$$
$$\mathscr{O}\mathrm{x}_2 + n_2 e^- = \mathscr{R}\mathrm{ed}_2$$

peuvent réagir, en échangeant $n_1 n_2$ électrons, selon la réaction d'oxydoréduction

$$n_2\mathscr{O}\mathrm{x}_1 + n_1\mathscr{R}\mathrm{ed}_2 \rightleftharpoons n_2\mathscr{R}\mathrm{ed}_1 + n_1\mathscr{O}\mathrm{x}_2$$

Au cours de cette réaction : $\mathscr{O}\mathrm{x}_1$ est réduit etn $\mathscr{R}\mathrm{ed}_2$ oxydé.

Exemple :

$$Cu^{2+} + Fe \rightleftharpoons Cu + Fe^{2+}$$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (Réaction rédox)

Deux couples rédox 1 et 2 de $\frac{1}{2}$ équations :

$$\mathcal{O}\mathrm{x}_1 + n_1 e^- = \mathcal{R}\mathrm{ed}_1$$
$$\mathcal{O}\mathrm{x}_2 + n_2 e^- = \mathcal{R}\mathrm{ed}_2$$

peuvent réagir, en échangeant $n_1 n_2$ électrons, selon la réaction d'oxydoréduction

$$n_2\mathcal{O}\mathrm{x}_1 + n_1\mathcal{R}\mathrm{ed}_2 \rightleftharpoons n_2\mathcal{R}\mathrm{ed}_1 + n_1\mathcal{O}\mathrm{x}_2$$

Au cours de cette réaction : $\mathcal{O}\mathrm{x}_1$ est réduit etn $\mathcal{R}\mathrm{ed}_2$ oxydé.

Les électrons doivent toujours disparaître du bilan

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction
1.1 Mise en évidence
1.2 Couple oxydant-réducteur
1.3 Réaction d'oxydoréduction par transfert direct d'électrons
1.4 Nombres d'oxydation
1.5 Couples de l'eau
1.6 Équilibrage des réactions

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition

Un élément chimique peut perdre plusieurs électrons, tout comme un polyacide peut libérer plusieurs protons

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition

Définition (nombre d'oxydation)

Le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce chimique est un entier relatif utilisé pour distinguer les différents états d'oxydation d'un élément. Il est désigné par $n.o.$, noté en chiffres romains.

- Le $n.o.$ d'un élément dans le corps pur simple correspondant stable à $25\,°C$ sous 1 bar est nul : $n.o. = 0$.
- Le $n.o.$ d'un élément X dans un édifice chimique MX_n est égal au nombre d'e^- libérés dans la $\frac{1}{2}$ équation décrivant la formation de $\frac{1}{n}MX_n$ (contenant une unité de X) à partir du corps pur simple stable correspondant X_p :

$$\frac{1}{p}X_p + \cdots = \frac{1}{n}MX_n + n.o.e^- + \ldots$$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Exemples

Rappel : un corps pur est dit simple s'il est constitué de molécules formées d'un seul élément : $I_{2(s)}$, $Fe_{(s)}$, $O_{2(g)}$.
Exemples :

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Exemples

Rappel : un corps pur est dit simple s'il est constitué de molécules formées d'un seul élément : $I_{2(s)}$, $Fe_{(s)}$, $O_{2(g)}$.

Exemples :

$Fe_{(s)} = Fe^{2+} + 2\,e^-$	$n.o.(Fe) = +II$ dans Fe^{2+}	
$\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2\,e^- = O^{2-}$	$n.o.$ (O)=-II dans O^{2-}	négatif car e^- captés
$\frac{1}{2}I_{2(s)} + 9\,H_2O = IO_3^- + 6\,H_3O^+ + 5\,e^-$	$n.o.(I) = +V$ dans IO_3^-	on admet que seul I change de $n.o.$ pas O ni H

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Exemples

Rappel : un corps pur est dit simple s'il est constitué de molécules formées d'un seul élément : $I_{2(s)}$, $Fe_{(s)}$, $O_{2(g)}$.

Exemples :

$Fe_{(s)} = Fe^{2+} + 2\,e^-$	$n.o.(Fe) = +II$ dans Fe^{2+}	
$\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2\,e^- = O^{2-}$	$n.o.$ (O)=-II dans O^{2-}	négatif car e^- captés
$\frac{1}{2}I_{2(s)} + 9\,H_2O = IO_3^- + 6\,H_3O^+ + 5\,e^-$	$n.o.(I) = +V$ dans IO_3^-	on admet que seul I change de $n.o.$ pas O ni H

Règle d'or

Oxydation↔augmentation de $n.o.$↔perte d'e^-
Réduction↔ diminution de $n.o.$ ↔gain d'e^-

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Règles pratiques

Il n'est pas toujours commode d'exhiber la réaction définissant le $n.o.$, on utilisera plutôt deux règles :

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Règles pratiques

Il n'est pas toujours commode d'exhiber la réaction définissant le $n.o.$, on utilisera plutôt deux règles :

Détermination des $n.o.$

- Dans une espèce chimique $M = (A_\alpha B_\beta \dots X_\xi)^q$, la somme algébrique pondérée des $n.o.$ de chaque élément est égale à la charge globale de M :

$$\alpha n.o.(A) + \beta n.o.(B) + \dots + \xi n.o.(X) = q$$

- L'élément oxygène (resp. hydrogène) est, quand il n'est combiné qu'à d'autres éléments, au nombre d'oxydation -II (resp. +I)

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Règles pratiques

Détermination des $n.o.$

- Dans une espèce chimique $M = (A_\alpha B_\beta \dots X_\xi)^q$, la somme algébrique pondérée des $n.o.$ de chaque élément est égale à la charge globale de M :

$$\alpha n.o.(A) + \beta n.o.(B) + \dots + \xi n.o.(X) = q$$

- L'élément oxygène (resp. hydrogène) est, quand il n'est combiné qu'à d'autres éléments, au nombre d'oxydation -II (resp. +I)

- le $n.o.$ (Fe) de Fe dans Fe^{2+} est +II
- le $n.o.$ (O) de O dans O^{2-} est -II

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Règles pratiques

Détermination des $n.o.$

- Dans une espèce chimique $M = (A_\alpha B_\beta \ldots X_\xi)^q$, la somme algébrique pondérée des $n.o.$ de chaque élément est égale à la charge globale de M :

$$\alpha n.o.(A) + \beta n.o.(B) + \cdots + \xi n.o.(X) = q$$

- L'élément oxygène (resp. hydrogène) est, quand il n'est combiné qu'à d'autres éléments, au nombre d'oxydation -II (resp. +I)

- le $n.o.$ (Fe) de Fe dans Fe^{2+} est +II
- le $n.o.$ (O) de O dans O^{2-} est -II
- on vérifie les $n.o.$ de O et H dans H_2O, OH^- et H_3O^+

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Règles pratiques

Détermination des $n.o.$

- Dans une espèce chimique $M = (A_\alpha B_\beta \ldots X_\xi)^q$, la somme algébrique pondérée des $n.o.$ de chaque élément est égale à la charge globale de M :

$$\alpha n.o.(A) + \beta n.o.(B) + \cdots + \xi n.o.(X) = q$$

- L'élément oxygène (resp. hydrogène) est, quand il n'est combiné qu'à d'autres éléments, au nombre d'oxydation -II (resp. +I)

- le $n.o.$ (Fe) de Fe dans Fe^{2+} est +II
- le $n.o.$ (O) de O dans O^{2-} est -II
- on vérifie les $n.o.$ de O et H dans H_2O, OH^- et H_3O^+
- mais le $n.o.$ (O) de O dans O_2 est 0 car il est lié à un autre O

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Règles pratiques

Détermination des $n.o.$

- Dans une espèce chimique $M = (A_\alpha B_\beta \ldots X_\xi)^q$, la somme algébrique pondérée des $n.o.$ de chaque élément est égale à la charge globale de M :

$$\alpha n.o.(A) + \beta n.o.(B) + \cdots + \xi n.o.(X) = q$$

- L'élément oxygène (resp. hydrogène) est, quand il n'est combiné qu'à d'autres éléments, au nombre d'oxydation -II (resp. +I)

- le $n.o.$ (Fe) de Fe dans Fe^{2+} est +II
- le $n.o.$ (O) de O dans O^{2-} est -II
- on vérifie les $n.o.$ de O et H dans H_2O, OH^- et H_3O^+
- mais le $n.o.$ (O) de O dans O_2 est 0 car il est lié à un autre O

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Lien avec l'électronégativité

Lien avec l'électronégativité

On peut décrire le $n.o.$ comme la charge fictive d'un atome qu'il acquiert en perdant des électrons lors de la formation d'une liaison covalente avec un élément plus électronégatif que lui.

Lien avec l'électronégativité

Lien avec l'électronégativité

On peut décrire le $n.o.$ comme la charge fictive d'un atome qu'il acquiert en perdant des électrons lors de la formation d'une liaison covalente avec un élément plus électronégatif que lui.

Lien avec l'électronégativité

Lien avec l'électronégativité

On peut décrire le $n.o.$ comme la charge fictive d'un atome qu'il acquiert en perdant des électrons lors de la formation d'une liaison covalente avec un élément plus électronégatif que lui.

- $\chi(H) = 2,2$ est faible et il est monovalent → il cédera fictivement toujours un électron, *ie* $n.o. = +I$

Réaction d'oxydoréduction
Piles électrochimiques
Formule de Nernst
Constantes de réaction et évolution
Applications
Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix
Mise en évidence
Couple oxydant-réducteur
Réaction d'oxydoréduction par transfert direct d'électrons
Nombres d'oxydation
Couples de l'eau
Équilibrage des réactions

Lien avec l'électronégativité

Lien avec l'électronégativité

Nombres d'oxydations extrémaux

Pour les couches s et p les nombres d'oxydation extrémaux permis s'obtiennent en :

- vidant complètement la couche de valence pour les nombres positifs
- la remplissant complètement pour les nombres négatifs

Pour les autres métaux, les nombres d'oxydation seront toujours positifs.

Lien avec l'électronégativité

Nombres d'oxydations extrémaux

Pour les couches s et p les nombres d'oxydation extrémaux permis s'obtiennent en :

- vidant complètement la couche de valence pour les nombres positifs
- la remplissant complètement pour les nombres négatifs

Pour les autres métaux, les nombres d'oxydation seront toujours positifs.

- ☠ : tous ne seront pas observés
- -II et -I pour O dans H_2O et H_2O_2, toujours négatif car il est très électronégatif $\chi = 3{,}4$
- +I pour Li et +II pour Mg

Lien avec l'électronégativité

Caractère oxydant ou réducteur d'un corps pur simple

Les corps purs simples des éléments électronégatifs (resp. électropositifs) seront de bons oxydants (resp. réducteurs).

Lien avec l'électronégativité

Caractère oxydant ou réducteur d'un corps pur simple

Les corps purs simples des éléments électronégatifs (resp. électropositifs) seront de bons oxydants (resp. réducteurs).

- élément F :

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Lien avec l'électronégativité

Caractère oxydant ou réducteur d'un corps pur simple

Les corps purs simples des éléments électronégatifs (resp. électropositifs) seront de bons oxydants (resp. réducteurs).

- élément F :

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Lien avec l'électronégativité

Caractère oxydant ou réducteur d'un corps pur simple

Les corps purs simples des éléments électronégatifs (resp. électropositifs) seront de bons oxydants (resp. réducteurs).

- élément F : $F_{2(g)}$ est un oxydant $\chi = 4{,}0$:
  $2\,Fe_{(s)} + 3\,F2_{(g)} \longrightarrow 2\,FeF_{3(s)}$
- élément Ca :

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Lien avec l'électronégativité

Caractère oxydant ou réducteur d'un corps pur simple

Les corps purs simples des éléments électronégatifs (resp. électropositifs) seront de bons oxydants (resp. réducteurs).

- élément F : $F_{2(g)}$ est un oxydant $\chi = 4{,}0$:
  $2\,Fe_{(s)} + 3\,F2_{(g)} \longrightarrow 2\,FeF_{3(s)}$
- élément Ca : $Ca_{(s)}$ est un réducteur $\chi = 1{,}0$:
  $Ca_{(s)} + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)^{+}_{2(s)}H_{2(g)}$
- élément Al :

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Lien avec l'électronégativité

Caractère oxydant ou réducteur d'un corps pur simple

Les corps purs simples des éléments électronégatifs (resp. électropositifs) seront de bons oxydants (resp. réducteurs).

- élément F : $F_{2(g)}$ est un oxydant $\chi = 4{,}0$:
  $2\,Fe_{(s)} + 3\,F2_{(g)} \longrightarrow 2\,FeF_{3(s)}$
- élément Ca : $Ca_{(s)}$ est un réducteur $\chi = 1{,}0$:
  $Ca_{(s)} + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)^{+}_{2(s)}H_{2(g)}$
- élément Al : $Al_{(s)}$ $(\chi = 1{,}6)$ est un réducteur
  $2\,Al_{(s)} + Fe_2O_3 \longrightarrow Fe_{(s)} + Al_2O_{3(s)}$ (soudure par thermite) et un oxydant dans la formation de $Mg_{17}Al_{12}$ $(\chi(Mg) = 1{,}3)$.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Exercice : détermination des $n.o.$ de N

Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément N dans les espèces chimiques suivantes :

NH_3
NH_4^+
NH_2NH_2
N_2
N_2O
NO
HNO_2
NO_2^-
NO_2
HNO_3

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Exercice : détermination des $n.o.$ de N

Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément N dans les espèces chimiques suivantes :

NH_3
NH_4^+
NH_2NH_2
N_2
N_2O
NO
HNO_2
NO_2^-
NO_2
HNO_3

Les $n.o.$ ne changent pas entre les différentes formes d'un couple acide/base

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Correction

NH_3 et NH_4^+	$3+x=0$	x=-III	même *n.o.*
NH_2NH_2	$4+2x=0$	x=-II	
N_2	$x=0$	x=0	
N_2O	$-2+2x=0$	x=+I (moyenne)	
NO	$x-2=0$	x=+II	
HNO_2 et NO_2^-	$x+1-4=0$	x=+III	même *n.o.*
NO_2	$x-4=0$	x=+IV	
HNO_3 et NO_3^-	$x+1-6=0$	x=+V	

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction
1.1 Mise en évidence
1.2 Couple oxydant-réducteur
1.3 Réaction d'oxydoréduction par transfert direct d'électrons
1.4 Nombres d'oxydation
1.5 Couples de l'eau
1.6 Équilibrage des réactions

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Dans H_2O, OH^- et H_3O^+, on a $n.o.(\mathrm{H}) = +\mathrm{I}$ et $n.o.(\mathrm{O}) = -\mathrm{II}$. On peut donc :

- oxyder O pour l'amener à 0 dans $O_{2(g)}$
- réduire le H pour l'amener à 0 dans $H_{2(g)}$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Dans H_2O, OH^- et H_3O^+, on a $n.o.(H) = +I$ et $n.o.(O) = -II$. On peut donc :

- oxyder O pour l'amener à 0 dans $O_{2(g)}$
- réduire le H pour l'amener à 0 dans $H_{2(g)}$

Définition (couples rédox de l'eau)

On nomme couples rédox de l'eau les couples :

$\overbrace{O_2}^{0}/H_2\overbrace{O}^{-II}$	$O_{2(g)} + 4\,H^+ + 4\,e^- = 2\,H_2O$	H_2O réducteur
$(\overbrace{H_2}^{+I}O/\overbrace{H_2}^{0}{}_{(g)})$	$2\,H^+ + 2\,e^- = H_{2(g)}$	H_2O (H^+) oxydant

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (couples rédox de l'eau)

On nomme couples rédox de l'eau les couples :

$\overset{0}{O_2}/H_2\overset{-II}{O}$	$O_{2(g)} + 4\,H^+ + 4\,e^- = 2\,H_2O$	H_2O réducteur
$(\overset{+I}{H_2}O/\overset{0}{H_2}_{(g)})$	$2\,H^+ + 2\,e^- = H_{2(g)}$	H_2O (H^+) oxydant

On n'utilisera pas H^+ dans les équations rédox complètes : en milieu acide, $H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+$, en milieu basique $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$:

acide :	$O_{2(g)} + 4\,H_3O^+ + 4\,e^- = 6\,H_2O$	$2\,H_3O^+ + 2\,e^- = H_{2(g)} + 2\,H_2O$
basique :	$O_{2(g)} + 2\,H_2O + 4\,e^- = 4\,OH^-$	$2\,H_2O + 2\,e^- = H_{2(g)} + 2\,OH^-$.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction
1.1 Mise en évidence
1.2 Couple oxydant-réducteur
1.3 Réaction d'oxydoréduction par transfert direct d'électrons
1.4 Nombres d'oxydation
1.5 Couples de l'eau
1.6 Équilibrage des réactions

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

La variation de $n.o.$ traduit le nombre d'électrons cédés, elle détermine donc le nombre d'électrons à faire intervenir pour équilibrer une équation rédox complète

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

$\frac{1}{2}$ réactions rédox

Équilibrage d'une $\frac{1}{2}$ réaction

On équilibre une $\frac{1}{2}$ réaction rédox en :

- déterminant d'abord le nombre d'électrons intervenant à l'aide de la variation du $n.o.$ de l'élément oxydé ou réduit,
- puis en équilibrant les O en utilisant des H_2O,
- et en équilibrant enfin les H en utilisant des H^+, H_3O^+ ou OH^-.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

$\frac{1}{2}$ réactions rédox

Équilibrage d'une $\frac{1}{2}$ réaction

On équilibre une $\frac{1}{2}$ réaction rédox en :

- déterminant d'abord le nombre d'électrons intervenant à l'aide de la variation du $n.o.$ de l'élément oxydé ou réduit,
- puis en équilibrant les O en utilisant des H_2O,
- et en équilibrant enfin les H en utilisant des H^+, H_3O^+ ou OH^-.

