

Oxydoréduction

Julien Cubizolles

Lycée Louis le Grand

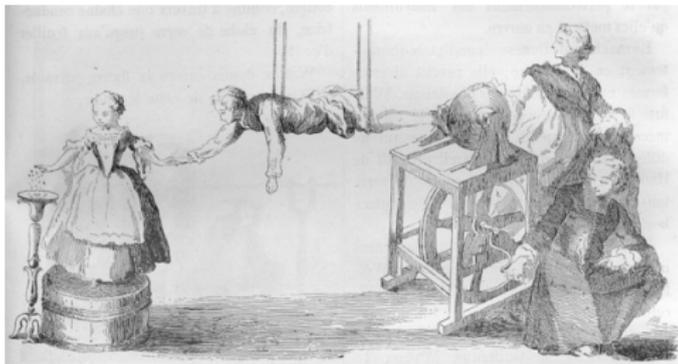
Lundi 23 mars 2020

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.

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).

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).

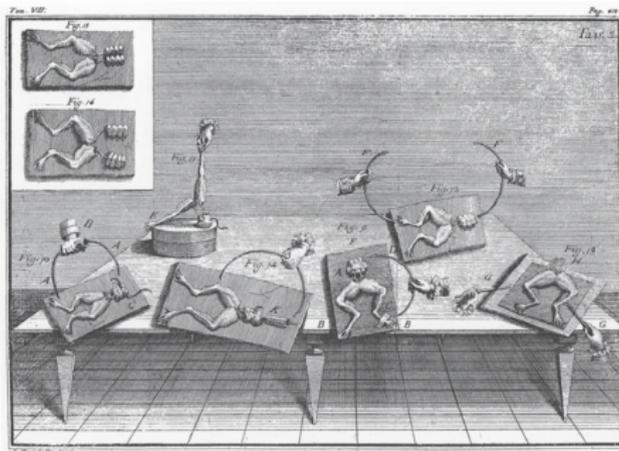


En 1776 Galvani¹ fait le lien entre cette électricité statique et une électricité produite chimiquement en provoquant des contractions d'une patte de grenouille mise en contact avec deux métaux différents.

¹L. Galvani (1737–1798), physicien et médecin italien.

²A.G. Volta (1745–1827), physicien italien.

En 1776 Galvani¹ 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.



En 1776 Galvani¹ 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, Volta² crée en 1800 la première pile électrochimique en empilant des disques de cuivre et de zinc et de feutre imbibé d'eau salée.



¹L. Galvani (1737–1798), physicien et médecin italien.

²A.G. Volta (1745–1827), physicien italien.

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

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**.

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.

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

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

Oxydation de Fe par Cu^{2+}

On observe :

- ▶ apparition de $\text{Cu}_{(s)}$



Oxydation de Fe par Cu^{2+}

On observe :

- ▶ apparition de $\text{Cu}_{(s)}$
- ▶ décoloration de Cu^{2+}



Oxydation de Fe par Cu^{2+}

On observe :

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



Oxydation de Fe par Cu^{2+}

On observe :

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



Oxydation de Fe par Cu^{2+}

On observe :

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



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

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) :



forment un **couple oxydant/réducteur**, noté (Ox/Red).

Définition (Couple rédox)

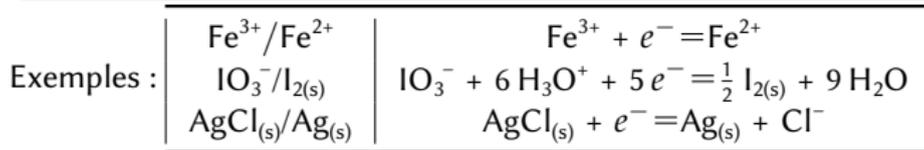
On définit :

- ▶ un **Oxydant** comme une espèce atomique, moléculaire ou ionique capable de **capturer** 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) :



forment un **couple oxydant/réducteur**, noté ($\mathcal{Ox}/\mathcal{Red}$).



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

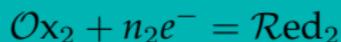
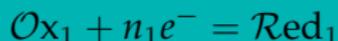
5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

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 :

Définition (Réaction rédox)

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



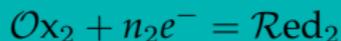
peuvent réagir, en échangeant $n_1 n_2$ électrons, selon la **réaction d'oxydoréduction**



Au cours de cette réaction : Ox_1 est **réduit** et Red_2 **oxydé**.

Définition (Réaction rédox)

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



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



Au cours de cette réaction : Ox_1 est **réduit** et Red_2 **oxydé**.

Exemple :



Définition (Réaction rédox)

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



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



Au cours de cette réaction : OX_1 est **réduit** et Red_2 **oxydé**.

Les électrons doivent toujours disparaître du bilan

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

Définition

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

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 :



Exemples

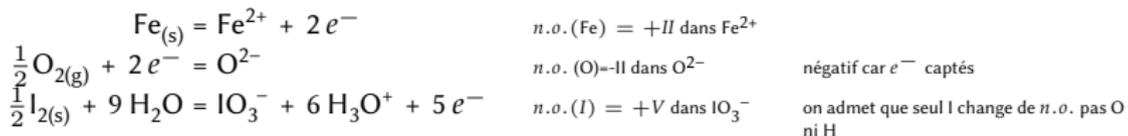
Rappel : un corps pur est dit simple s'il est constitué de molécules formées d'un seul élément : $I_{2(s)}$, $Fe_{(s)}$, $O_{2(g)}$.

Exemples :

Exemples

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

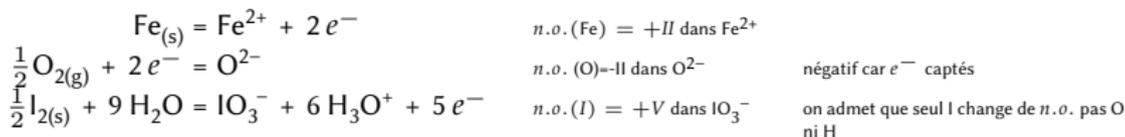
Exemples :



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 :



Règle d'or

Oxydation \leftrightarrow augmentation de $n.o.$ \leftrightarrow perte d' e^{-}
Réduction \leftrightarrow diminution de $n.o.$ \leftrightarrow gain d' e^{-}

Règles pratiques

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

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)

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

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
- ▶ on vérifie les $n.o.$ de O et H dans H_2O , OH^- et H_3O^+

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
- ▶ 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

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
- ▶ 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

On peut en fait 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.