On peut équilibrer en utilisant les charges au lieu des $n.o.$:

- on équilibre les O avec H_2O,
- on équilibre les H avec H_3O^+ ou OH^-,
- on équilibre les charges avec des électrons

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Réactions rédox complètes

Équilibrage d'une réaction complète

On équilibre la réaction rédox entre deux couples $\mathscr{O}\mathrm{x}_1$ et $\mathscr{R}\mathrm{ed}_2$

- ajustant d'abord les coefficients stœchiométriques de $\mathscr{O}\mathrm{x}_1$ et $\mathscr{R}\mathrm{ed}_2$ pour que tous les électrons cédés par $\mathscr{R}\mathrm{ed}_2$ soient captés par $\mathscr{O}\mathrm{x}_1$
- puis en équilibrant les O en utilisant des H_2O,
- et en équilibrant enfin les H en utilisant des H^+, H_3O^+ ou OH^-.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Exercice : Ions et couples usuels

Dans chacun des couples suivants, déterminer les nombres d'oxydation des atomes pour lesquels il varie, identifier l'oxydant et le réducteur, et écrire la 1/2 équation équilibrée. On établira également les structures de Lewis.

- ions permanganate MnO_4^- et Mn^{2+}. Dans MnO_4^- Mn est entouré de 4 O.
- ions hypochlorite ClO^- et chlorure Cl^-
- ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ et tétrathionate $S_4O_6^{2-}$. Dans $S_2O_3^{2-}$ un S est entouré d'un S et de 3 O ; $S_4O_6^{2-}$ est formé par la liaison de 2 $S_2O_3^{2-}$ par leurs atomes extrémaux de S.
- péroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) H_2O_2 et H_2O. Dans H_2O_2, il y a une liaison $O-O$ dans H_2O_2.

Selon le programme, les formules et les noms de ces ions doivent être connus.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Exemples

- $\frac{1}{2}$ réaction du couple IO_3^-/I_2 en milieu acide

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Exemples

- $\frac{1}{2}$ réaction du couple IO_3^-/I_2 en milieu acide
- réaction entre $Cr_2O_7^{2-}$ (couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$) et I^- (couple I_2/I^-) en milieu basique

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques
2.1 La pile Daniell
2.2 Définitions
2.3 Bilan électrochimique
2.4 Potentiel d'électrode

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Construction de la pile Daniell[3]

- en phase aqueuse, on observerait $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$: les électrons « ont envie » d'aller du Zn à la solution de Cu^{2+}

[3] J.F. Daniell (1790–1845) chimiste et physicien anglais.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Construction de la pile Daniell[3]

- en phase aqueuse, on observerait $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$: les électrons « ont envie » d'aller du Zn à la solution de Cu^{2+}

[3] J.F. Daniell (1790–1845) chimiste et physicien anglais.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Construction de la pile Daniell[3]

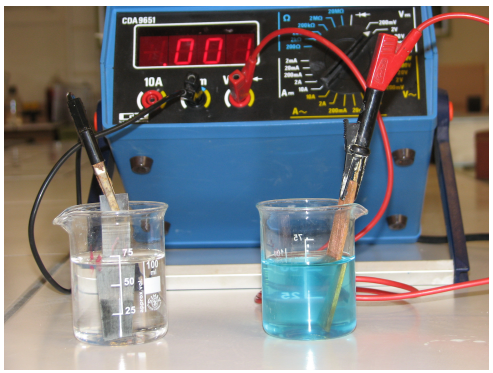
- en phase aqueuse, on observerait $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$: les électrons « ont envie » d'aller du Zn à la solution de Cu^{2+}

[3] J.F. Daniell (1790–1845) chimiste et physicien anglais.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Construction de la pile Daniell[3]

- en phase aqueuse, on observerait $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$: les électrons « ont envie » d'aller du Zn à la solution de Cu^{2+}



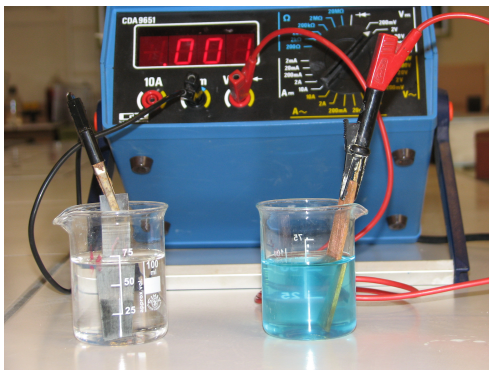
on sépare physiquement Cu^{2+} et Zn
et on les relie par un fil pour le
passage des électrons

[3] J.F. Daniell (1790–1845) chimiste et physicien anglais.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Construction de la pile Daniell[3]

- en phase aqueuse, on observerait $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$: les électrons « ont envie » d'aller du Zn à la solution de Cu^{2+}



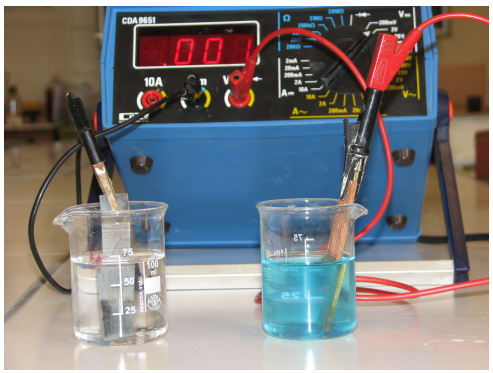
on sépare physiquement Cu^{2+} et Zn
et on les relie par un fil pour le
passage des électrons

[3] J.F. Daniell (1790–1845) chimiste et physicien anglais.

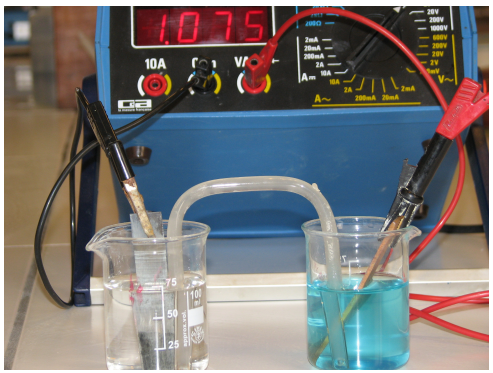
sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Construction de la pile Daniell[3]

- en phase aqueuse, on observerait $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$: les électrons « ont envie » d'aller du Zn à la solution de Cu^{2+}



on sépare physiquement Cu^{2+} et Zn et on les relie par un fil pour le passage des électrons



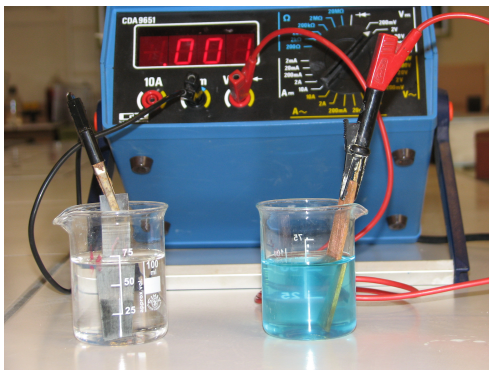
le passage des électrons romprait la neutralité : on rajoute un pont salin qui la rétablit en libérant des ions

[3] J.F. Daniell (1790–1845) chimiste et physicien anglais.

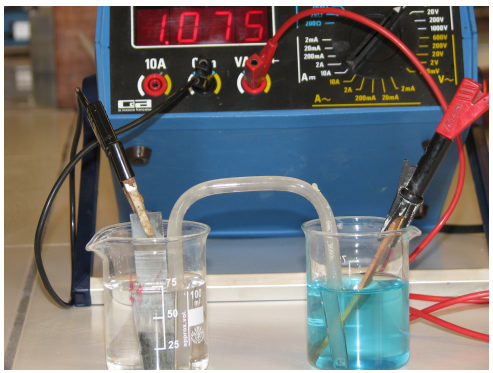
sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Construction de la pile Daniell[3]

- en phase aqueuse, on observerait $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$: les électrons « ont envie » d'aller du Zn à la solution de Cu^{2+}



on sépare physiquement Cu^{2+} et Zn et on les relie par un fil pour le passage des électrons



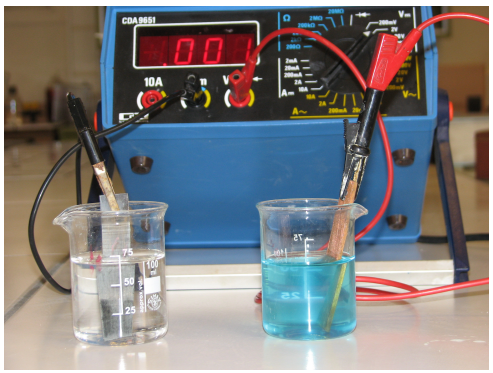
le passage des électrons romprait la neutralité : on rajoute un pont salin qui la rétablit en libérant des ions

[3] J.F. Daniell (1790–1845) chimiste et physicien anglais.

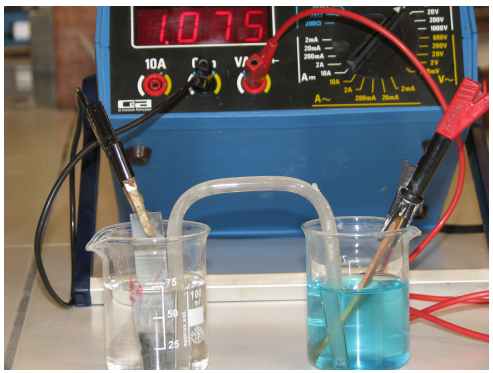
sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Construction de la pile Daniell[3]

- en phase aqueuse, on observerait $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$: les électrons « ont envie » d'aller du Zn à la solution de Cu^{2+}



on sépare physiquement Cu^{2+} et Zn et on les relie par un fil pour le passage des électrons



le passage des électrons romprait la neutralité : on rajoute un pont salin qui la rétablit en libérant des ions

-

On établit un courant :

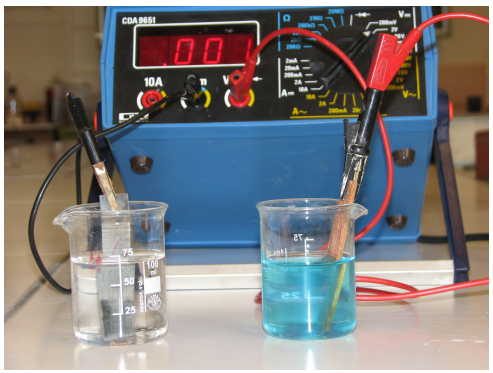
- électronique entre les deux métaux et le fil

[3] J.F. Daniell (1790–1845) chimiste et physicien anglais.

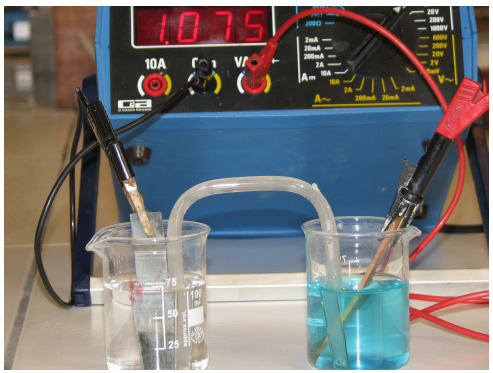
sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Construction de la pile Daniell[3]

- en phase aqueuse, on observerait $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$: les électrons « ont envie » d'aller du Zn à la solution de Cu^{2+}



on sépare physiquement Cu^{2+} et Zn et on les relie par un fil pour le passage des électrons



le passage des électrons romprait la neutralité : on rajoute un pont salin qui la rétablit en libérant des ions

-

On établit un courant :

- électronique entre les deux métaux et le fil
- ionique entre les deux solutions et le pont salin

[3] J.F. Daniell (1790–1845) chimiste et physicien anglais.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Réactions

- oxydation de Zn : $Zn_{(s)} = Zn^{2+} + 2\,e^-$: les électrons partent dans le fil. Dissolution de $Zn_{(s)}$
- réduction de Cu^{2+} : $Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu_{(s)}$ les électrons sont amenés par le fil. Formation de $Cu_{(s)}$
- $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$ car le fil reste neutre : tous les électrons libérés sont captés
- ☠ le système n'est pas à l'équilibre chimique quand du courant circule

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Générateur électrique

- pôle + sur Cu

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Générateur électrique

- pôle + sur Cu
- pôle − sur Zn

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Générateur électrique

- pôle + sur Cu
- pôle − sur Zn
- fem $\simeq 1{,}1\,\mathrm{V}$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Générateur électrique

- pôle + sur Cu
- pôle − sur Zn
- fem $\simeq 1{,}1\,\mathrm{V}$
- faible puissance avec ce dispositif

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques
2.1 La pile Daniell
2.2 Définitions
2.3 Bilan électrochimique
2.4 Potentiel d'électrode

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (demi-pile)

Une demi-pile est l'ensemble de l'oxydant et du reducteur d'un couple dans une solution électrolytique et en contact avec un conducteur. Le conducteur est nommé électrode.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (demi-pile)

Une demi-pile est l'ensemble de l'oxydant et du reducteur d'un couple dans une solution électrolytique et en contact avec un conducteur. Le conducteur est nommé électrode.

Définition (jonction électrolytique)

Une jonction électrolytique est un dispositif séparant deux demi-piles tout en permettant le passage du courant.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (demi-pile)

Une demi-pile est l'ensemble de l'oxydant et du reducteur d'un couple dans une solution électrolytique et en contact avec un conducteur. Le conducteur est nommé électrode.

Définition (jonction électrolytique)

Une jonction électrolytique est un dispositif séparant deux demi-piles tout en permettant le passage du courant.

- pont salin : NH_4NO_3 ou KCl dans un gel
- paroi poreuse

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (pile)

Une pile, ou cellule galvanique est l'ensemble de deux $\frac{1}{2}$ piles reliées par une jonction électrolytique. On nomme

anode, notée pôle $-$, la demi-pile siège d'une oxydation,

cathode, notée pôle $+$, la demi-pile siège d'une réduction.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (pile)

Une pile, ou cellule galvanique est l'ensemble de deux $\frac{1}{2}$ piles reliées par une jonction électrolytique. On nomme

anode, notée pôle −, la demi-pile siège d'une oxydation,

cathode, notée pôle +, la demi-pile siège d'une réduction.

- cathode, réduction : consonnes

Représentation schématique

$$Zn_{(s)}|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu_{(s)}$$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (pile)

Une pile, ou cellule galvanique est l'ensemble de deux $\frac{1}{2}$ piles reliées par une jonction électrolytique. On nomme

anode, notée pôle −, la demi-pile siège d'une oxydation,

cathode, notée pôle +, la demi-pile siège d'une réduction.

- cathode, réduction : consonnes
- anode, oxydation : voyelles

Représentation schématique

$$Zn_{(s)}|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu_{(s)}$$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (pile)

Une pile, ou cellule galvanique est l'ensemble de deux $\frac{1}{2}$ piles reliées par une jonction électrolytique. On nomme

anode, notée pôle $-$, la demi-pile siège d'une oxydation,

cathode, notée pôle $+$, la demi-pile siège d'une réduction.

- cathode, réduction : consonnes
- anode, oxydation : voyelles
- le courant circule du $+$ vers le $-$ à l'extérieur de la pile

Représentation schématique

$$Zn_{(s)}|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu_{(s)}$$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (pile)

Une pile, ou cellule galvanique est l'ensemble de deux $\frac{1}{2}$ piles reliées par une jonction électrolytique. On nomme

anode, notée pôle $-$, la demi-pile siège d'une oxydation,

cathode, notée pôle $+$, la demi-pile siège d'une réduction.

- cathode, réduction : consonnes
- anode, oxydation : voyelles
- le courant circule du $+$ vers le $-$ à l'extérieur de la pile

Représentation schématique

$$Zn_{(s)}|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu_{(s)}$$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (pile)

Une pile, ou cellule galvanique est l'ensemble de deux $\frac{1}{2}$ piles reliées par une jonction électrolytique. On nomme

anode, notée pôle $-$, la demi-pile siège d'une oxydation,

cathode, notée pôle $+$, la demi-pile siège d'une réduction.

- cathode, réduction : consonnes
- anode, oxydation : voyelles
- le courant circule du $+$ vers le $-$ à l'extérieur de la pile

Représentation schématique

$$Zn_{(s)}|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu_{(s)}$$

- $|$: séparation entre 2 phases
- $||$: jonction électrolytique
- anode à gauche si la polarité est connue a priori

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques
2.1 La pile Daniell
2.2 Définitions
2.3 Bilan électrochimique
2.4 Potentiel d'électrode

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

La charge Q qui circule pendant une durée Δt est reliée au nombre de moles n d'électrons échangés

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (constante de Faraday)

On définit la constante de Faraday[a] comme la charge d'une mole d'électrons. On a :

$$\mathscr{F} = 96485,3383(83)\,\mathrm{C.mol^{-1}} \simeq 96,5.10^{3}\ \mathrm{C.mol^{-1}}$$

$$\text{soit : } Q = \int_0^{\Delta t} i(t)\mathrm{d}t = n\mathscr{F}$$

[a] M. Faraday (1791–1867), physicien et chimiste britannique

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (constante de Faraday)

On définit la constante de Faraday[a] comme la charge d'une mole d'électrons. On a :

$$\mathscr{F} = 96485,3383(83)\,\mathrm{C.mol^{-1}} \simeq 96,5.10^{3}\ \mathrm{C.mol^{-1}}$$

$$\text{soit : } Q = \int_0^{\Delta t} i(t)\mathrm{d}t = n\mathscr{F}$$

[a] M. Faraday (1791–1867), physicien et chimiste britannique

Cu^{2+}	+ $Zn_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$Cu_{(s)}$	+ Zn^{2+}
n_{r0}	n'_{r0}		n_{p0}	n'_{p0}
$n_{r0}-\xi$	$n'_{r0}-\xi$		$n_{p0}+\xi$	$n'_{p0}+\xi$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (constante de Faraday)

On définit la constante de Faraday[a] comme la charge d'une mole d'électrons. On a :

$$\mathscr{F} = 96485,3383(83)\,\mathrm{C.mol^{-1}} \simeq 96,5.10^{3}\ \mathrm{C.mol^{-1}}$$

$$\text{soit : } Q = \int_0^{\Delta t} i(t)\mathrm{d}t = n\mathscr{F}$$

[a] M. Faraday (1791–1867), physicien et chimiste britannique

Cu^{2+} + $Zn_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$Cu_{(s)}$ +	Zn^{2+}
n_{r0}	n'_{r0}	n_{p0}	n'_{p0}
$n_{r0}-\xi$	$n'_{r0}-\xi$	$n_{p0}+\xi$	$n'_{p0}+\xi$

Comme $Cu^{2+} + 2e^- = Cu_{(s)}$:
$n(e^-) = 2\xi$ et $Q = 2\mathscr{F}\xi$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (constante de Faraday)

On définit la constante de Faraday[a] comme la charge d'une mole d'électrons. On a :

$$\mathscr{F} = 96485,3383(83)\,\mathrm{C.mol^{-1}} \simeq 96,5.10^{3}\,\mathrm{C.mol^{-1}}$$

$$\text{soit : } Q = \int_0^{\Delta t} i(t)\mathrm{d}t = n\mathscr{F}$$

[a] M. Faraday (1791–1867), physicien et chimiste britannique

Cu^{2+} + $Zn_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$Cu_{(s)}$ +	Zn^{2+}
n_{r0}		n'_{r0}	n_{p0}	n'_{p0}
$n_{r0} - \xi$		$n'_{r0} - \xi$	$n_{p0} + \xi$	$n'_{p0} + \xi$

Comme $Cu^{2+} + 2e^- = Cu_{(s)}$:
$n(e^-) = 2\xi$ et $Q = 2\mathscr{F}\xi$

La quantité de matière de cuivre formée sera proportionnelle à la charge totale qui aura circulé

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques
2.1 La pile Daniell
2.2 Définitions
2.3 Bilan électrochimique
2.4 Potentiel d'électrode

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Lien avec la force électromotrice

- la force électromotrice est la tension quand la pile ne débite pas

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Lien avec la force électromotrice

- la force électromotrice est la tension quand la pile ne débite pas
- le potentiel est uniforme dans tout conducteur : les électrodes métalliques, le pont salin, les solutions électrolytiques

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Lien avec la force électromotrice

- la force électromotrice est la tension quand la pile ne débite pas
- le potentiel est uniforme dans tout conducteur : les électrodes métalliques, le pont salin, les solutions électrolytiques
- les discontinuités n'apparaissent qu'aux interfaces entre conducteurs différents

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Lien avec la force électromotrice

- la force électromotrice est la tension quand la pile ne débite pas
- le potentiel est uniforme dans tout conducteur : les électrodes métalliques, le pont salin, les solutions électrolytiques
- les discontinuités n'apparaissent qu'aux interfaces entre conducteurs différents
- le pont salin assure idéalement : $V_{C,sol} = V_{A,sol}$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Lien avec la force électromotrice

$$\begin{aligned} U_{CA} &= V_{C,elec} - V_{A,elec} \\ &= (V_{C,elec} - V_{C,sol}) + (V_{C,sol} - V_{A,sol}) + (V_{A,sol} - V_{A,elec}) \\ &= \underbrace{(V_{C,elec} - V_{C,sol})}_{\equiv E_C} - \underbrace{(V_{A,elec} - V_{A,sol})}_{\equiv E_A} \end{aligned}$$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Lien avec la force électromotrice

$$\begin{aligned} U_{CA} &= V_{C,elec} - V_{A,elec} \\ &= (V_{C,elec} - V_{C,sol}) + (V_{C,sol} - V_{A,sol}) + (V_{A,sol} - V_{A,elec}) \\ &= \underbrace{(V_{C,elec} - V_{C,sol})}_{\equiv E_C} - \underbrace{(V_{A,elec} - V_{A,sol})}_{\equiv E_A} \end{aligned}$$

Définition (Potentiel d'électrode)

Le potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction d'une demi-pile du couple $\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed}$ dans une solution électrolytique est la différence de potentiel électrique entre l'électrode métallique et la solution électrolytique.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Lien avec la force électromotrice

Définition (Potentiel d'électrode)

Le potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction d'une demi-pile du couple $\mathcal{O}\mathrm{x}/\mathcal{R}\mathrm{ed}$ dans une solution électrolytique est la différence de potentiel électrique entre l'électrode métallique et la solution électrolytique.

- abus de langage : E est en fait une tension
- E traduit l'« envie » du métal de libérer ses électrons pour passer en solution sous forme ionique
- on n'a accès qu'à $E_C - E_A$: E_c ou E_A ne peut pas être mesurée il faudrait utiliser une nouvelle électrode…

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Électrode standard à hydrogène E.S.H.

Les différents E n'interviennent que par des différences $(E_A - E_C)$: on peut les définir à une constante près en imposant la valeur 0 à une référence

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Électrode standard à hydrogène E.S.H.

Les différents E n'interviennent que par des différences $(E_A - E_C)$: on peut les définir à une constante près en imposant la valeur 0 à une référence

Définition (ESH)

L'électrode standard à hydrogène $E.S.H.$ est une électrode idéale faisant intervenir le couple $(H_3O^+/H_{2(g)})$ dans les conditions où leur activité vaut 1 :

- $H_{2(g)}$ sous $1\,\text{bar}$, se comportant comme un GP,
- H_3O^+ à $pH = 0$, se comportant comme s'il était infiniment dilué.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Électrode standard à hydrogène E.S.H.

Définition (ESH)

L'électrode standard à hydrogène $E.S.H.$ est une électrode idéale faisant intervenir le couple ($H_3O^+/H_{2(g)}$) dans les conditions où leur activité vaut 1 :

- $H_{2(g)}$ sous $1\,\text{bar}$, se comportant comme un GP,
- H_3O^+ à $pH = 0$, se comportant comme s'il était infiniment dilué.

- irréalisable : il faut par exemple négliger les interactions alors que la solution est très concentrée
- la réalisation expérimentale est dite : électrode normale à hydrogène (E.N.H.)

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Électrode standard à hydrogène E.S.H.

Définition (potentiel redox : définition expérimentale)

Le potentiel d'oxydoréduction, noté $E(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})$ ou potentiel d'électrode ou potentiel redox d'un couple rédox X est défini expérimentalement, par rapport à l'E.S.H. comme la f.e.m. U_{XH} d'une pile dont l'électrode X est une demi-pile réalisée avec le couple X et l'électrode H est l'électrode standard à hydrogène.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Électrode standard à hydrogène E.S.H.

Définition (potentiel redox : définition expérimentale)

Le potentiel d'oxydoréduction, noté $E(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})$ ou potentiel d'électrode ou potentiel redox d'un couple rédox X est défini expérimentalement, par rapport à l'E.S.H. comme la f.e.m. U_{XH} d'une pile dont l'électrode X est une demi-pile réalisée avec le couple X et l'électrode H est l'électrode standard à hydrogène.

ces valeurs de E sont différentes de la définition précédente car le potentiel de l'E.S.H. n'a aucune raison d'être nul

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Électrodes de référence

l'électrode normale est peu commode (le réducteur est gazeux), on utilisera d'autres électrodes de référence

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Électrodes de référence

Définition (Électrode de référence)

Une électrode est dite de référence si son potentiel ne varie qu'avec la température. On utilise :

Électrode au calomel saturé : ECS $E = 0{,}244\,\text{V}$ à $25\,^\circ\text{C}$,

Électrode au chlorure d'argent $E = 0{,}199\,\text{V}$ à $25\,^\circ\text{C}$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Électrodes de référence

Définition (Électrode de référence)

Une électrode est dite de référence si son potentiel ne varie qu'avec la température. On utilise :

Électrode au calomel saturé : ECS $E = 0{,}244\,\text{V}$ à $25\,^\circ\text{C}$,

Électrode au chlorure d'argent $E = 0{,}199\,\text{V}$ à $25\,^\circ\text{C}$

- construites telles que les activités de l'oxydant et du réducteur soient très stables
- leurs valeurs sont mesurées par rapport à l'E.N.H

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst
3.1 Potentiel standard d'oxydoréduction
3.2 Variation avec les activités
3.3 Exemples
3.4 Électrodes

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Pour une électrode quelconque, E dépendra des activités de l'oxydant/réducteur. On aura donc un lien entre la mesure physique de la tension d'une pile et le quotient de la réaction d'oxydoréduction correspondante

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (Potentiel standard redox)

Le potentiel standard d'oxydoréduction $E^\circ(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})$ d'un couple rédox est son potentiel d'oxydoréduction quand l'oxydant et le réducteur du couple sont dans leur état standard, *ie* quand leur activité vaut 1.
Par définition :

$$E^\circ(\mathrm{H_3O^+}/\mathrm{H_{2(g)}}) = 0 \;\forall T \tag{1}$$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Définition (Potentiel standard redox)

Le potentiel standard d'oxydoréduction $E^\circ(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})$ d'un couple rédox est son potentiel d'oxydoréduction quand l'oxydant et le réducteur du couple sont dans leur état standard, *ie* quand leur activité vaut 1.
Par définition :

$$E^\circ(\mathrm{H_3O^+}/\mathrm{H_{2(g)}}) = 0 \;\forall T \tag{1}$$

- états standards : solide, liquide seuls dans leur phase, gaz parfait à 1 bar, soluté de concentration $1\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ considéré ∞ment dilué
- $E^\circ(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})$ typiquement de l'ordre de quelques dixièmes de V
- À $25\,^\circ$C, $E^\circ(\mathrm{O_{2(g)}}/\mathrm{H_2O}) = 1{,}23\,\mathrm{V}$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst
3.1 Potentiel standard d'oxydoréduction
3.2 Variation avec les activités
3.3 Exemples
3.4 Électrodes

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Loi de Nernst

Formule de Nernst

Le potentiel rédox $E(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})$ d'un couple $(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})$ dont la demi-équation rédox est :

$$\underbrace{\sum_i \alpha_i X_i + n e^-}_{\mathscr{O}\mathrm{x}} = \underbrace{\sum_j \beta_j Y_j}_{\mathscr{R}\mathrm{ed}}$$

s'exprime en fonction des activités de l'oxydant et du réducteur selon la formule de Nernst[4] :

$$E(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed}) = E^\circ(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed}) + \frac{RT}{n\mathscr{F}} \ln \frac{\prod_{\mathscr{O}\mathrm{x}} a(X_i)^{\alpha_i}}{\prod_{\mathscr{R}\mathrm{ed}} a(Y_j)^{\beta_j}},$$

avec R la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin et $\mathscr{F}$ la constante de Faraday.