On peut en fait 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

On peut en fait 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 \rightarrow il cédera fictivement toujours un électron, *ie n.o.* = $+I$
- ▶ $\chi(O) = 3, 4$ est élevé et il est divalent \rightarrow il gagnera fictivement toujours deux électrons *ie n.o.* = $-II$

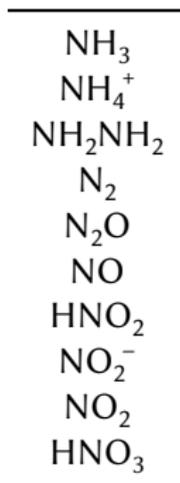
Exercice : détermination des *n.o.* de N

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



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

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



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

Correction

NH ₃ et NH ₄ ⁺	3 + x = 0	x = -III	même <i>n.o.</i>
NH ₂ NH ₂	4 + 2x = 0	x = -II	
N ₂	x = 0	x = 0	
N ₂ O	-2 + 2x = 0	x = +I	
NO	x - 2 = 0	x = +II	
HNO ₂ et NO ₂ ⁻	x + 1 - 4 = 0	x = +III	même <i>n.o.</i>
NO ₂	x - 4 = 0	x = +IV	
HNO ₃ et NO ₃ ⁻	x + 1 - 6 = 0	x = +V	

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

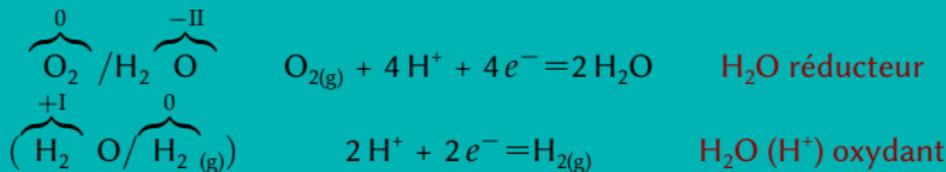
6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

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

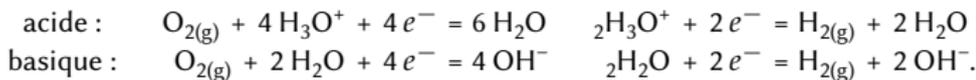
- ▶ oxyder O pour l'amener à 0 dans $\text{O}_{2(\text{g})}$
- ▶ réduire le H pour l'amener à 0 dans $\text{H}_{2(\text{g})}$

Définition (couples rédox de l'eau)

On nomme **couples rédox de l'eau** les couples :



On n'utilisera pas H⁺ dans les équations rédox complètes : en milieu acide, H⁺ + H₂O → H₃O⁺, en milieu basique H⁺ + OH⁻ → H₂O :



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

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

$\frac{1}{2}$ 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 H₂O,
- ▶ et en équilibrant enfin les H en utilisant des H⁺, H₃O⁺ ou OH⁻.

$\frac{1}{2}$ 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 H₂O,
- ▶ et en équilibrant enfin les H en utilisant des H⁺, H₃O⁺ ou OH⁻.

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

- ▶ on équilibre les O avec H₂O,
- ▶ on équilibre les H avec H₃O⁺ ou OH⁻,
- ▶ on équilibre les charges avec des électrons

Réactions rédox complètes

Équilibrage d'une réaction complète

On équilibre la réaction rédox entre deux couples $\mathcal{O}x_1$ et $\mathcal{R}ed_2$

- ▶ ajustant d'abord les coefficients stœchiométriques de $\mathcal{O}x_1$ et $\mathcal{R}ed_2$ pour que tous les électrons cédés par $\mathcal{R}ed_2$ soient captés par $\mathcal{O}x_1$
- ▶ puis en équilibrant les O en utilisant des H_2O ,
- ▶ et en équilibrant enfin les H en utilisant des H^+ , H_3O^+ ou OH^- .

Exemples

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

Exemples

- ▶ $\frac{1}{2}$ réaction du couple IO_3^-/I_2 en milieu acide
- ▶ réaction entre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$) et I^- (couple I_2/I^-) en milieu basique

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

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

Construction de la pile Daniell³

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

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

Construction de la pile Daniell³

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

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

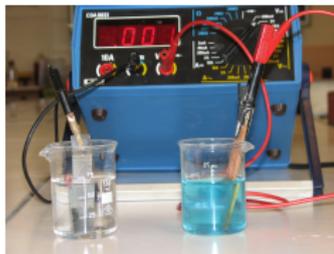
Construction de la pile Daniell³

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

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

Construction de la pile Daniell³

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

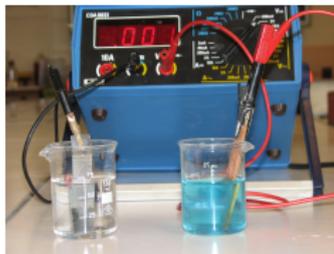


on sépare physiquement Cu^{2+} et Zn et on les relie par un fil pour le passage des électrons

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

Construction de la pile Daniell³

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

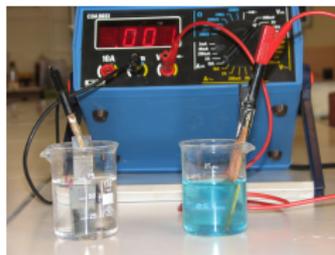


on sépare physiquement Cu^{2+} et Zn et on les relie par un fil pour le passage des électrons

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

Construction de la pile Daniell³

- ▶ en phase aqueuse, on observerait $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$: 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

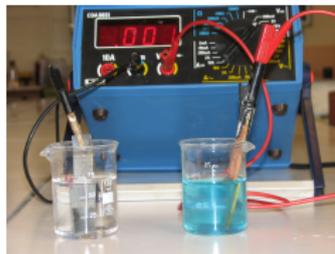


le passage des électrons romprait la neutralité : on rajoute un **pont salin** qui la rétablit en libérant des ions

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

Construction de la pile Daniell³

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

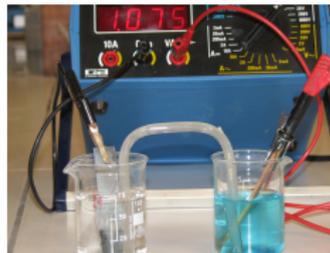


on sépare physiquement Cu^{2+} et Zn et on les relie par un fil pour le passage des électrons



On établit un courant :

- ▶ électronique entre les deux métaux et le fil

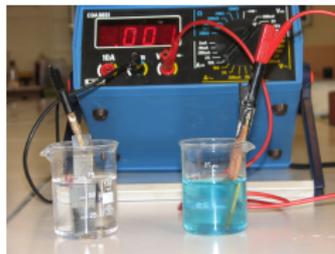


le passage des électrons romprait la neutralité : on rajoute un **pont salin** qui la rétablit en libérant des ions

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

Construction de la pile Daniell³

- ▶ en phase aqueuse, on observerait $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$: 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



On établit un courant :

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



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

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

Réactions

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

Générateur électrique

▶ pôle + sur Cu

Générateur électrique

- ▶ pôle + sur Cu
- ▶ pôle – sur Zn

Générateur électrique

- ▶ pôle + sur Cu
- ▶ pôle – sur Zn
- ▶ $f_{em} \simeq 1,1 \text{ V}$

Générateur électrique

- ▶ pôle + sur Cu
- ▶ pôle – sur Zn
- ▶ $f_{em} \simeq 1,1 \text{ V}$
- ▶ faible puissance avec ce dispositif

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

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 (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.

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

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.