[4] W.H. Nernst (1864–1941) chimiste allemand, Nobel 1920.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Loi de Nernst

Formule de Nernst

$$\underbrace{\sum_i \alpha_i X_i + ne^-}_{\mathscr{O}\mathrm{x}} = \underbrace{\sum_j \beta_j Y_j}_{\mathscr{R}\mathrm{ed}}$$

À 25 °C, on a numériquement :

$$E(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed}) \simeq E^\circ(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed}) + \frac{6,0.10^{-2}}{n} \log \frac{\prod_{\mathscr{O}\mathrm{x}} a(X_i)^{\alpha_i}}{\prod_{\mathscr{R}\mathrm{ed}} a(Y_j)^{\beta_j}}$$

- $R = 8,314\,\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$
- $\ln(x) = \ln(10)\log(x) \rightarrow \frac{R\times 298\times\ln(10)}{\mathscr{F}} \simeq 0,06$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Loi de Nernst

Formule de Nernst

$$\underbrace{\sum_i \alpha_i X_i + ne^-}_{\mathscr{O}\mathrm{x}} = \underbrace{\sum_j \beta_j Y_j}_{\mathscr{R}\mathrm{ed}}$$

À $25\,°\mathrm{C}$, on a numériquement :

$$E(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed}) \simeq E^\circ(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed}) + \frac{6,0.10^{-2}}{n} \log \frac{\prod_{\mathscr{O}\mathrm{x}} a(X_i)^{\alpha_i}}{\prod_{\mathscr{R}\mathrm{ed}} a(Y_j)^{\beta_j}}$$

- $R = 8,314\,\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$
- $\ln(x) = \ln(10)\log(x) \rightarrow \frac{R\times 298\times\ln(10)}{\mathscr{F}} \simeq 0,06$
- $0\,°\mathrm{C}$ correspond à $273,15\,\mathrm{K}$ (référence) et $1\,°\mathrm{C}$ correspond à $1\,\mathrm{K}$ (intervalle)

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Loi de Nernst

Formule de Nernst

$$\underbrace{\sum_i \alpha_i X_i + ne^-}_{\mathscr{O}\mathrm{x}} = \underbrace{\sum_j \beta_j Y_j}_{\mathscr{R}\mathrm{ed}}$$

À $25\,°\mathrm{C}$, on a numériquement :

$$E(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed}) \simeq E^\circ(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed}) + \frac{6,0.10^{-2}}{n} \log \frac{\prod_{\mathscr{O}\mathrm{x}} a(X_i)^{\alpha_i}}{\prod_{\mathscr{R}\mathrm{ed}} a(Y_j)^{\beta_j}}$$

- $R = 8,314\,\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$
- $\ln(x) = \ln(10)\log(x) \rightarrow \frac{R\times 298\times\ln(10)}{\mathscr{F}} \simeq 0,06$
- $0\,°\mathrm{C}$ correspond à $273,15\,\mathrm{K}$ (référence) et $1\,°\mathrm{C}$ correspond à $1\,\mathrm{K}$ (intervalle)

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Loi de Nernst

Formule de Nernst

$$E(\mathrm{Ox}/\mathrm{Red}) = E^\circ(\mathrm{Ox}/\mathrm{Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{\prod_{\mathrm{Ox}} a(X_i)^{\alpha_i}}{\prod_{\mathrm{Red}} a(Y_j)^{\beta_j}},$$

- on peut multiplier la $\frac{1}{2}$ équation par une constante sans changer E (puisqu'elle est mesurable par un voltmètre)
- les valeurs tabulées correspondent à des $\frac{1}{2}$ équations équilibrées avec H_3O^+ (pas OH^-)

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Loi de Nernst

Formule de Nernst

$$E(\mathrm{Ox}/\mathrm{Red}) = E^\circ(\mathrm{Ox}/\mathrm{Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{\prod_{\mathrm{Ox}} a(X_i)^{\alpha_i}}{\prod_{\mathrm{Red}} a(Y_j)^{\beta_j}},$$

- on peut multiplier la $\frac{1}{2}$ équation par une constante sans changer E (puisqu'elle est mesurable par un voltmètre)
- les valeurs tabulées correspondent à des $\frac{1}{2}$ équations équilibrées avec H_3O^+ (pas OH^-)

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Loi de Nernst

Formule de Nernst

$$E(\mathrm{Ox}/\mathrm{Red}) = E^\circ(\mathrm{Ox}/\mathrm{Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{\prod_{\mathrm{Ox}} a(X_i)^{\alpha_i}}{\prod_{\mathrm{Red}} a(Y_j)^{\beta_j}},$$

- l'argument du $\log$ est le quotient de la demi-réaction d'oxydation du couple
- l'expression n'est pas valable si la pile débite ($i \neq 0$) car elle suppose que le système est à l'équilibre chimique
- expression valable également pour des réactions par échange direct d'électrons
- plus l'activité de l'oxydant (resp. réducteur) est grande, plus il a « envie » d'arracher (resp. de céder) des électrons, et plus E sera élevé (resp. faible)n

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Loi de Nernst

Formule de Nernst

$$E(\mathrm{Ox}/\mathrm{Red}) = E^\circ(\mathrm{Ox}/\mathrm{Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{\prod_{\mathrm{Ox}} a(X_i)^{\alpha_i}}{\prod_{\mathrm{Red}} a(Y_j)^{\beta_j}},$$

- l'argument du $\log$ est le quotient de la demi-réaction d'oxydation du couple
- l'expression n'est pas valable si la pile débite ($i \neq 0$) car elle suppose que le système est à l'équilibre chimique
- expression valable également pour des réactions par échange direct d'électrons
- plus l'activité de l'oxydant (resp. réducteur) est grande, plus il a « envie » d'arracher (resp. de céder) des électrons, et plus E sera élevé (resp. faible)n

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Loi de Nernst

Formule de Nernst

$$E(\mathrm{Ox}/\mathrm{Red}) = E^\circ(\mathrm{Ox}/\mathrm{Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{\prod_{\mathrm{Ox}} a(X_i)^{\alpha_i}}{\prod_{\mathrm{Red}} a(Y_j)^{\beta_j}},$$

- l'argument du $\log$ est le quotient de la demi-réaction d'oxydation du couple
- l'expression n'est pas valable si la pile débite ($i \neq 0$) car elle suppose que le système est à l'équilibre chimique
- expression valable également pour des réactions par échange direct d'électrons
- plus l'activité de l'oxydant (resp. réducteur) est grande, plus il a « envie » d'arracher (resp. de céder) des électrons, et plus E sera élevé (resp. faible)n

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst
3.1 Potentiel standard d'oxydoréduction
3.2 Variation avec les activités
3.3 Exemples
3.4 Électrodes

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

$Cu^{2+} + 2e^- = Cu_{(s)}$	$E = E^\circ(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) + \frac{RT}{2\mathscr{F}} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{c^\circ}$
$AgCl_{(s)} + e^- = Ag_{(s)} + Cl^-$	$E = E^\circ(AgCl_{(s)}/Ag_{(s)}) - \frac{RT}{\mathscr{F}} \ln \frac{[Cl^-]}{c^\circ}$
$IO_3^- + 6\,H_3O^+ + 5\,e^- = \frac{1}{2}\,I_{2(s)} + 9\,H_2O$	$E = E^\circ(IO_3^-/I_{2(s)}) + \frac{RT}{5\mathscr{F}} \ln \frac{[IO_3^-]h^6}{c^\circ}$
$2IO_3^- + 12\,H_3O^+ + 10\,e^- = I_{2(s)} + 18\,H_2O$	$E = E^\circ(IO_3^-/I_{2(s)}) + \frac{RT}{5\mathscr{F}} \ln \frac{[IO_3^-]h^6}{c^\circ}$
$H_3O^+ + e^- = {}_1/_2H_{2(g)} + H_2O$	$E = 0 + \frac{RT}{\mathscr{F}} \ln \frac{h}{\sqrt{P(H_2(g))/P^\circ}}$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst
3.1 Potentiel standard d'oxydoréduction
3.2 Variation avec les activités
3.3 Exemples
3.4 Électrodes

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

On distingue les différentes demi-piles selon la nature physicochimique des espèces :

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1re espèce : Un métal M plongeant dans une solution contenant le cation M^{p+} (zinc dans la pile Daniell), ou un métal inerte (platine platiné) dans une solution contenant une espèce d'un couple, l'autre barbotant sous forme gazeuse (E.S.H.) : une des espèces a une activité fixée

2e espèce un métal M plongeant dans une solution contenant un composé ionique peu soluble contenant un ion de M : exemple $AgCl_{(s)}|Ag_{(s)}$, $Hg_2Cl_{2(s)}|Hg_{(l)}$ (électrode au calomel $Hg_2Cl_{2(s)}$ saturé E.C.S.). La saturation de la solution permet de fixer l'activité de l'ion de M et donc d'avoir un potentiel fixe.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1re espèce : Un métal M plongeant dans une solution contenant le cation M^{p+} (zinc dans la pile Daniell), ou un métal inerte (platine platiné) dans une solution contenant une espèce d'un couple, l'autre barbotant sous forme gazeuse (E.S.H.) : une des espèces a une activité fixée

2e espèce un métal M plongeant dans une solution contenant un composé ionique peu soluble contenant un ion de M : exemple $AgCl_{(s)}|Ag_{(s)}$, $Hg_2Cl_{2(s)}|Hg_{(l)}$ (électrode au calomel $Hg_2Cl_{2(s)}$ saturé E.C.S.). La saturation de la solution permet de fixer l'activité de l'ion de M et donc d'avoir un potentiel fixe.

3e espèce Métal inerte (platine platiné) plongeant dans une solution contenant $\mathcal{O}\mathrm{x}$ et $\mathcal{R}\mathrm{ed}$ en solution : exemple (Fe^{3+},Fe^{2+})

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1re espèce : Un métal M plongeant dans une solution contenant le cation M^{p+} (zinc dans la pile Daniell), ou un métal inerte (platine platiné) dans une solution contenant une espèce d'un couple, l'autre barbotant sous forme gazeuse (E.S.H.) : une des espèces a une activité fixée

2e espèce un métal M plongeant dans une solution contenant un composé ionique peu soluble contenant un ion de M : exemple $AgCl_{(s)}|Ag_{(s)}$, $Hg_2Cl_{2(s)}|Hg_{(l)}$ (électrode au calomel $Hg_2Cl_{2(s)}$ saturé E.C.S.). La saturation de la solution permet de fixer l'activité de l'ion de M et donc d'avoir un potentiel fixe.

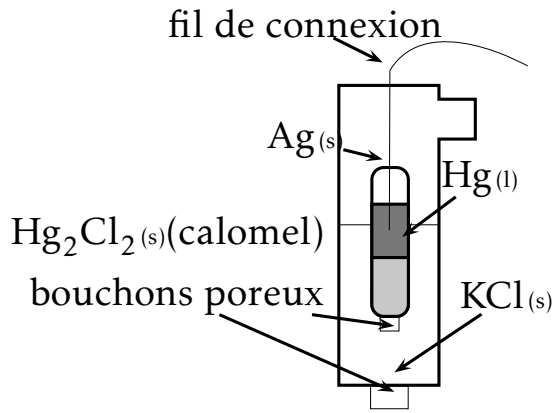
3e espèce Métal inerte (platine platiné) plongeant dans une solution contenant $\mathcal{O}\mathrm{x}$ et $\mathcal{R}\mathrm{ed}$ en solution : exemple (Fe^{3+},Fe^{2+})

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Exercice : potentiel de l'ECS

Le couple mis en jeu est (Hg_2Cl_2/Hg), de $\frac{1}{2}$ équation rédox :
$\frac{1}{2}\,Hg_2Cl_{2(s)} + e^- = Hg_{(l)} + Cl^-$.

1. Donner l'expression du potentiel de Nernst E en fonction de $E^\circ(Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)})$ et de $[Cl^-]$.
2. La solution de KCl est saturée. En déduire l'expression de E en fonction de la solubilité s de $KCl_{(s)}$. Calculer E pour $s = 4{,}8\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $E^\circ(Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)}) = 0{,}271\,\text{V}$.



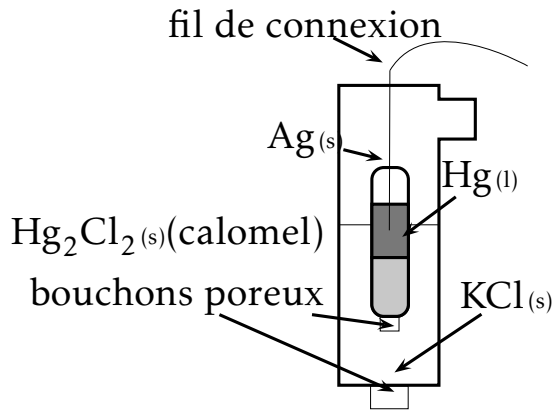
3. Justifier qualitativement que ce potentiel ne variera pas même si l'électrode a débité un peu de courant

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Exercice : potentiel de l'ECS

Le couple mis en jeu est (Hg_2Cl_2/Hg), de $\frac{1}{2}$ équation rédox :
$\frac{1}{2}\,Hg_2Cl_{2(s)} + e^- = Hg_{(l)} + Cl^-$.

1. Donner l'expression du potentiel de Nernst E en fonction de $E^\circ(Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)})$ et de $[Cl^-]$.
2. La solution de KCl est saturée. En déduire l'expression de E en fonction de la solubilité s de $KCl_{(s)}$. Calculer E pour $s = 4{,}8\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $E^\circ(Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)}) = 0{,}271\,\text{V}$.



3. Justifier qualitativement que ce potentiel ne variera pas même si l'électrode a débité un peu de courant

En fait on obtient $E = 0{,}244\,\text{V}$ car l'activité de Cl^- est inférieure à $[Cl^-]/c^\circ$ à ces concentrations élevées.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution
4.1 Sens d'évolution et équilibre
4.2 Classement relatif des couples rédox
4.3 Constantes d'équilibre
4.4 Application aux calculs de potentiels standard
4.5 Diagrammes de prédominance : cas des espèces en solution

5. Applications

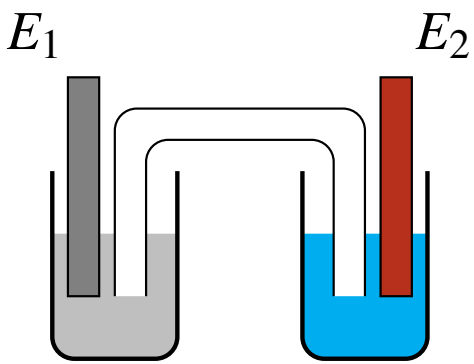
6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

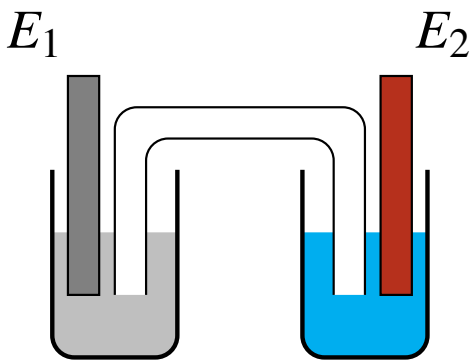
On déduit des observations sur les piles le comportement des systèmes chimiques

Si $E_2 > E_1$:

- E_2 est le pôle + de la pile : réduction en 2 et oxydation en 1 si on relie les électrodes :



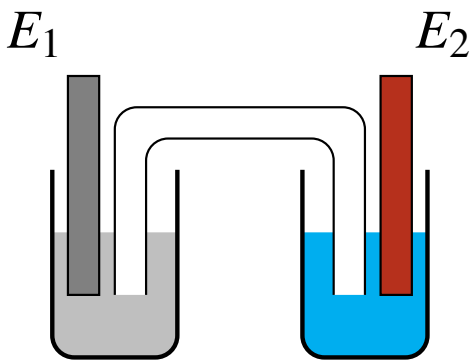
sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/



Si $E_2 > E_1$:

- E_2 est le pôle + de la pile : réduction en 2 et oxydation en 1 si on relie les électrodes :
- le système est hors d'équilibre (☠ : $E \neq E_{\text{Nernst}}$ si la pile débite)

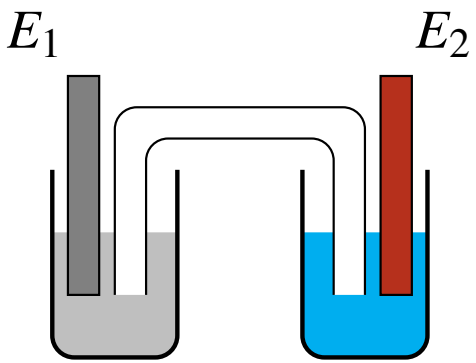
sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/



Si $E_2 > E_1$:

- E_2 est le pôle + de la pile : réduction en 2 et oxydation en 1 si on relie les électrodes :
- le système est hors d'équilibre (☠ : $E \neq E_{\text{Nernst}}$ si la pile débite)
- au cours de la réaction : $a([\mathrm{Ox}_2])/a([\mathrm{Red}_2])$ diminue et $a([\mathrm{Ox}_1])/a([\mathrm{Red}_1])$ augmente

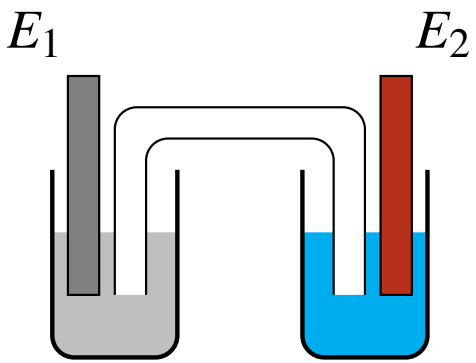
sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/



Si $E_2 > E_1$:

- E_2 est le pôle + de la pile : réduction en 2 et oxydation en 1 si on relie les électrodes :
- le système est hors d'équilibre (☠ : $E \neq E_{\text{Nernst}}$ si la pile débite)
- au cours de la réaction : $a([\mathcal{O}x_2])/a([\mathcal{R}ed_2])$ diminue et $a([\mathcal{O}x_1])/a([\mathcal{R}ed_1])$ augmente
- E_1 et E_2 se rapprochent, la réaction se poursuit tant que $E_1 \neq E_2$ et qu'il reste des réactifs

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/



Si $E_2 > E_1$:

- E_2 est le pôle + de la pile : réduction en 2 et oxydation en 1 si on relie les électrodes :
- le système est hors d'équilibre (☠ : $E \neq E_{\text{Nernst}}$ si la pile débite)
- au cours de la réaction : $a([\mathcal{O}x_2])/a([\mathcal{R}ed_2])$ diminue et $a([\mathcal{O}x_1])/a([\mathcal{R}ed_1])$ augmente
- E_1 et E_2 se rapprochent, la réaction se poursuit tant que $E_1 \neq E_2$ et qu'il reste des réactifs

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

On considère une pile formée par les deux $\frac{1}{2}$ piles $\mathcal{O}\mathrm{x}_1/\mathcal{R}\mathrm{ed}_1$ de potentiel rédox E_1 et $\mathcal{O}\mathrm{x}_2/\mathcal{R}\mathrm{ed}_2$ de potentiel rédox E_2, susceptibles de réagir selon la réaction :

$$n_1\mathcal{O}\mathrm{x}_2 + n_2\mathcal{R}\mathrm{ed}_1 \rightleftharpoons n_1\mathcal{R}\mathrm{ed}_2 + n_2\mathcal{O}\mathrm{x}_1.$$

- Si $E_2 > E_1$ la réaction a spontanément lieu dans le sens direct,
- Si $E_1 > E_2$ la réaction a spontanément lieu dans le sens inverse,

La réaction se poursuit jusqu'à :

- $E_1 = E_2$,
- ou disparition d'un des réactifs.