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



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



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



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



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



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

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

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

Définition (constante de Faraday)

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

$$\mathcal{F} = 96485,3383(83) \text{ C.mol}^{-1} \simeq 96,5 \cdot 10^3 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$\text{soit : } Q = \int_0^{\Delta t} i(t) dt = n\mathcal{F}$$

^aM. Faraday (1791–1867), physicien et chimiste britannique

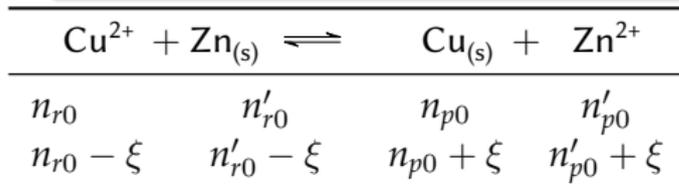
Définition (constante de Faraday)

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

$$\mathcal{F} = 96485,3383(83) \text{ C.mol}^{-1} \simeq 96,5 \cdot 10^3 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$\text{soit : } Q = \int_0^{\Delta t} i(t) dt = n\mathcal{F}$$

^aM. Faraday (1791–1867), physicien et chimiste britannique



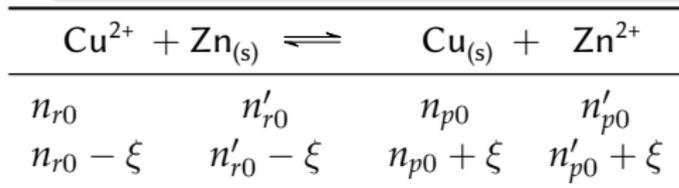
Définition (constante de Faraday)

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

$$\mathcal{F} = 96485,3383(83) \text{ C.mol}^{-1} \simeq 96,5 \cdot 10^3 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$\text{soit : } Q = \int_0^{\Delta t} i(t) dt = n\mathcal{F}$$

^aM. Faraday (1791–1867), physicien et chimiste britannique



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

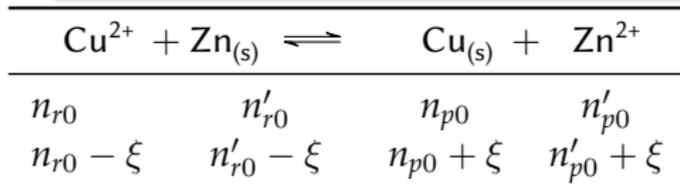
Définition (constante de Faraday)

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

$$\mathcal{F} = 96485,3383(83) \text{ C.mol}^{-1} \simeq 96,5 \cdot 10^3 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$\text{soit : } Q = \int_0^{\Delta t} i(t) dt = n\mathcal{F}$$

^aM. Faraday (1791–1867), physicien et chimiste britannique



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

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

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

Lien avec la force électromotrice

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

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

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

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 : $V_{C,sol} = V_{A,sol}$

Lien avec la force électromotrice

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

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 Ox/Red dans une solution électrolytique est la différence de potentiel électrique entre l'électrode métallique et la solution électrolytique.

Lien avec la force électromotrice

Définition (Potentiel d'électrode)

Le **potentiel d'électrode** ou **potentiel d'oxydoréduction** d'une demi-pile du couple Ox/Red 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...

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

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 ($\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$) dans les conditions où leur activité vaut 1 :

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

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 ($\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$) dans les conditions où leur activité vaut 1 :

- ▶ $\text{H}_{2(\text{g})}$ sous 1 bar, se comportant comme un GP,
 - ▶ H_3O^+ à $\text{pH} = 0$, 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.)

Électrode standard à hydrogène E.S.H.

Définition (potentiel redox : définition expérimentale)

Le **potentiel d'oxydoréduction**, noté $E(\mathcal{O}_X/\text{Red})$ 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**.

Électrode standard à hydrogène E.S.H.

Définition (potentiel redox : définition expérimentale)

Le **potentiel d'oxydoréduction**, noté $E(\mathcal{O}_X/\mathcal{R}_{ed})$ 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

Électrodes de référence

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

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°C ,

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

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 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,

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

- ▶ 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

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

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

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

Définition (Potentiel standard redox)

Le potentiel **standard** d'oxydoréduction $E^\circ(\mathcal{O}_x/\mathcal{R}_{ed})$ d'un couple redox 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 :

$$E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \quad \forall T \quad (1)$$

Définition (Potentiel standard redox)

Le potentiel **standard** d'oxydoréduction $E^\circ(\mathcal{O}_X/\mathcal{R}_{ed})$ 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 :

$$E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \forall T \quad (1)$$

- ▶ états standards : solide, liquide seuls dans leur phase, gaz parfait à 1 bar, soluté de concentration $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ considéré ∞ ment dilué
- ▶ $E^\circ(\mathcal{O}_X/\mathcal{R}_{ed})$ typiquement de l'ordre de quelques dixièmes de V
- ▶ À 25°C , $E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$

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

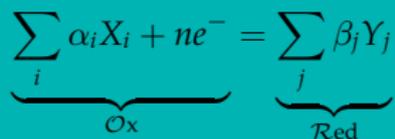
5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

Loi de Nernst

Formule de Nernst

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



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

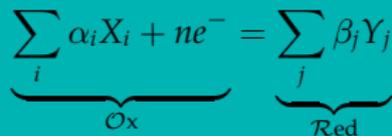
$$E(\mathcal{O}_x/\mathcal{R}ed) = E^\circ(\mathcal{O}_x/\mathcal{R}ed) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{\prod_{\mathcal{O}_x} a(X_i)^{\alpha_i}}{\prod_{\mathcal{R}ed} a(Y_j)^{\beta_j}},$$

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

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

Loi de Nernst

Formule de Nernst



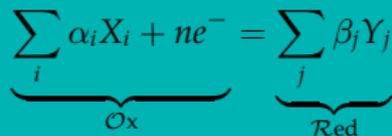
À 25 °C, on a numériquement :

$$E(\mathcal{O}_x/\mathcal{R}_{ed}) \simeq E^\circ(\mathcal{O}_x/\mathcal{R}_{ed}) + \frac{6,0 \cdot 10^{-2}}{n} \log \frac{\prod_{\mathcal{O}_x} a(X_i)^{\alpha_i}}{\prod_{\mathcal{R}_{ed}} a(Y_j)^{\beta_j}}$$

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

Loi de Nernst

Formule de Nernst



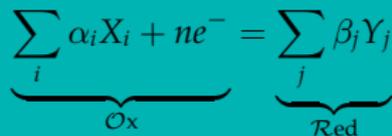
À 25 °C, on a numériquement :

$$E(\mathcal{O}_x/\mathcal{R}_{ed}) \simeq E^\circ(\mathcal{O}_x/\mathcal{R}_{ed}) + \frac{6,0 \cdot 10^{-2}}{n} \log \frac{\prod_{\mathcal{O}_x} a(X_i)^{\alpha_i}}{\prod_{\mathcal{R}_{ed}} a(Y_j)^{\beta_j}}$$