On admet que ces résultats sont applicables en cas d'échange direct d'électrons, sans pile. En particulier : les potentiels d'électrode E de tous les couples rédox dans une solution à l'équilibre chimique sont égaux.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution
4.1 Sens d'évolution et équilibre
4.2 Classement relatif des couples rédox
4.3 Constantes d'équilibre
4.4 Application aux calculs de potentiels standard
4.5 Diagrammes de prédominance : cas des espèces en solution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Le signe de $E_2 - E_1$ permet de savoir quel est l'oxydant le plus fort quand ils sont dans leur état standard

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Le signe de $E_2 - E_1$ permet de savoir quel est l'oxydant le plus fort quand ils sont dans leur état standard

Définition (Force des oxydants/réducteurs)

Soient deux couples $\mathcal{O}\mathrm{x}_1/\mathcal{R}\mathrm{ed}_1$ et $\mathcal{O}\mathrm{x}_2/\mathcal{R}\mathrm{ed}_2$, de potentiels rédox standard à T respectifs $E_1^\circ(T)$ et $E_2^\circ(T)$. On nomme oxydant le plus fort celui dont le potentiel standard du couple est le plus élevé et réducteur le plus fort celui dont le potentiel standard du couple est le plus faible.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Oxydant	$E^\circ(V)$	Réducteur	
$F_{2(g)}$	+2,87	F^-	
$S_2O_8^{2-}$	+2,10	SO_4^{2-}	
H_2O_2	+1,8	H_2O	
MnO_4^-	+1,69	MnO_2	
$HClO$	+1,60	$Cl_{2(aq)}$	
MnO_4^-	+1,51	Mn^{2+}	
Au^{3+}	+1,50	$Au_{(s)}$	
$PbO_{2(s)}$	+1,45	Pb^{2+}	
$Cl_{2(aq)}$	+1,39	Cl^-	
$Cr_2O_7^{2-}$	+1,33	Cr^{3+}	
$O_{2(g)}$	+1,23	H_2O	★
$Br_{2(l)}$	+1,07	Br^-	
NO_3^-	+0,96	$NO_{(g)}$	
Ag^+	+0,80	$Ag_{(s)}$	
Fe^{3+}	+0,77	Fe^{2+}	
$MnO_{2(s)}$	+0,76	Mn_2O_3	$\mathscr{O}$x Leclanché
$I_{2(aq)}$	+0,62	I^-	
$CO_{(g)}$	+0,52	$C_{(s)}$	
Cu^{2+}	+0,34	$Cu_{(s)}$	$\mathscr{O}$x Daniell
$CH_3CHO_{(aq)}$	+0,19	$CH_3CH_2OH_{(aq)}$	
SO_4^{2-}	+0,17	$SO_{2(aq)}$	
$S_4O_6^{2-}$	+0,09	$S_2O_3^{2-}$	
H_3O^+	0	$H_{2(g)}$	def, $\forall T$, $\mathscr{O}$x Volta, pile au citron…
$CO_{2(g)}$	-0,11	$CO_{(g)}$	
$CH_3CO_2H_{(aq)}$	-0,12	$CH_3CHO_{(aq)}$	
Pb^{2+}	-0,13	$Pb_{(s)}$	

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Peut-on observer les réactions suivantes :

- $Zn + Cu^{2+}$?
- $Au + H_2O$?
- $Fe + H_2O$?

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution
4.1 Sens d'évolution et équilibre
4.2 Classement relatif des couples rédox
4.3 Constantes d'équilibre
4.4 Application aux calculs de potentiels standard
4.5 Diagrammes de prédominance : cas des espèces en solution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Constante d'équilibre

La constante d'équilibre de la réaction d'oxydation de $\mathscr{R}\mathrm{ed}_1$ (du couple $(\mathscr{O}\mathrm{x}_1/\mathscr{R}\mathrm{ed}_1)$ de potentiel standard $E^\circ(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})_1$) par $\mathscr{O}\mathrm{x}_2$ (du couple $(\mathscr{O}\mathrm{x}_2/\mathscr{R}\mathrm{ed}_2)$ de potentiel standard $E^\circ(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})_2$) est :

$$K = \exp\left(\frac{n\mathscr{F}}{RT}\left(E_2^\circ - E_1^\circ\right)\right) = K(T) \simeq 10^{n\left(E_2^\circ - E_1^\circ\right)/0{,}06} \text{ à } 25\,^\circ\mathrm{C},$$

avec n le nombre d'électrons échangés dans le bilan de la réaction.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Constante d'équilibre

La constante d'équilibre de la réaction d'oxydation de $\mathscr{R}\mathrm{ed}_1$ (du couple $(\mathscr{O}\mathrm{x}_1/\mathscr{R}\mathrm{ed}_1)$ de potentiel standard $E^\circ(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})_1$) par $\mathscr{O}\mathrm{x}_2$ (du couple $(\mathscr{O}\mathrm{x}_2/\mathscr{R}\mathrm{ed}_2)$ de potentiel standard $E^\circ(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})_2$) est :

$$K = \exp\left(\frac{n\mathscr{F}}{RT}\left(E_2^\circ - E_1^\circ\right)\right) = K(T) \simeq 10^{n\left(E_2^\circ - E_1^\circ\right)/0{,}06} \text{ à } 25\,^\circ\mathrm{C},$$

avec n le nombre d'électrons échangés dans le bilan de la réaction.

☠ à savoir refaire

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

« Constantes de $\frac{1}{2}$ réaction »

On définit une « constante » de $\frac{1}{2}$-réaction :

$$\mathcal{O}\mathrm{x} + ne^- = \mathcal{R}\mathrm{ed} \qquad K_{\frac{1}{2}} = e^{\frac{n\mathcal{F}E^\circ}{RT}} \underset{25\,^\circ\mathrm{C}}{\simeq} 10^{\frac{nE^\circ}{0{,}06}}$$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

« Constantes de $\frac{1}{2}$ réaction »

On définit une « constante » de $\frac{1}{2}$-réaction :

$$\mathcal{O}\mathrm{x} + ne^- = \mathcal{R}\mathrm{ed} \qquad K_{\frac{1}{2}} = e^{\frac{n\mathcal{F}E^\circ}{RT}} \underset{25\,^\circ\mathrm{C}}{\simeq} 10^{\frac{nE^\circ}{0{,}06}}$$

- on peut les manipuler comme des « vraies » constantes de réaction, pour déterminer les constantes de réaction par combinaisons linéaires de $\frac{1}{2}$-réactions
- ☠ aucun équilibre chimique ne leur est associé

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution
4.1 Sens d'évolution et équilibre
4.2 Classement relatif des couples rédox
4.3 Constantes d'équilibre
4.4 Application aux calculs de potentiels standard
4.5 Diagrammes de prédominance : cas des espèces en solution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

On peut déterminer le potentiel standard d'un couple dont les espèces interviennent dans d'autres couples

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

$$E^\circ(HNO_{2(aq)}/NO_{(g)}) = 0,98\,V \equiv E_1^\circ$$
$$E^\circ(NO_3^-/HNO_{2(aq)}) = 0,94\,V \equiv E_2^\circ$$
$$E^\circ(NO_3^-/NO_{(g)}) \equiv E_3^\circ = ?$$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

$$E^\circ(HNO_{2(aq)}/NO_{(g)}) = 0,98\,V \equiv E_1^\circ$$
$$E^\circ(NO_3^-/HNO_{2(aq)}) = 0,94\,V \equiv E_2^\circ$$
$$E^\circ(NO_3^-/NO_{(g)}) \equiv E_3^\circ = ?$$

$$HNO_{2(aq)} + H_3O^+ + e^- = NO_{(g)} + {}_2H_2O \qquad K_{\frac{1}{2};1} = e^{\frac{\mathcal{F}E_1^\circ}{RT}} \qquad (2)$$

$$NO_3^-{}_{(aq)} + 3\,H_3O^+ + 2\,e^- = HNO_{2(aq)} + {}_4H_2O \qquad K_{\frac{1}{2};2} = e^{\frac{2\mathcal{F}E_2^\circ}{RT}} \qquad (3)$$

$$NO_3^-{}_{(aq)} + 4\,H_3O^+ + 3\,e^- = NO_{(g)} + {}_6H_2O \qquad K_{\frac{1}{2};3} = e^{\frac{3\mathcal{F}E_3^\circ}{RT}} \qquad (4)$$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

$$E^\circ(HNO_{2(aq)}/NO_{(g)}) = 0,98\,V \equiv E_1^\circ$$
$$E^\circ(NO_3^-/HNO_{2(aq)}) = 0,94\,V \equiv E_2^\circ$$
$$E^\circ(NO_3^-/NO_{(g)}) \equiv E_3^\circ = ?$$

$$HNO_{2(aq)} + H_3O^+ + e^- = NO_{(g)} + {}_2H_2O \qquad K_{\frac{1}{2};1} = e^{\frac{\mathscr{F}E_1^\circ}{RT}} \qquad (2)$$

$$NO_3^-{}_{(aq)} + 3\,H_3O^+ + 2\,e^- = HNO_{2(aq)} + {}_4H_2O \qquad K_{\frac{1}{2};2} = e^{\frac{2\mathscr{F}E_2^\circ}{RT}} \qquad (3)$$

$$NO_3^-{}_{(aq)} + 4\,H_3O^+ + 3\,e^- = NO_{(g)} + {}_6H_2O \qquad K_{\frac{1}{2};3} = e^{\frac{3\mathscr{F}E_3^\circ}{RT}} \qquad (4)$$

$$3E_3^\circ = E_1^\circ + 2E_2^\circ$$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

$$HNO_{2(aq)} + H_3O^+ + e^- = NO_{(g)} + {}_2H_2O \qquad K_{\frac{1}{2};1} = e^{\frac{\mathscr{F}E_1^\circ}{RT}} \qquad (2)$$

$$NO_3^-{}_{(aq)} + 3\,H_3O^+ + 2\,e^- = HNO_{2(aq)} + {}_4H_2O \qquad K_{\frac{1}{2};2} = e^{\frac{2\mathscr{F}E_2^\circ}{RT}} \qquad (3)$$

$$NO_3^-{}_{(aq)} + 4\,H_3O^+ + 3\,e^- = NO_{(g)} + {}_6H_2O \qquad K_{\frac{1}{2};3} = e^{\frac{3\mathscr{F}E_3^\circ}{RT}} \qquad (4)$$

$$3E_3^\circ = E_1^\circ + 2E_2^\circ$$

- on peut généraliser (relation de Latimer) :

$$\Delta n_3 E_3^\circ = \Delta n_1 E_1^\circ + \Delta n_2 E_2^\circ \quad \text{avec : } \Delta n_3 = \Delta n_1 + \Delta n_2$$

- ☠ à savoir refaire

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Exercice

1. Déterminer la constante de la réaction par laquelle $CO_{(g)}$ se dismute en $C_{(s)}$ et $CO_{2(g)}$.
2. Déterminer la constante de la réaction entre $O_{2(g)}$ et $C_{(s)}$ formant $CO_{2(g)}$.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Correction

1

$$2\,CO_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + C_{(s)} \qquad K = 10^{\frac{2\times(0,52+0,11)}{0,06}} \simeq 10^{21}$$

2

$$CO_{2(g)} + 4\,H^+ + 4\,e^- = C_{(s)} + 2\,H_2O \qquad E^\circ = \frac{2\times -0,11 + 2\times 0,52}{4} = 0,205\,V.$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} \qquad K = 10^{\frac{4(1,23-0,205)}{0,06}} = 2,1\cdot 10^{68}.$$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution
4.1 Sens d'évolution et équilibre
4.2 Classement relatif des couples rédox
4.3 Constantes d'équilibre
4.4 Application aux calculs de potentiels standard
4.5 Diagrammes de prédominance : cas des espèces en solution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Principe

Diagrammes de prédominance (cas particulier)

Soit un couple $(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})$, tous les deux en solution aqueuse, de $\frac{1}{2}$ équation :

$$\mathscr{O}\mathrm{x} + 1e^- = \mathscr{R}\mathrm{ed} \quad E^\circ.$$

- $\mathscr{O}\mathrm{x}$ est prédominant, *ie* $[\mathscr{O}\mathrm{x}] > [\mathscr{R}\mathrm{ed}]$ pour $E > E^\circ$,
- $\mathscr{R}\mathrm{ed}$ est prédominant, *ie* $[\mathscr{O}\mathrm{x}] < [\mathscr{R}\mathrm{ed}]$ pour $E < E^\circ$,
- $[\mathscr{O}\mathrm{x}] = [\mathscr{R}\mathrm{ed}]$ quand $E = E^\circ$.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Principe

Diagrammes de prédominance (cas particulier)

Soit un couple $(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})$, tous les deux en solution aqueuse, de $\frac{1}{2}$ équation :

$$\mathscr{O}\mathrm{x} + 1e^- = \mathscr{R}\mathrm{ed} \quad E^\circ.$$

- $\mathscr{O}\mathrm{x}$ est prédominant, *ie* $[\mathscr{O}\mathrm{x}] > [\mathscr{R}\mathrm{ed}]$ pour $E > E^\circ$,
- $\mathscr{R}\mathrm{ed}$ est prédominant, *ie* $[\mathscr{O}\mathrm{x}] < [\mathscr{R}\mathrm{ed}]$ pour $E < E^\circ$,
- $[\mathscr{O}\mathrm{x}] = [\mathscr{R}\mathrm{ed}]$ quand $E = E^\circ$.

- à adapter si la stœchiométrie est différente

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Principe

Diagrammes de prédominance (cas particulier)

Soit un couple $(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})$, tous les deux en solution aqueuse, de $\frac{1}{2}$ équation :

$$\mathscr{O}\mathrm{x} + 1e^- = \mathscr{R}\mathrm{ed} \quad E^\circ.$$

- $\mathscr{O}\mathrm{x}$ est prédominant, *ie* $[\mathscr{O}\mathrm{x}] > [\mathscr{R}\mathrm{ed}]$ pour $E > E^\circ$,
- $\mathscr{R}\mathrm{ed}$ est prédominant, *ie* $[\mathscr{O}\mathrm{x}] < [\mathscr{R}\mathrm{ed}]$ pour $E < E^\circ$,
- $[\mathscr{O}\mathrm{x}] = [\mathscr{R}\mathrm{ed}]$ quand $E = E^\circ$.