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

Loi de Nernst

Formule de Nernst



À 25 °C, on a numériquement :

$$E(\mathcal{O}_x/\mathcal{R}_{ed}) \simeq E^\circ(\mathcal{O}_x/\mathcal{R}_{ed}) + \frac{6,0 \cdot 10^{-2}}{n} \log \frac{\prod_{\mathcal{O}_x} a(X_i)^{\alpha_i}}{\prod_{\mathcal{R}_{ed}} a(Y_j)^{\beta_j}}$$

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

Loi de Nernst

Formule de Nernst

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

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

Loi de Nernst

Formule de Nernst

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

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

Loi de Nernst

Formule de Nernst

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

- ▶ 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)

Loi de Nernst

Formule de Nernst

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

- ▶ 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)

Loi de Nernst

Formule de Nernst

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

- ▶ 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)

1. Réaction d'oxydoréduction

2. Piles électrochimiques

3. Formule de Nernst

3.1 Potentiel standard d'oxydoréduction

3.2 Variation avec les activités

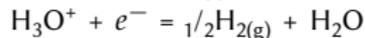
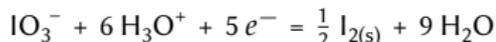
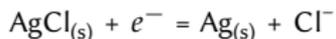
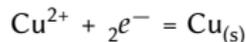
3.3 Exemples

3.4 Électrodes

4. Constantes de réaction et évolution

5. Applications

6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix



$$E = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^{\circ}}$$

$$E = E^{\circ}(\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}) - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Cl}^{-}]}{c^{\circ}}$$

$$E = E^{\circ}(\text{IO}_3^{-}/\text{I}_{2(s)}) + \frac{RT}{5\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{IO}_3^{-}]h^6}{c^{\circ}}$$

$$E = E^{\circ}(\text{IO}_3^{-}/\text{I}_{2(s)}) + \frac{RT}{5\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{IO}_3^{-}]h^6}{c^{\circ}}$$

$$E = 0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{h}{\sqrt{P(\text{H}_2(g))/P^{\circ}}}$$

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

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

- 1^{re} 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
- 2^e espèce un métal M plongeant dans une solution contenant un composé ionique peu soluble contenant un ion de M : exemple $\text{AgCl}_{(s)}|\text{Ag}_{(s)}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}|\text{Hg}_{(l)}$ (électrode au calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$ 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.

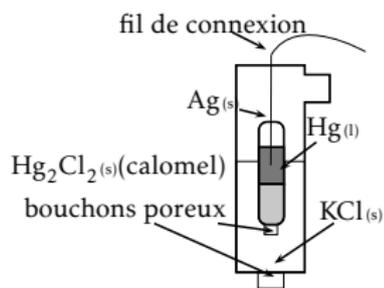
- 1^{re} espèce : Un métal M plongeant dans une solution contenant le cation M^{p+} (zinc dans la pile Daniell), ou un métal inerte (platine platiné) dans une solution contenant une espèce d'un couple, l'autre barbotant sous forme gazeuse (E.S.H.) : une des espèces a une activité fixée
- 2^e espèce un métal M plongeant dans une solution contenant un composé ionique peu soluble contenant un ion de M : exemple $\text{AgCl}_{(s)}|\text{Ag}_{(s)}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}|\text{Hg}_{(l)}$ (électrode au calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$ 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.
- 3^e espèce Métal inerte (platine platiné) plongeant dans une solution contenant Ox et Red en solution : exemple ($\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$)

- 1^{re} 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
- 2^e espèce un métal M plongeant dans une solution contenant un composé ionique peu soluble contenant un ion de M : exemple $\text{AgCl}_{(s)}|\text{Ag}_{(s)}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}|\text{Hg}_{(l)}$ (électrode au calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$ 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.
- 3^e espèce Métal inerte (platine platiné) plongeant dans une solution contenant Ox et Red en solution : exemple ($\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$)

Exercice : potentiel de l'ECS

Le couple mis en jeu est ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$), de $\frac{1}{2}$
 équation rédox : $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} + e^- = \text{Hg}_{(l)} + \text{Cl}^-$.

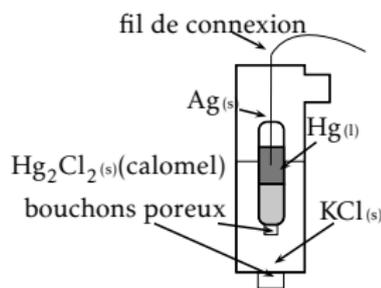
- 1 Donner l'expression du potentiel de Nernst E en fonction de $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)})$ et de $[\text{Cl}^-]$.
- 2 La solution de KCl est saturée. En déduire l'expression de E en fonction de la solubilité s de $\text{KCl}_{(s)}$. Calculer E pour $s = 4,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)}) = 0,271 \text{ V}$.
- 3 Justifier qualitativement que ce potentiel ne variera pas même si l'électrode a débité un peu de courant



Exercice : potentiel de l'ECS

Le couple mis en jeu est ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$), de $\frac{1}{2}$
 équation rédox : $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} + e^- = \text{Hg}_{(l)} + \text{Cl}^-$.

- 1 Donner l'expression du potentiel de Nernst E en fonction de $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)})$ et de $[\text{Cl}^-]$.
- 2 La solution de KCl est saturée. En déduire l'expression de E en fonction de la solubilité s de $\text{KCl}_{(s)}$. Calculer E pour $s = 4,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)}) = 0,271 \text{ V}$.
- 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 $[\text{Cl}^-]/c^\circ$ à ces concentrations élevées.

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

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

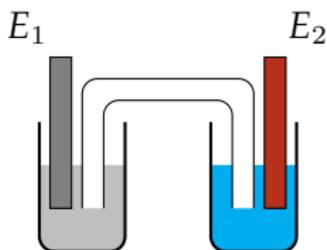
5. Applications

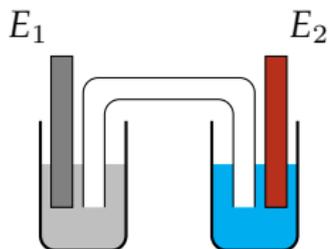
6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix

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

Si $E_2 > E_1$:

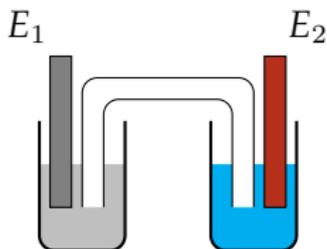
- ▶ E_2 est le pôle + de la pile : réduction en 2 et oxydation en 1 si on relie les électrodes :





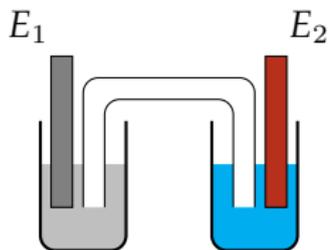
Si $E_2 > E_1$:

- ▶ 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)



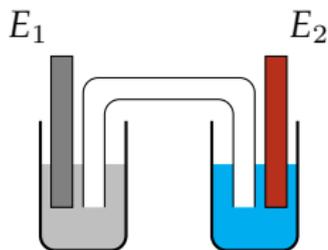
Si $E_2 > E_1$:

- ▶ 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 :
 $a([\text{Ox}_2])/a([\text{Red}_2])$ diminue et
 $a([\text{Ox}_1])/a([\text{Red}_1])$ augmente



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 :
 $a([\text{Ox}_2])/a([\text{Red}_2])$ diminue et
 $a([\text{Ox}_1])/a([\text{Red}_1])$ 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



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 :
 $a([\text{Ox}_2])/a([\text{Red}_2])$ diminue et
 $a([\text{Ox}_1])/a([\text{Red}_1])$ 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

On considère une pile formée par les deux $\frac{1}{2}$ piles $\mathcal{O}x_1/\mathcal{R}ed_1$ de potentiel rédox E_1 et $\mathcal{O}x_2/\mathcal{R}ed_2$ de potentiel rédox E_2 , susceptibles de réagir selon la réaction :



- ▶ 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.**

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

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

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 $\mathcal{O}_{X_1}/\mathcal{R}_{ed_1}$ et $\mathcal{O}_{X_2}/\mathcal{R}_{ed_2}$, 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.

Oxydant	E° (V)	Réducteur	
$F_2(g)$	+2,87	F^{-}	
$S_2O_8^{2-}$	+2,10	SO_4^{2-}	
MnO_4^{-}	+1,69	MnO_2	
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	⊗x Leclanché
$I_2(aq)$	+0,62	I^{-}	
$CO(g)$	+0,52	$C_{(s)}$	
Cu^{2+}	+0,34	$Cu_{(s)}$	⊗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, ∇T, ⊗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	$Pb_{(s)}$	
Sn^{2+}	-0,14	$Sn_{(s)}$	
Ni^{2+}	-0,23	$Ni_{(s)}$	
Cd^{2+}	-0,40	$Cd_{(s)}$	
Fe^{2+}	-0,44	$Fe_{(s)}$	
Zn^{2+}	-0,76	$Zn_{(s)}$	∇red Volta, Daniell, Leclanché
Al^{3+}	-1,66	$Al_{(s)}$	
Mg^{2+}		$Mg_{(s)}$	

Peut-on observer les réactions suivantes :

- ▶ $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$?
- ▶ $\text{Au} + \text{H}_2\text{O}$?
- ▶ $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$?

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

Constante d'équilibre

La constante d'équilibre de la réaction d'oxydation de $\mathcal{R}ed_1$ (du couple $(\mathcal{O}x_1/\mathcal{R}ed_1)$ de potentiel standard $E^\circ(\mathcal{O}x/\mathcal{R}ed)_1$) par $\mathcal{O}x_2$ (du couple $(\mathcal{O}x_2/\mathcal{R}ed_2)$ de potentiel standard $E^\circ(\mathcal{O}x/\mathcal{R}ed)_2$) est :

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

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

Constante d'équilibre

La constante d'équilibre de la réaction d'oxydation de $\mathcal{R}ed_1$ (du couple $(\mathcal{O}x_1/\mathcal{R}ed_1)$ de potentiel standard $E^\circ(\mathcal{O}x/\mathcal{R}ed)_1$) par $\mathcal{O}x_2$ (du couple $(\mathcal{O}x_2/\mathcal{R}ed_2)$ de potentiel standard $E^\circ(\mathcal{O}x/\mathcal{R}ed)_2$) est :

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

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



à savoir refaire

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

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

$$\mathcal{Ox} + ne^- = \mathcal{Red} \quad K_{\frac{1}{2}} = e^{\frac{nFE^\circ}{RT}} \underset{25^\circ\text{C}}{\simeq} 10^{\frac{nE^\circ}{0,06}}$$

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

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

$$\text{Ox} + ne^- = \text{Red} \quad K_{\frac{1}{2}} = e^{\frac{nFE^\circ}{RT}} \underset{25^\circ\text{C}}{\simeq} 10^{\frac{nE^\circ}{0,06}}$$

- ▶ 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

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

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

$$E^\circ(\text{HNO}_{2(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{g})}) = 0,98 \text{ V} \equiv E_1^\circ$$

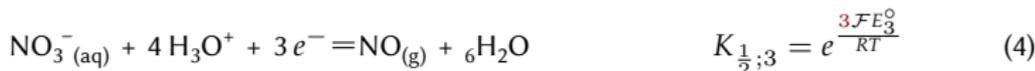
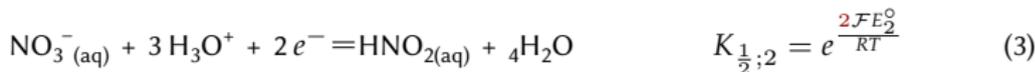
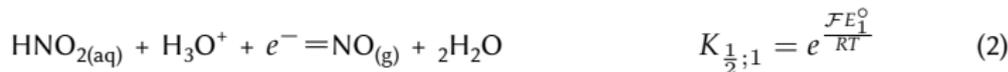
$$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_{2(\text{aq})}) = 0,94 \text{ V} \equiv E_2^\circ$$

$$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(\text{g})}) \equiv E_3^\circ = ?$$

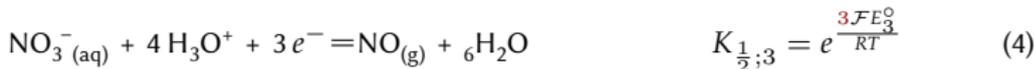
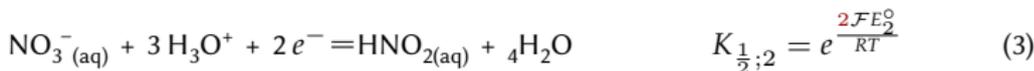
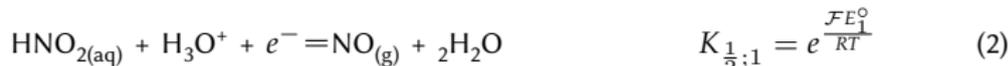
$$E^\circ(\text{HNO}_{2(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{g})}) = 0,98 \text{ V} \equiv E_1^\circ$$

$$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_{2(\text{aq})}) = 0,94 \text{ V} \equiv E_2^\circ$$

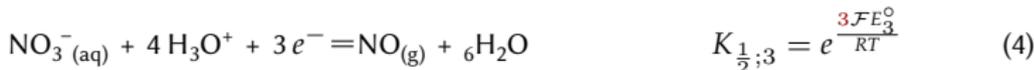
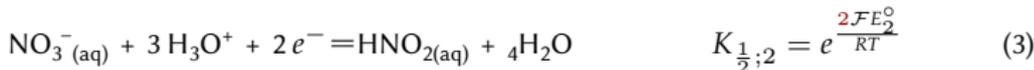
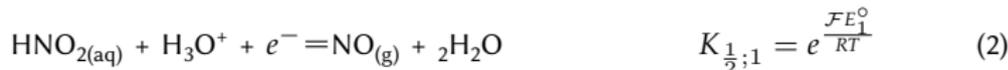
$$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(\text{g})}) \equiv E_3^\circ = ?$$



$$\begin{aligned}E^\circ(\text{HNO}_{2(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{g})}) &= 0,98 \text{ V} \equiv E_1^\circ \\E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_{2(\text{aq})}) &= 0,94 \text{ V} \equiv E_2^\circ \\E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(\text{g})}) &\equiv E_3^\circ = ?\end{aligned}$$