- à adapter si la stœchiométrie est différente
- si une espèce est solide, on aura $\mathcal{A} = 1$ et on aura un domaine d'existence, pas de prédominance

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Caractère quantitatif d'une réaction

Caractère quantitatif d'une réaction

Deux espèces $\mathscr{O}\mathrm{x}_1$ et $\mathscr{R}\mathrm{ed}_2$ qui ont des domaines de prédominance disjoints ne peuvent pas coexister en tant qu'espèces majoritaires et réagissent selon une réaction de constante d'équilibre supérieure à 1. La réaction qui se produit pourra être considérée totale si l'écart des $E^\circ(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})$ est suffisamment important, par exemple $\Delta E^\circ(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed}) \geqslant 0{,}3\,\mathrm{V}$.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Caractère quantitatif d'une réaction

Caractère quantitatif d'une réaction

Deux espèces $\mathscr{O}\mathrm{x}_1$ et $\mathscr{R}\mathrm{ed}_2$ qui ont des domaines de prédominance disjoints ne peuvent pas coexister en tant qu'espèces majoritaires et réagissent selon une réaction de constante d'équilibre supérieure à 1. La réaction qui se produit pourra être considérée totale si l'écart des $E^\circ(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})$ est suffisamment important, par exemple $\Delta E^\circ(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed}) \geqslant 0{,}3\,\mathrm{V}$.

- $0{,}3\,\mathrm{V}$ correspond à $K = 10^5$ pour $n_1 = n_2 = 1$.
- ☠, la réaction peut être très lente même si elle est totale. H_2O ($E^\circ(O_2/H_2O) = 1{,}23\,\mathrm{V}$) est oxydée par MnO_4^- ($E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1{,}51\,\mathrm{V}$) $\Delta E = 0{,}27\,\mathrm{V}$ mais la réaction est très lente : on peut garder des flacons de $KMnO_4$.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications
5.1 Dosages potentiométriques
5.2 Piles de concentration
5.3 Influence de la précipitation

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Principe et dispositif expérimental

l'évolution de E_x traduit l'évolution des quantités de $\mathscr{O}\mathrm{x}$ et $\mathscr{R}\mathrm{ed}$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Principe et dispositif expérimental

On forme une pile avec :

- une $\frac{1}{2}$-pile du couple considéré : E_x
- une $\frac{1}{2}$-pile d'une électrode de référence : E_{ref} connue

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Principe et dispositif expérimental

On forme une pile avec :

- une $\frac{1}{2}$-pile du couple considéré : E_x
- une $\frac{1}{2}$-pile d'une électrode de référence : E_{ref} connue
- on mesure au voltmètre haute impédance $U = E_x - E_{\text{ref}}$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Principe et dispositif expérimental

On forme une pile avec :

- une $\frac{1}{2}$-pile du couple considéré : E_x
- une $\frac{1}{2}$-pile d'une électrode de référence : E_{ref} connue
- on mesure au voltmètre haute impédance $U = E_x - E_{\text{ref}}$
- si E_x correspond à une électrode de 3$^{\text{e}}$espèce, on suit deux espèces d'un couple en solution ($E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ par exemple)

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Principe et dispositif expérimental

On forme une pile avec :

- une $\frac{1}{2}$-pile du couple considéré : E_x
- une $\frac{1}{2}$-pile d'une électrode de référence : E_{ref} connue
- on mesure au voltmètre haute impédance $U = E_x - E_{\text{ref}}$
- si E_x correspond à une électrode de 3$^{\text{e}}$espèce, on suit deux espèces d'un couple en solution ($E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ par exemple)
- dans un pH-mètre, on utilise une électrode de verre pour laquelle E_x varie avec le pH

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Principe et dispositif expérimental

On forme une pile avec :

- une $\frac{1}{2}$-pile du couple considéré : E_x
- une $\frac{1}{2}$-pile d'une électrode de référence : E_{ref} connue
- on mesure au voltmètre haute impédance $U = E_x - E_{\text{ref}}$
- la jonction électrolytique est dans l'électrode de référence
- la pile ainsi constituée ne doit pas débiter

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Évolution de E_x : exemple

oxydation de Fe^{2+} (C_1V_1) par Ce^{4+} (C_2) :

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Évolution de E_x : exemple

oxydation de Fe^{2+} (C_1V_1) par Ce^{4+} (C_2) :

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

- réaction de dosage unique et totale car
  $E^\circ(Ce^{4+}/Ce^{3+}) - E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 1,74 - 0,77 = 0,97\,V > 0,3\,V$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Évolution de E_x : exemple

oxydation de Fe^{2+} (C_1V_1) par Ce^{4+} (C_2) :

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

- réaction de dosage unique et totale car
  $E^\circ(Ce^{4+}/Ce^{3+}) - E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 1,74 - 0,77 = 0,97\,V > 0,3\,V$
- à l'équivalence $V_{2,eq} = C_1V_1/C_2$, on pose $x = V_2/V_{2,eq}$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Évolution de E_x : exemple

	Ce^{4+} +	Fe^{2+} →	Ce^{3+} +	Fe^{3+}	
$x<1$	$\ll C_1V_1$	$C_1V_1-C_2V_2$	C_2V_2	C_2V_2	$E=E_1^\circ+0,06\log\frac{C_2V_2}{C_1V_1-C_2V_2}$ $E_1^\circ+0,06\log\frac{x}{1-x}$
$x=\frac{1}{2}$	$\ll C_1V_1$	$C_1V_1/2$	$C_1V_1/2$	$C_1V_1/2$	$E=E_1^\circ$
$x=1$	$\varepsilon\ll C_1V_1$	même ε	C_1V_1	C_1V_1	$E=E_1^\circ+\frac{RT}{\mathscr{F}}\ln\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ $=E_2^\circ+\frac{RT}{\mathscr{F}}\ln\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$ $2E_{eq}=E_1^\circ+E_2^\circ$
$x>1$	$C_2V_2-C_1V_1$	$\ll C_1V_1$	C_1V_1	C_1V_1	$E=E_2^\circ+0,06\log(x-1)$
$x=2$	C_1V_1	$\ll C_1V_1$	C_1V_1	C_1V_1	$E=E_2^\circ$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Évolution de E_x : exemple

	Ce^{4+}	+ Fe^{2+}	$\longrightarrow$ Ce^{3+}	+ Fe^{3+}	
$x<1$	$\ll C_1V_1$	$C_1V_1-C_2V_2$	C_2V_2	C_2V_2	$E=E_1^\circ+0,06\log\frac{C_2V_2}{C_1V_1-C_2V_2}$ $E_1^\circ+0,06\log\frac{x}{1-x}$
$x=\frac{1}{2}$	$\ll C_1V_1$	$C_1V_1/2$	$C_1V_1/2$	$C_1V_1/2$	$E=E_1^\circ$
$x=1$	$\varepsilon\ll C_1V_1$	même ε	C_1V_1	C_1V_1	$E=E_1^\circ+\frac{RT}{\mathscr{F}}\ln\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ $=E_2^\circ+\frac{RT}{\mathscr{F}}\ln\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$ $2E_{eq}=E_1^\circ+E_2^\circ$
$x>1$	$C_2V_2-C_1V_1$	$\ll C_1V_1$	C_1V_1	C_1V_1	$E=E_2^\circ+0,06\log(x-1)$
$x=2$	C_1V_1	$\ll C_1V_1$	C_1V_1	C_1V_1	$E=E_2^\circ$

- E est exprimé à l'aide du couple dont les quantités sont facilement calculables
- saut brutal de E à l'équivalence : on passe de $E\simeq E^\circ(\mathscr{O}x/\mathscr{R}ed)_1$ à $E^\circ(\mathscr{O}x/\mathscr{R}ed)_2$
- on peut utiliser un indicateur coloré dont $E^\circ(\mathscr{O}x/\mathscr{R}ed)$ est proche de E_{eq} et dont $\mathscr{O}x$ et $\mathscr{R}ed$ ont des couleurs différentes : empois d'amidon incolore->bleu à $0,6$ V, orthophénantroline ferreuse rouge->bleu à $1,1$ V

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications
5.1 Dosages potentiométriques
5.2 Piles de concentration
5.3 Influence de la précipitation

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Pile de concentration

Définition

Une pile de concentration est constituée de deux $\frac{1}{2}$-piles du même couple $(\mathcal{O}\mathrm{x}/\mathcal{R}\mathrm{ed})$ dans lesquelles les concentrations sont différentes.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications
5.1 Dosages potentiométriques
5.2 Piles de concentration
5.3 Influence de la précipitation

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

- si l'oxydant d'un couple forme des des précipités : il est moins disponible pour oxyder → le pouvoir réducteur du réducteur augmente, et le pouvoir oxydant de l'oxydant diminue.
- si le réducteur d'un couple forme des précipités : il est moins disponible pour réduire → le pouvoir réducteur du réducteur diminue, et le pouvoir oxydant de l'oxydant augmente.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix
6.1 Principe général
6.2 Exemple de Fe
6.3 Identification des domaines : exemple de Cu
6.4 Utilisation

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Domaines de prédominance/existence

- de nombreux éléments métalliques sont extraits à des nombres d'oxydation positifs ($NiS, PbS, CuFeS_2$)

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Domaines de prédominance/existence

- de nombreux éléments métalliques sont extraits à des nombres d'oxydation positifs ($NiS, PbS, CuFeS_2$)
- on peut récupérer (entre autres) le métal par hydrométallurgie :

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Domaines de prédominance/existence

- de nombreux éléments métalliques sont extraits à des nombres d'oxydation positifs ($NiS, PbS, CuFeS_2$)
- on peut récupérer (entre autres) le métal par hydrométallurgie :
  - solubilisation en ions

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Domaines de prédominance/existence

- de nombreux éléments métalliques sont extraits à des nombres d'oxydation positifs ($NiS, PbS, CuFeS_2$)
- on peut récupérer (entre autres) le métal par hydrométallurgie :
  - solubilisation en ions
  - réduction électrolytique des ions

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Domaines de prédominance/existence

- de nombreux éléments métalliques sont extraits à des nombres d'oxydation positifs ($NiS, PbS, CuFeS_2$)
- on peut récupérer (entre autres) le métal par hydrométallurgie :
  - solubilisation en ions
  - réduction électrolytique des ions
- les réactions redox feront souvent intervenir H_3O^+ ou OH^-

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Domaines de prédominance/existence

- de nombreux éléments métalliques sont extraits à des nombres d'oxydation positifs ($NiS, PbS, CuFeS_2$)
- on peut récupérer (entre autres) le métal par hydrométallurgie :
  - solubilisation en ions
  - réduction électrolytique des ions
- les réactions redox feront souvent intervenir H_3O^+ ou OH^-
- les frontières des zones de prédominance ou existence des éléments d'un couple dépendent alors du pH

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Domaines de prédominance/existence

- de nombreux éléments métalliques sont extraits à des nombres d'oxydation positifs ($NiS, PbS, CuFeS_2$)
- on peut récupérer (entre autres) le métal par hydrométallurgie :
  - solubilisation en ions
  - réduction électrolytique des ions
- les réactions redox feront souvent intervenir H_3O^+ ou OH^-
- les frontières des zones de prédominance ou existence des éléments d'un couple dépendent alors du pH
- on trace un diagramme 2D avec E en ordonnée et pH en abscisse pour prévoir les réactions entre espèces suivant le pH, sans calcul de constante

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Exemple des couples de H_2O

O aux $n.o.$ **0** et **-II**

$$O_{2(g)} + 4\,H_3O^+ + 4\,e^- = 6\,H_2O$$

$$E = E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) + \frac{0,06}{4}\log\frac{h^4 P_{O_{2(g)}}}{P^\circ}$$

$$= E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) - 0,06\,pH + \frac{0,06}{4}\log\frac{P_{O_{2(g)}}}{P^\circ} = 1,23 - 0,06\,pH + \frac{0,06}{4}\log\frac{P_{O_{2(g)}}}{P^\circ}$$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Exemple des couples de H_2O

O aux *n.o.* **0** et **-II**

$$O_{2(g)} + 4\,H_3O^+ + 4\,e^- = 6\,H_2O$$

$$E = E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) + \frac{0,06}{4}\log\frac{h^4 P_{O_2(g)}}{P^\circ}$$

$$= E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) - 0,06\,pH + \frac{0,06}{4}\log\frac{P_{O_2(g)}}{P^\circ} = 1,23 - 0,06\,pH + \frac{0,06}{4}\log\frac{P_{O_2(g)}}{P^\circ}$$

H aux *n.o.* **+I** et **0**

$$H_3O^+ + e^- = \frac{1}{2}H_{2(g)} + H_2O$$

$$E = E^\circ(H^+/H_{2(g)}) + 0,06\log\frac{h\sqrt{P^\circ}}{\sqrt{P_{H_2}}}$$

$$= E^\circ(H^+/H_{2(g)}) - 0,06\,pH - 0,03\log\frac{P_{H_2(g)}}{P^\circ} = 0 - 0,06\,pH - 0,03\log\frac{P_{H_2(g)}}{P^\circ}$$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Exemple des couples de H_2O

O aux *n.o.* **0** et **-II**

$$O_{2(g)} + 4\,H_3O^+ + 4\,e^- = 6\,H_2O$$

$$E = E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) + \frac{0,06}{4}\log\frac{h^4 P_{O_2(g)}}{P^\circ}$$

$$= E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) - 0,06\,pH + \frac{0,06}{4}\log\frac{P_{O_2(g)}}{P^\circ} = 1,23 - 0,06\,pH + \frac{0,06}{4}\log\frac{P_{O_2(g)}}{P^\circ}$$

H aux *n.o.* **+I** et **0**

$$H_3O^+ + e^- = \frac{1}{2}H_{2(g)} + H_2O$$

$$E = E^\circ(H^+/H_{2(g)}) + 0,06\log\frac{h\sqrt{P^\circ}}{\sqrt{P_{H_2}}}$$

$$= E^\circ(H^+/H_{2(g)}) - 0,06\,pH - 0,03\log\frac{P_{H_2(g)}}{P^\circ} = 0 - 0,06\,pH - 0,03\log\frac{P_{H_2(g)}}{P^\circ}$$

les pouvoirs oxydants de $O_{2(g)}$ et H^+ diminuent quand le pH croît

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Frontières obliques ou horizontales

- $P_{O_2} \geqslant P^\circ$ pour $E \geqslant \underbrace{1{,}23 - 0{,}06\text{pH}}_{D_1}$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Frontières obliques ou horizontales

- $P_{O_2} \geqslant P^\circ$ pour $E \geqslant \underbrace{1{,}23 - 0{,}06\text{pH}}_{D_1}$
- $P_{H_2} \geqslant P^\circ$ pour $E \leqslant \underbrace{-0{,}06\text{pH}}_{D_2}$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Frontières obliques ou horizontales

- $P_{O_2} \geqslant P^\circ$ pour $E \geqslant \underbrace{1{,}23 - 0{,}06\text{pH}}_{D_1}$
- $P_{H_2} \geqslant P^\circ$ pour $E \leqslant \underbrace{-0{,}06\text{pH}}_{D_2}$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Frontières obliques ou horizontales

- $P_{O_2} \geqslant P^\circ$ pour $E \geqslant \underbrace{1{,}23 - 0{,}06\text{pH}}_{D_1}$
- $P_{H_2} \geqslant P^\circ$ pour $E \leqslant \underbrace{-0{,}06\text{pH}}_{D_2}$

Frontières non verticales

Dans un diagramme potentiel-pH, ou diagramme de Pourbaix, les frontières obliques ou horizontales délimitent des domaines de prédominance ou d'existence entre différentes formes redox d'un élément à des nombres d'oxydation différents.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Diagramme de l'eau

on trace les droites D_1 et D_2 correspondant à des pressions partielles en gaz de $P°$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix
6.1 Principe général
6.2 Exemple de Fe
6.3 Identification des domaines : exemple de Cu
6.4 Utilisation

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

De nombreuses formes

solides $Fe_{(s)}$ (**0**), $Fe(OH)_{2(s)}$ (**+II**), $Fe(OH)_{3(s)}$ (**+III**)

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

De nombreuses formes

solides $Fe_{(s)}$ (**0**), $Fe(OH)_{2(s)}$ (**+II**), $Fe(OH)_{3(s)}$ (**+III**)

soluté Fe^{2+} (**+II**), Fe^{3+} (**+III**)

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

De nombreuses formes

solides $Fe_{(s)}$ (**0**), $Fe(OH)_{2(s)}$ (**+II**), $Fe(OH)_{3(s)}$ (**+III**)

soluté Fe^{2+} (**+II**), Fe^{3+} (**+III**)

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

De nombreuses formes

solides $Fe_{(s)}$ (**0**), $Fe(OH)_{2(s)}$ (**+II**), $Fe(OH)_{3(s)}$ (**+III**)

soluté Fe^{2+} (**+II**), Fe^{3+} (**+III**)

Constantes :

E° $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77\,V$, $E^\circ(Fe^{2+}/Fe_{(s)}) = -0{,}44\,V$

K_s $pK_s(Fe(OH)_{3(s)}) = 38$; $pK_s(Fe(OH)_{2(s)}) = 15{,}1$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

De nombreuses formes

solides $Fe_{(s)}$ (**0**), $Fe(OH)_{2(s)}$ (**+II**), $Fe(OH)_{3(s)}$ (**+III**)

soluté Fe^{2+} (**+II**), Fe^{3+} (**+III**)

Constantes :

E° $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77\,V$, $E^\circ(Fe^{2+}/Fe_{(s)}) = -0{,}44\,V$

K_s $pK_s(Fe(OH)_{3(s)}) = 38$; $pK_s(Fe(OH)_{2(s)}) = 15{,}1$

différentes formes acidobasiques pour un même $n.o.$.