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



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

- ▶ 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

Exercice

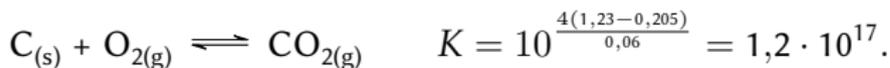
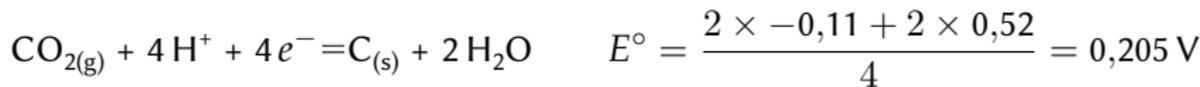
- 1 Déterminer la constante de la réaction par laquelle $\text{CO}_{(g)}$ se dismute en $\text{C}_{(s)}$ et $\text{CO}_{2(g)}$.
- 2 Déterminer la constante de la réaction entre $\text{O}_{2(g)}$ et $\text{C}_{(s)}$ formant $\text{CO}_{2(g)}$.

Correction

1



2



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

Principe

Diagrammes de prédominance (cas particulier)

Soit un couple ($\mathcal{Ox}/\mathcal{Red}$), tous les deux en solution aqueuse, de $\frac{1}{2}$ équation :



- ▶ \mathcal{Ox} est prédominant, ie $[\mathcal{Ox}] > [\mathcal{Red}]$ pour $E > E^\circ$,
- ▶ \mathcal{Red} est prédominant, ie $[\mathcal{Ox}] < [\mathcal{Red}]$ pour $E < E^\circ$,
- ▶ $[\mathcal{Ox}] = [\mathcal{Red}]$ quand $E = E^\circ$.

Principe

Diagrammes de prédominance (cas particulier)

Soit un couple ($\mathcal{Ox}/\mathcal{Red}$), tous les deux en solution aqueuse, de $\frac{1}{2}$ équation :



- ▶ \mathcal{Ox} est prédominant, ie $[\mathcal{Ox}] > [\mathcal{Red}]$ pour $E > E^\circ$,
 - ▶ \mathcal{Red} est prédominant, ie $[\mathcal{Ox}] < [\mathcal{Red}]$ pour $E < E^\circ$,
 - ▶ $[\mathcal{Ox}] = [\mathcal{Red}]$ quand $E = E^\circ$.
- ▶ à adapter si la stœchiométrie est différente

Principe

Diagrammes de prédominance (cas particulier)

Soit un couple ($\mathcal{Ox}/\mathcal{Red}$), tous les deux en solution aqueuse, de $\frac{1}{2}$ équation :



- ▶ \mathcal{Ox} est prédominant, ie $[\mathcal{Ox}] > [\mathcal{Red}]$ pour $E > E^\circ$,
 - ▶ \mathcal{Red} est prédominant, ie $[\mathcal{Ox}] < [\mathcal{Red}]$ pour $E < E^\circ$,
 - ▶ $[\mathcal{Ox}] = [\mathcal{Red}]$ quand $E = E^\circ$.
-
- ▶ à adapter si la stœchiométrie est différente
 - ▶ si une espèce est solide, on aura $a = 1$ et on aura un domaine **d'existence**, pas de prédominance

Caractère quantitatif d'une réaction

Caractère quantitatif d'une réaction

Deux espèces \mathcal{Ox}_1 et \mathcal{Red}_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 $E^\circ(\mathcal{Ox}/\mathcal{Red})$ est suffisamment important, par exemple $\Delta E^\circ(\mathcal{Ox}/\mathcal{Red}) \geq 0,3 \text{ V}$.

Caractère quantitatif d'une réaction

Caractère quantitatif d'une réaction

Deux espèces \mathcal{Ox}_1 et \mathcal{Red}_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 $E^\circ(\mathcal{Ox}/\mathcal{Red})$ est suffisamment important, par exemple $\Delta E^\circ(\mathcal{Ox}/\mathcal{Red}) \geq 0,3 \text{ V}$.

- ▶ $0,3 \text{ V}$ correspond à $K = 10^5$ pour $n_1 = n_2 = 1$.
- ▶  la réaction peut être très lente même si elle est totale. H_2O ($E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$) est oxydée par MnO_4^- ($E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$) $\Delta E = 0,27 \text{ V}$ mais la réaction est très lente : on peut garder des flacons de KMnO_4 .

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

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

Principe et dispositif expérimental

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

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

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 $U = E_x - E_{ref}$

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^e espèce, on suit deux espèces d'un couple en solution ($E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ par exemple)

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 $U = E_x - E_{ref}$
- ▶ si E_x correspond à une électrode de 3^e espèce, on suit deux espèces d'un couple en solution ($E(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ par exemple)
- ▶ dans un pH-mètre, on utilise une **électrode de verre** pour laquelle E_x varie avec le pH

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

Évolution de E_x : exemple

oxydation de Fe^{2+} ($C_1 V_1$) par Ce^{4+} (C_2) :



Évolution de E_x : exemple

oxydation de Fe^{2+} ($C_1 V_1$) par Ce^{4+} (C_2) :



- ▶ réaction de dosage unique et totale car

$$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 1,74 - 0,77 = 0,97 \text{ V} > 0,3 \text{ V}$$

Évolution de E_x : exemple

oxydation de Fe^{2+} ($C_1 V_1$) par Ce^{4+} (C_2) :



- ▶ réaction de dosage unique et totale car
 $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 1,74 - 0,77 = 0,97 \text{ V} > 0,3 \text{ V}$
- ▶ à l'équivalence $V_{2,eq} = C_1 V_1 / C_2$, on pose $x = V_2 / V_{2,eq}$

Évolution de E_x : exemple

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

Évolution de E_x : exemple

	Ce^{4+}	+	Fe^{2+}	=	Ce^{3+}	+	Fe^{3+}	
$x < 1$	ε		$C_1V_1 - C_2V_2$		C_2V_2		C_2V_2	$E = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{C_2V_2}{C_1V_1 - C_2V_2}$ $E_1^\circ + 0,06 \log \frac{x}{1-x}$
$x = \frac{1}{2}$	ε		$C_1V_1/2$		$C_1V_1/2$		$C_1V_1/2$	$E = E_1^\circ$
$x = 1$	ε		même ε		C_1V_1		C_1V_1	$E = E_1^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ $= E_2^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$ $2E_{eq} = E_1^\circ + E_2^\circ$
$x > 1$	$C_2V_2 - C_1V_1$		ε		C_1V_1		C_1V_1	$E = E_2^\circ + 0,06 \log (x - 1)$
$x = 2$	C_1V_1		ε		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 $E \simeq E^\circ (Ox/Red)_1$ à $E^\circ (Ox/Red)_2$
- ▶ on peut utiliser un indicateur coloré dont $E^\circ (Ox/Red)$ est proche de E_{eq} et dont Ox et Red ont des couleurs différentes : empois d'amidon incolore \rightarrow bleu à 0,6 V, orthophénantroline ferreuse rouge \rightarrow bleu à 1,1 V

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

Pile de concentration

Définition

Une **pile de concentration** est constituée de deux $\frac{1}{2}$ -piles du même couple (Ox/Red) dans lesquelles les concentrations sont différentes.

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

- ▶ si l'oxydant d'un couple forme 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.

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

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

Domaines de prédominance/existence

- ▶ de nombreux éléments métalliques sont extraits à des nombres d'oxydation positifs (NiS, PbS, CuFeS₂)

Domaines de prédominance/existence

- ▶ de nombreux éléments métalliques sont extraits à des nombres d'oxydation positifs (NiS, PbS, CuFeS₂)
- ▶ on peut récupérer (entre autres) le métal par **hydrométallurgie** :

Domaines de prédominance/existence

- ▶ de nombreux éléments métalliques sont extraits à des nombres d'oxydation positifs (NiS, PbS, CuFeS₂)
- ▶ on peut récupérer (entre autres) le métal par **hydrométallurgie** :
 - ▶ solubilisation en ions

Domaines de prédominance/existence

- ▶ de nombreux éléments métalliques sont extraits à des nombres d'oxydation positifs (NiS, PbS, CuFeS₂)
- ▶ on peut récupérer (entre autres) le métal par **hydrométallurgie** :
 - ▶ solubilisation en ions
 - ▶ réduction électrolytique des ions

Domaines de prédominance/existence

- ▶ de nombreux éléments métalliques sont extraits à des nombres d'oxydation positifs (NiS, PbS, CuFeS₂)
- ▶ on peut récupérer (entre autres) le métal par **hydrométallurgie** :
 - ▶ solubilisation en ions
 - ▶ réduction électrolytique des ions
- ▶ les réactions redox feront souvent intervenir H₃O⁺ ou OH⁻

Domaines de prédominance/existence

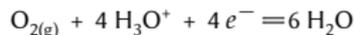
- ▶ de nombreux éléments métalliques sont extraits à des nombres d'oxydation positifs (NiS, PbS, CuFeS₂)
- ▶ on peut récupérer (entre autres) le métal par **hydrométallurgie** :
 - ▶ solubilisation en ions
 - ▶ réduction électrolytique des ions
- ▶ les réactions redox feront souvent intervenir H₃O⁺ ou OH⁻
- ▶ les frontières des zones de prédominance ou existence des éléments d'un couple dépendent alors du pH

Domaines de prédominance/existence

- ▶ de nombreux éléments métalliques sont extraits à des nombres d'oxydation positifs (NiS, PbS, CuFeS₂)
- ▶ on peut récupérer (entre autres) le métal par **hydrométallurgie** :
 - ▶ solubilisation en ions
 - ▶ réduction électrolytique des ions
- ▶ les réactions redox feront souvent intervenir H₃O⁺ 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

Exemple des couples de H₂O

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

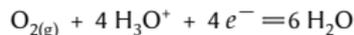


$$E = E^\circ (\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log \frac{h^4 P_{\text{O}_2(\text{g})}}{p^\circ}$$

$$= E^\circ (\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) - 0,06\text{pH} + \frac{0,06}{4} \log \frac{P_{\text{O}_2(\text{g})}}{p^\circ} = 1,23 - 0,06\text{pH} + \frac{0,06}{4} \log \frac{P_{\text{O}_2(\text{g})}}{p^\circ}$$

Exemple des couples de H₂O

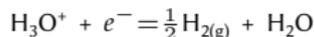
O aux *n.o.* 0 et -II



$$E = E^\circ (\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log \frac{h^4 P_{\text{O}_2(\text{g})}}{p^\circ}$$

$$= E^\circ (\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) - 0,06\text{pH} + \frac{0,06}{4} \log \frac{P_{\text{O}_2(\text{g})}}{p^\circ} = 1,23 - 0,06\text{pH} + \frac{0,06}{4} \log \frac{P_{\text{O}_2(\text{g})}}{p^\circ}$$

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

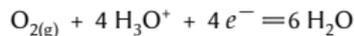


$$E = E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) + 0,06 \log \frac{h\sqrt{p^\circ}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}}$$

$$= E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) - 0,06\text{pH} - 0,03 \log \frac{P_{\text{H}_2(\text{g})}}{p^\circ} = 0 - 0,06\text{pH} - 0,03 \log \frac{P_{\text{H}_2(\text{g})}}{p^\circ}$$

Exemple des couples de H₂O

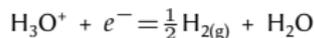
O aux *n.o.* 0 et -II



$$E = E^\circ (\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log \frac{h^4 P_{\text{O}_2(\text{g})}}{p^\circ}$$

$$= E^\circ (\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) - 0,06\text{pH} + \frac{0,06}{4} \log \frac{P_{\text{O}_2(\text{g})}}{p^\circ} = 1,23 - 0,06\text{pH} + \frac{0,06}{4} \log \frac{P_{\text{O}_2(\text{g})}}{p^\circ}$$

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



$$E = E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) + 0,06 \log \frac{h\sqrt{p^\circ}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}}$$

$$= E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) - 0,06\text{pH} - 0,03 \log \frac{P_{\text{H}_2(\text{g})}}{p^\circ} = 0 - 0,06\text{pH} - 0,03 \log \frac{P_{\text{H}_2(\text{g})}}{p^\circ}$$

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

Frontières obliques ou horizontales

$$\blacktriangleright P_{\text{O}_2} \geq P^\circ \text{ pour } E \geq \underbrace{1,23 - 0,06\text{pH}}_{D_1}$$

Frontières obliques ou horizontales

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

Frontières obliques ou horizontales

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

Frontières obliques ou horizontales

- ▶ $P_{O_2} \geq P^\circ$ pour $E \geq \underbrace{1,23 - 0,06pH}_{D_1}$
- ▶ $P_{H_2} \geq P^\circ$ pour $E \leq \underbrace{-0,06pH}_{D_2}$

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 **nombre d'oxydation différents**.