$n.o.$	pH croissant $\longrightarrow$	
+III	Fe^{3+}	$Fe(OH)_{3(s)}$
+II	Fe^{2+}	$Fe(OH)_{2(s)}$
0		$Fe_{(s)}$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Conventions de frontières

on doit préciser les conventions choisies sur les frontières. Le plus souvent :

Conventions de frontières

- la concentration totale en solution d'un élément sous différentes formes dissoutes est fixée, notée c

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Conventions de frontières

on doit préciser les conventions choisies sur les frontières. Le plus souvent :

Conventions de frontières

- la concentration totale en solution d'un élément sous différentes formes dissoutes est fixée, notée c
- équirépartition de l'élément étudié à la frontière entre deux espèces dissoutes

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Conventions de frontières

on doit préciser les conventions choisies sur les frontières. Le plus souvent :

Conventions de frontières

- la concentration totale en solution d'un élément sous différentes formes dissoutes est fixée, notée c
- équirépartition de l'élément étudié à la frontière entre deux espèces dissoutes
- la frontière entre une espèce solide et une espèce dissoute correspond au seuil d'apparition du solide

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Conventions de frontières

on doit préciser les conventions choisies sur les frontières. Le plus souvent :

Conventions de frontières

- la concentration totale en solution d'un élément sous différentes formes dissoutes est fixée, notée c
- équirépartition de l'élément étudié à la frontière entre deux espèces dissoutes
- la frontière entre une espèce solide et une espèce dissoute correspond au seuil d'apparition du solide
- les pressions partielles des gaz sont fixées (à P° le plus souvent)

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Frontières verticales : seuils de précipitation

pour $c = 1 \cdot 10^{-2}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Frontières verticales : seuils de précipitation

pour $c = 1 \cdot 10^{-2}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

n.o.	pH croissant $\longrightarrow$		
+III	Fe^{3+}	$pH = 2$	$Fe(OH)_{3(s)}$
+II	Fe^{2+}	$pH = 7{,}45$	$Fe(OH)_{2(s)}$
0		$Fe_{(s)}$	

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Frontières verticales : seuils de précipitation

pour $c = 1 \cdot 10^{-2}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$n.o.$	pH croissant $\longrightarrow$		
+III	Fe^{3+}	$pH = 2$	$Fe(OH)_{3(s)}$
+II	Fe^{2+}	$pH = 7{,}45$	$Fe(OH)_{2(s)}$
0		$Fe_{(s)}$	

Frontières verticales

Les frontières verticales séparent différentes formes acidobasiques d'un élément au même nombre d'oxydation.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Avant toute précipitation pH $\leqslant 2$

Fe^{2+}/Fe : $E = -0{,}5\,V$: dépend de c

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Avant toute précipitation pH $\leqslant 2$

Fe^{2+}/Fe : $E = -0{,}5\,V$: dépend de c

Fe^{3+}/Fe^{2+} : $E = E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77\,V$, indépendant de c

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Avant toute précipitation pH $\leqslant 2$

Fe^{2+}/Fe : $E = -0{,}5\,V$: dépend de c

Fe^{3+}/Fe^{2+} : $E = E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77\,V$, indépendant de c

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Avant toute précipitation pH $\leqslant 2$

Fe^{2+}/Fe : $E = -0{,}5\,V$: dépend de c

Fe^{3+}/Fe^{2+} : $E = E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77\,V$, indépendant de c

☠ dans un autre diagramme : à la frontière entre $Cr_2O_7^{2-}$ et Cr^{3+}, on devra avoir $[Cr^{3+}] = 2[Cr_2O_7^{2-}]$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Frontière **0** et **+II** pour pH $\geqslant 7{,}45$

- la $\frac{1}{2}$-équation redox donne la pente : $-0{,}06$pH

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Frontière **0** et **+II** pour pH $\geqslant 7{,}45$

- la $\frac{1}{2}$-équation redox donne la pente : $-0{,}06$pH
- les frontières $Fe^{2+}/Fe_{(s)}$ et $Fe(OH)_{2(s)}/Fe_{(s)}$ doivent s'intersecter au pH de précipitation *ie* au point où $Fe_{(s)}$, $Fe(OH)_{2(s)}$ existent et $[Fe^{2+}] = c$: E doit être continu

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Frontière **0** et **+II** pour pH $\geqslant 7{,}45$

- la $\frac{1}{2}$-équation redox donne la pente : $-0{,}06$pH
- les frontières $Fe^{2+}/Fe_{(s)}$ et $Fe(OH)_{2(s)}/Fe_{(s)}$ doivent s'intersecter au pH de précipitation *ie* au point où $Fe_{(s)}$, $Fe(OH)_{2(s)}$ existent et $[Fe^{2+}] = c$: E doit être continu
- on peut ainsi placer la droite

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Frontières **+II** et **+III** pour pH $\geqslant 2{,}0$

- les $\frac{1}{2}$-équation redox donnent la pente : $-0{,}18$pH et $-0{,}06$pH

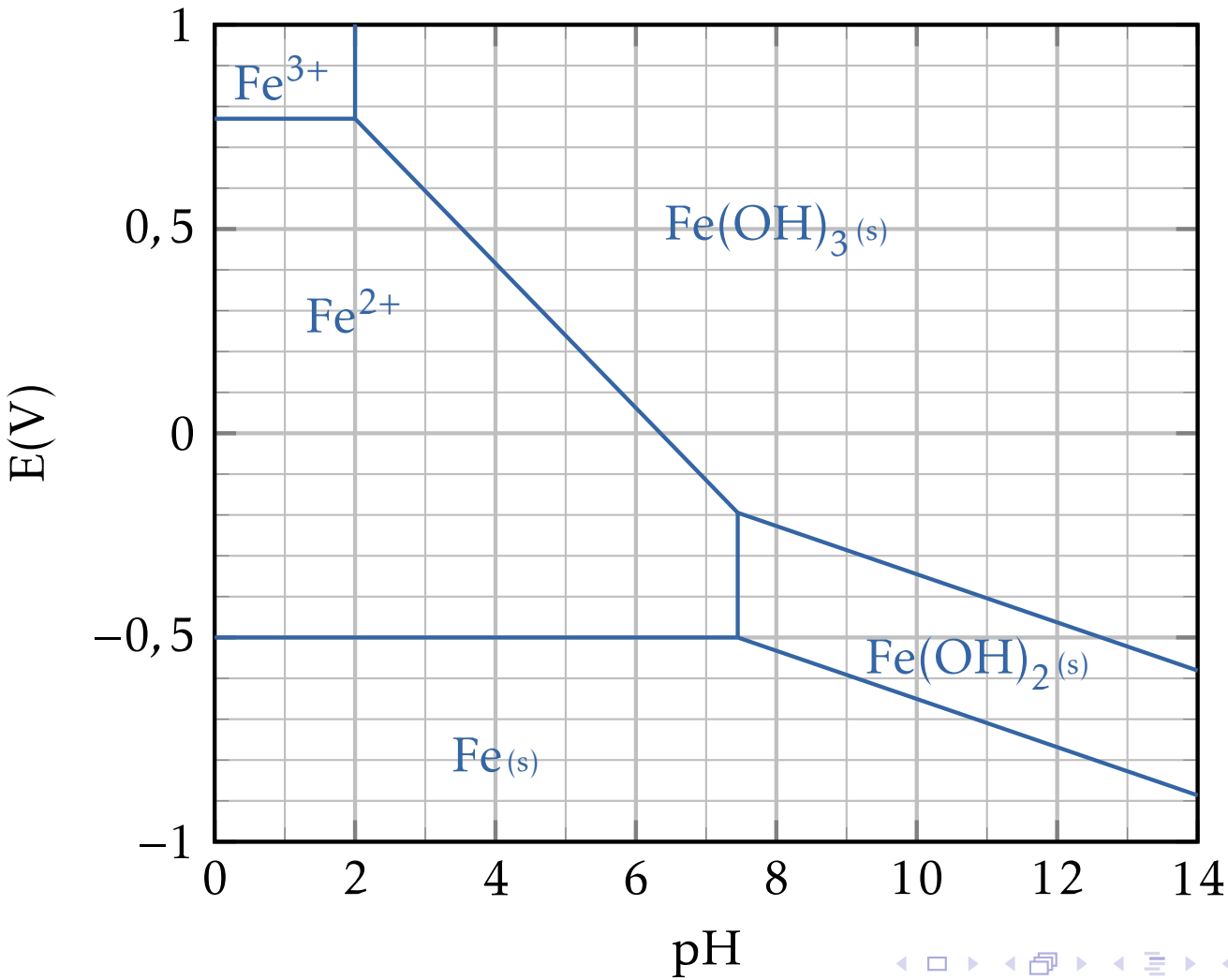
sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Frontières **+II** et **+III** pour pH $\geqslant 2{,}0$

- les $\frac{1}{2}$-équation redox donnent la pente : $-0{,}18$pH et $-0{,}06$pH
- les continuités de E permettent de placer les droites

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Diagramme complet



sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

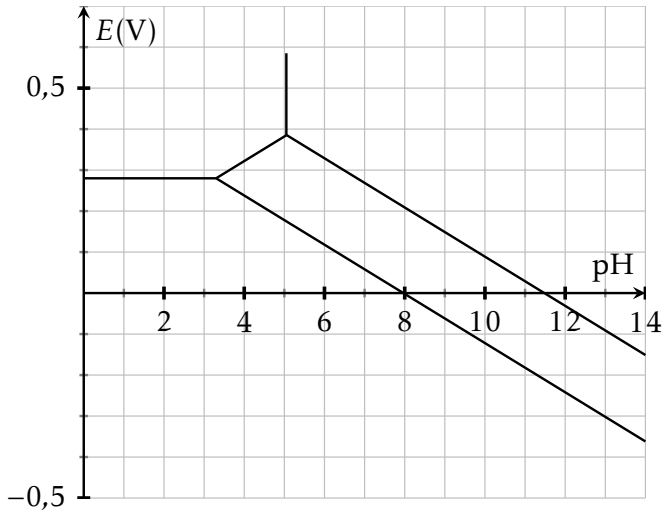
6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix
6.1 Principe général
6.2 Exemple de Fe
6.3 Identification des domaines : exemple de Cu
6.4 Utilisation

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Identification des domaines

On donne les valeurs de constantes suivantes :

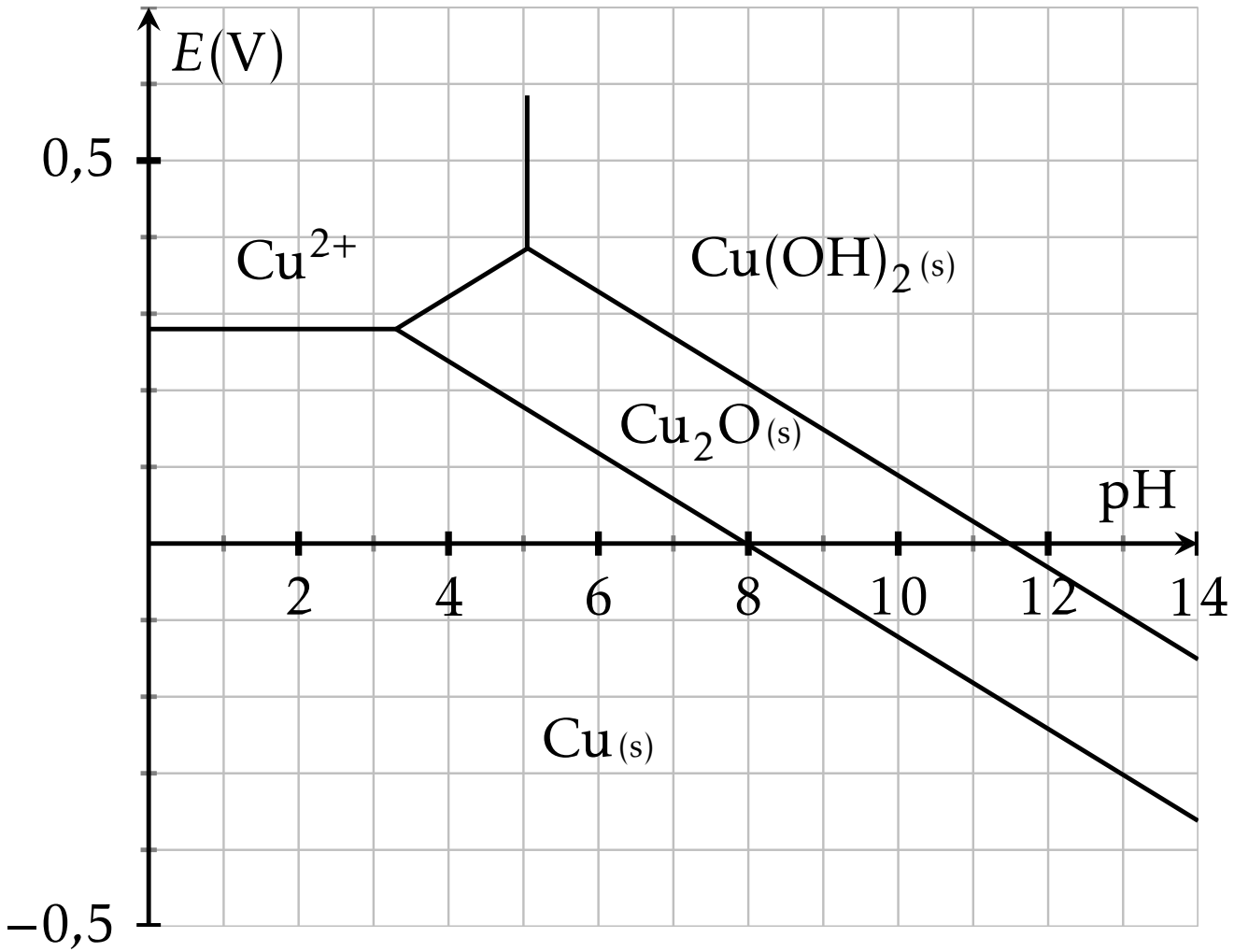
- $E°$: $E°(Cu^{2+}/Cu^{+}) = 0{,}17\,V$, $E°(Cu^{+}/Cu_{(s)}) = 0{,}51\,V$
- K_S : $pK_S(Cu(OH)_{2(s)}) = 19{,}7$; $pK_S(Cu_2O_{(s)}) = 29{,}4$



La concentration totale en élément Cu dissous est $c = 1{,}0 \cdot 10^{-2}\,mol \cdot L^{-1}$.

1. Déterminer les $n.o.$ de l'élément cuivre dans les espèces $Cu_{(s)}$, Cu^{+}, Cu^{2+}, Cu_2O, $Cu(OH)_{2(s)}$.
2. Étudier, à $pH = 0$, les domaines de prédominance/existence de $Cu_{(s)}$, (Cu^{+}) et Cu^{2+}. Pourra-t-on observer Cu^{+} en solution ?
3. En déduire l'espèce correspondant à chaque domaine. Préciser lesquels sont des domaines de prédominance, et lesquels sont d'existence ?
4. Retrouver la valeur de chacune des pentes en considérant les $\frac{1}{2}$-équations redox.
5. Retrouver la valeur du pH à la frontière entre Cu^{2+} et $Cu(OH)_{2(s)}$.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/fr/



sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Cu(**I**) est négligeable pour pH $\leqslant 3{,}5$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Cu(I) est négligeable pour pH $\leqslant 3{,}5$

Définition (Dismutation et médiamutation)

On nomme dismutation la réaction au cours de laquelle une espèce chimique réagit avec elle-même en manifestant à la fois des caractères oxydant et réducteur.
La réaction inverse est dite médiamutation.

- B appartient aux couples redox A/B et B/C

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Cu(I) est négligeable pour pH $\leqslant 3{,}5$

Définition (Dismutation et médiamutation)

On nomme dismutation la réaction au cours de laquelle une espèce chimique réagit avec elle-même en manifestant à la fois des caractères oxydant et réducteur.
La réaction inverse est dite médiamutation.

- B appartient aux couples redox A/B et B/C
- 2 B=A + C est une dismutation, A + C=2 B est une médiamutation

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Cu(I) est négligeable pour pH $\leqslant 3{,}5$

Définition (Dismutation et médiamutation)

On nomme dismutation la réaction au cours de laquelle une espèce chimique réagit avec elle-même en manifestant à la fois des caractères oxydant et réducteur.
La réaction inverse est dite médiamutation.

- B appartient aux couples redox A/B et B/C
- 2 B=A + C est une dismutation, A + C=2 B est une médiamutation
- les potentiels standard permettent de prévoir la dismutation en milieu acide de Cu^+

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Cu(I) est négligeable pour pH $\leqslant 3{,}5$

Définition (Dismutation et médiamutation)

On nomme dismutation la réaction au cours de laquelle une espèce chimique réagit avec elle-même en manifestant à la fois des caractères oxydant et réducteur.
La réaction inverse est dite médiamutation.

- B appartient aux couples redox A/B et B/C
- 2 B=A + C est une dismutation, A + C=2 B est une médiamutation
- les potentiels standard permettent de prévoir la dismutation en milieu acide de Cu^+
- la réaction $2\,Cu^+ + 2\,OH^- \rightleftharpoons Cu_2O_{(s)} + H_2O$ stabilise Cu^+ en milieu basique

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix
6.1 Principe général
6.2 Exemple de Fe
6.3 Identification des domaines : exemple de Cu
6.4 Utilisation

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Prévision de réactions

- en superposant les diagrammes, on peut comparer les domaines de prédominance et prévoir si des réactions seront quantitatives (on peut calculer la constante de réaction)

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Prévision de réactions

- en superposant les diagrammes, on peut comparer les domaines de prédominance et prévoir si des réactions seront quantitatives (on peut calculer la constante de réaction)
- si les pentes de frontières entre deux couples sont différentes, il pourra exister un pH au dela duquel une réaction devient quantitative :

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

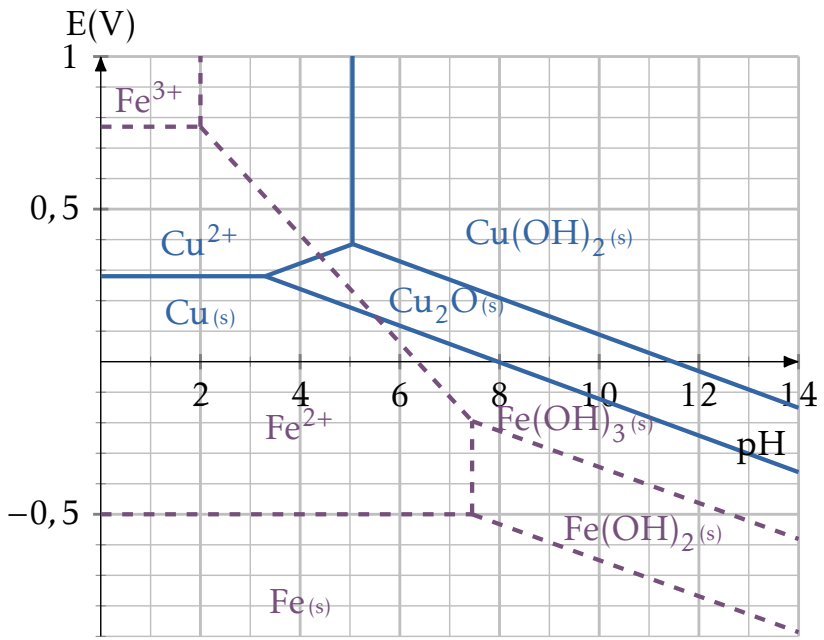
Prévision de réactions

- en superposant les diagrammes, on peut comparer les domaines de prédominance et prévoir si des réactions seront quantitatives (on peut calculer la constante de réaction)
- si les pentes de frontières entre deux couples sont différentes, il pourra exister un pH au dela duquel une réaction devient quantitative :

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Prévision de réactions

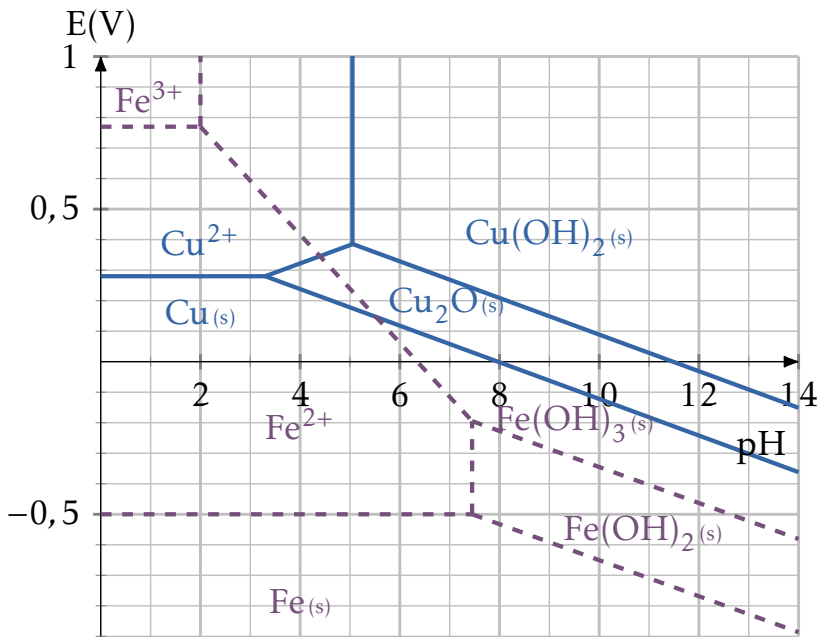
- en superposant les diagrammes, on peut comparer les domaines de prédominance et prévoir si des réactions seront quantitatives (on peut calculer la constante de réaction)
- si les pentes de frontières entre deux couples sont différentes, il pourra exister un pH au dela duquel une réaction devient quantitative :



sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Prévision de réactions

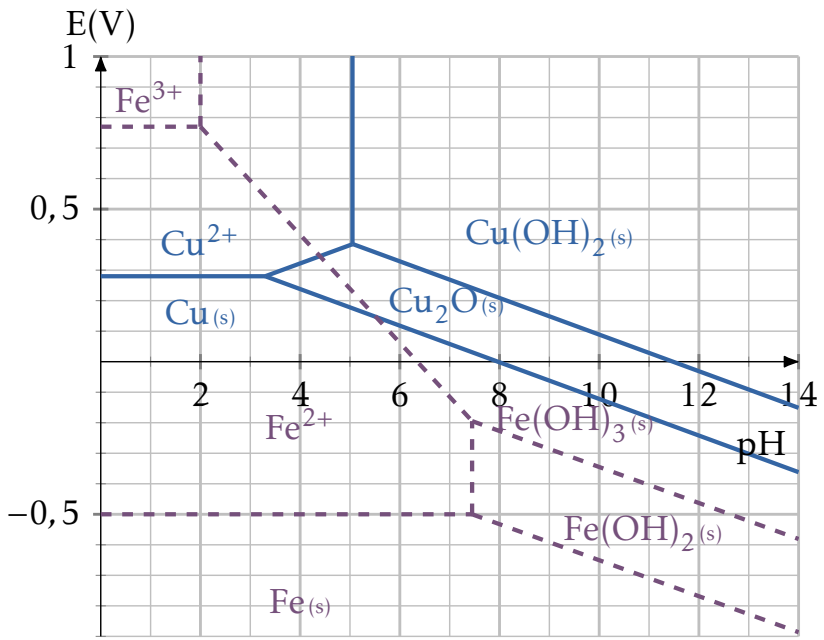
- en superposant les diagrammes, on peut comparer les domaines de prédominance et prévoir si des réactions seront quantitatives (on peut calculer la constante de réaction)
- si les pentes de frontières entre deux couples sont différentes, il pourra exister un pH au dela duquel une réaction devient quantitative :



sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Prévision de réactions

- en superposant les diagrammes, on peut comparer les domaines de prédominance et prévoir si des réactions seront quantitatives (on peut calculer la constante de réaction)
- si les pentes de frontières entre deux couples sont différentes, il pourra exister un pH au dela duquel une réaction devient quantitative :



- Fe^{3+} oxyde $Cu_{(s)}$ en milieu acide (gravure eau-forte, circuits imprimés) :

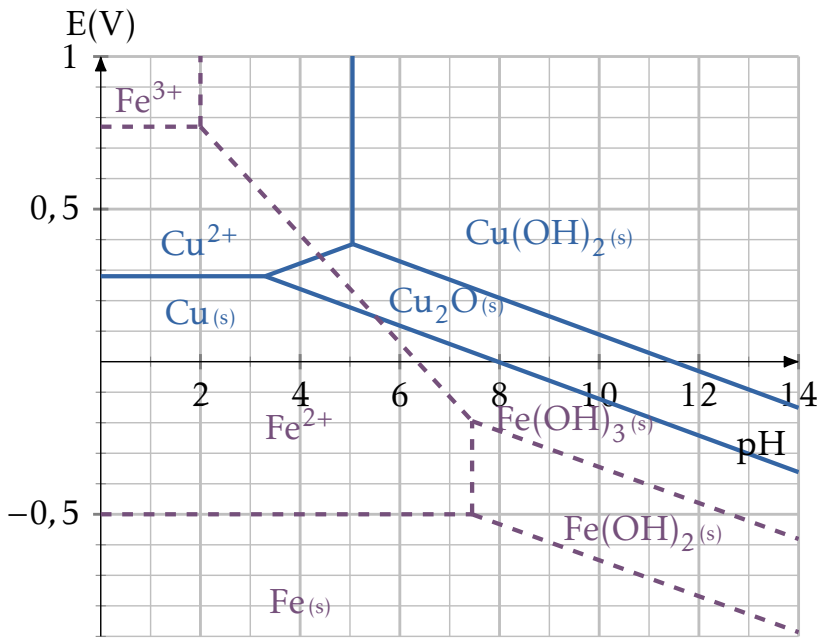
$$2\,Fe^{3+} + Cu \rightleftharpoons 2\,Fe^{2+} + Cu^{2+}$$

$$K = 10^{2(E^\circ(Fe^{3+}/Fe) - E^\circ(Cu^{2+}/Cu))/0{,}06} = 2 \cdot 10^{14}$$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Prévision de réactions

- en superposant les diagrammes, on peut comparer les domaines de prédominance et prévoir si des réactions seront quantitatives (on peut calculer la constante de réaction)
- si les pentes de frontières entre deux couples sont différentes, il pourra exister un pH au dela duquel une réaction devient quantitative :



- Fe^{3+} oxyde $Cu_{(s)}$ en milieu acide (gravure eau-forte, circuits imprimés) :

$$2\,Fe^{3+} + Cu \rightleftharpoons 2\,Fe^{2+} + Cu^{2+}$$

$$K = 10^{2(E^\circ(Fe^{3+}/Fe) - E^\circ(Cu^{2+}/Cu))/0{,}06} = 2 \cdot 10^{14}$$

- $Fe(OH)_{3(s)}$ et $Cu_{(s)}$ peuvent coexister en milieu très basique

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Stabilité dans l'eau

- H_2O est un oxydant et un réducteur

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Stabilité dans l'eau

- H_2O est un oxydant et un réducteur
- $E(\mathrm{Ox}/\mathrm{Red})(O_{2(g)}/H_2O) = 1{,}23 - 0{,}06\mathrm{pH}$ pour $P(O_2) = P°$

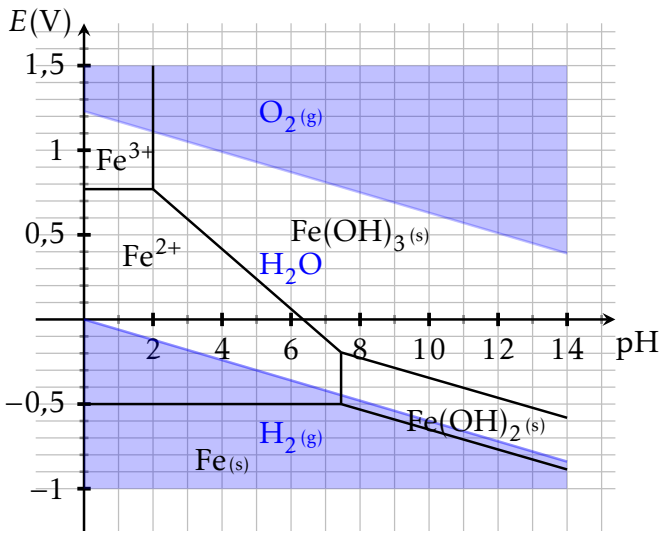
sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Stabilité dans l'eau

- H_2O est un oxydant et un réducteur
- $E(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})(O_{2(g)}/H_2O) = 1{,}23 - 0{,}06\mathrm{pH}$ pour $P(O_2) = P°$
- $E(\mathscr{O}\mathrm{x}/\mathscr{R}\mathrm{ed})(H{\equiv}/H_{2(g)}) = -0{,}06\mathrm{pH}$ pour $P(H_2) = P°$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Exemple du Fer



- le domaine de stabilité dans l'eau est l'intersection du diagramme de Pourbaix avec le domaine de H_2O
- $Fe_{(s)}$ n'a pas de domaine commun avec H_2O : il est oxydé pour former Fe^{2+} ou $Fe(OH)_{2(s)}$ selon le pH ; phénomène de *corrosion*
- en milieu acide :

$$Fe_{(s)} + 2\,H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_{2(g)}$$

☠ il faudrait prendre en compte d'autres oxydes de Fe comme $Fe_2O_{3(s)}$, principal composant de la rouille

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Indispensable

- les organes d'une pile

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Indispensable

- les organes d'une pile
- l'équilibrage à l'aide des $n.o.$.

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Indispensable

- les organes d'une pile
- l'équilibrage à l'aide des $n.o.$
- la formule de Nernst

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Indispensable

- les organes d'une pile
- l'équilibrage à l'aide des $n.o.$
- la formule de Nernst
- les applications : constante de réaction, dosages

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/

Indispensable

- les organes d'une pile
- l'équilibrage à l'aide des $n.o.$
- la formule de Nernst
- les applications : constante de réaction, dosages
- diagrammes $E - \text{pH}$

sous licence http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/