Diagramme de l'eau

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

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

De nombreuses formes

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

De nombreuses formes

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

soluté $\text{Fe}^{2+} \text{ (+II)}$, $\text{Fe}^{3+} \text{ (+III)}$

De nombreuses formes

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

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

De nombreuses formes

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

soluté Fe^{2+} (+II), Fe^{3+} (+III)

Constantes :

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

$$K_s \quad \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}) = 38; \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) = 15,1$$

De nombreuses formes

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

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

Constantes :

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

$$K_s \quad \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}) = 38; \quad \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) = 15,1$$

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

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

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

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

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

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)

Frontières verticales : seuils de précipitation

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

Frontières verticales : seuils de précipitation

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

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

Frontières verticales : seuils de précipitation

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

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

Frontières verticales

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

Avant toute précipitation $\text{pH} \leq 2$

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

Avant toute précipitation $\text{pH} \leq 2$

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

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

Avant toute précipitation $\text{pH} \leq 2$

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

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

Avant toute précipitation $\text{pH} \leq 2$

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

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

☠ dans un autre diagramme : à la frontière entre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Cr^{3+} , on devra avoir $[\text{Cr}^{3+}] = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$

Frontière 0 et +II pour $\text{pH} \geq 7,45$

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

Frontière 0 et +II pour $\text{pH} \geq 7,45$

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

Frontière 0 et +II pour $\text{pH} \geq 7,45$

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

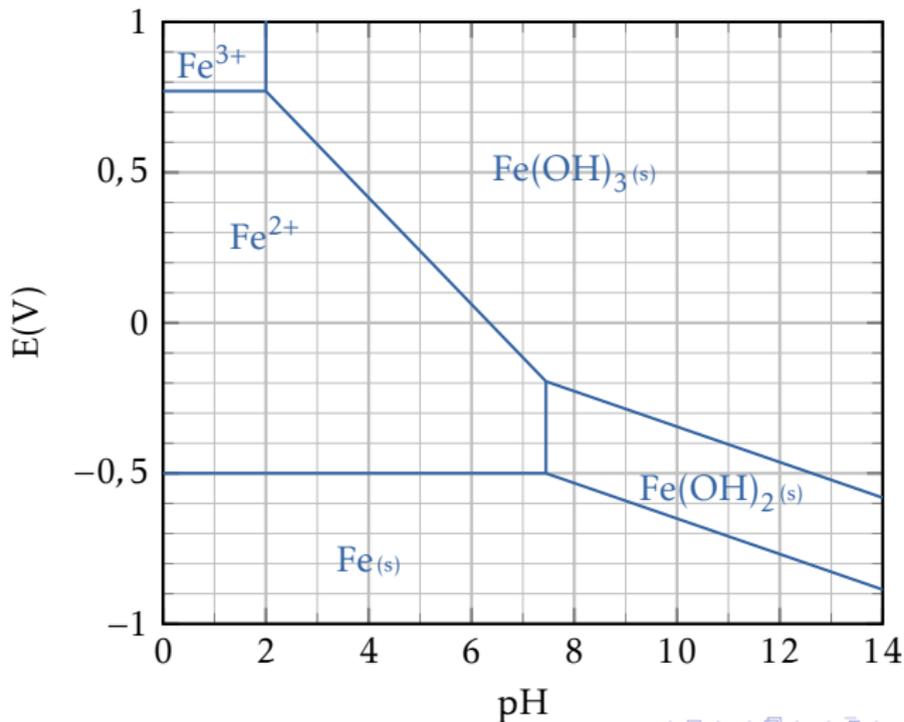
Frontières +II et +III pour $\text{pH} \geq 2,0$

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

Frontières +II et +III pour $\text{pH} \geq 2,0$

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

Diagramme complet

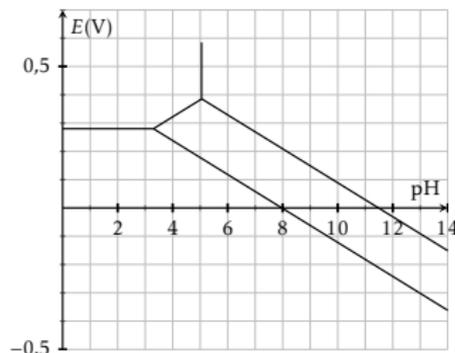


1. Réaction d'oxydoréduction
2. Piles électrochimiques
3. Formule de Nernst
4. Constantes de réaction et évolution
5. Applications
6. Diagrammes potentiel-pH/de Pourbaix
 - 6.1 Principe général
 - 6.2 Exemple de Fe
 - 6.3 Identification des domaines : exemple de Cu
 - 6.4 Utilisation

Identification des domaines

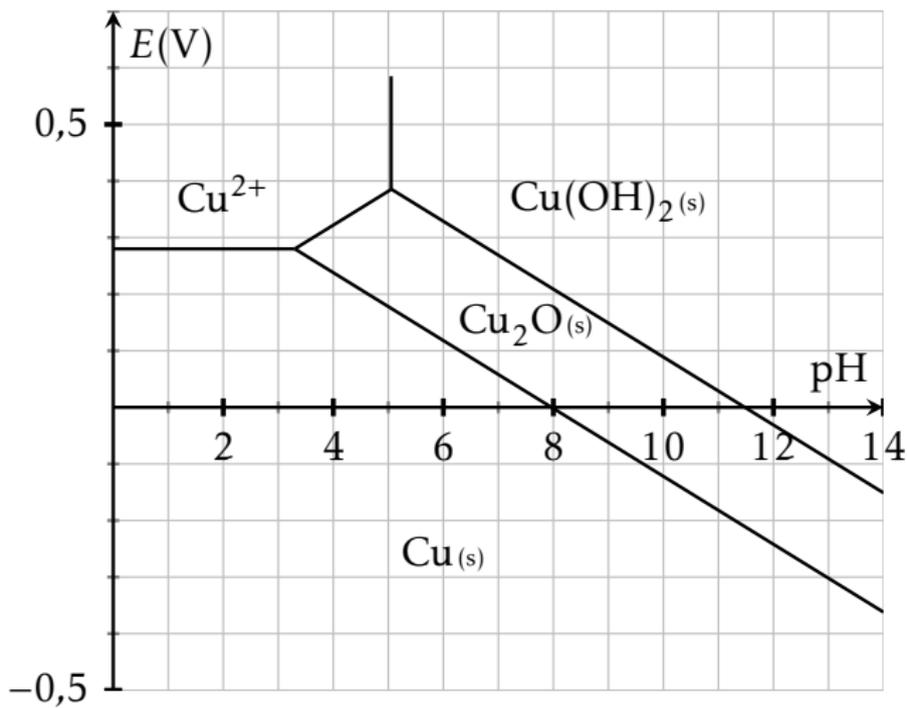
On donne les valeurs de constantes suivantes :

- ▶ $E^\circ : E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,17 \text{ V}$,
 $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}) = 0,51 \text{ V}$
- ▶ $K_s : \text{p}K_s(\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}) = 19,7$;
 $\text{p}K_s(\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}) = 29,4$



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

- 1 Déterminer les *n.o.* de l'élément cuivre dans les espèces $\text{Cu}_{(s)}$, Cu^+ , Cu^{2+} , Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.
- 2 Étudier, à $\text{pH} = 0$, les domaines de prédominance/existence de $\text{Cu}_{(s)}$, (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 $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.



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

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

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

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

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
- ▶ $2B = A + C$ est une **dismutation**, $A + C = 2B$ est une **médiamutation**

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

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
- ▶ $2B = A + C$ est une **dismutation**, $A + C = 2B$ est une **médiamutation**
- ▶ les potentiels standard permettent de prévoir la dismutation en milieu acide de Cu^+

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

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
- ▶ $2B = A + C$ est une **dismutation**, $A + C = 2B$ est une **médiamutation**
- ▶ les potentiels standard permettent de prévoir la dismutation en milieu acide de Cu^+
- ▶ la réaction $2\text{Cu}^+ + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}$ stabilise Cu^+ en milieu basique

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

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)

Prévision de réactions

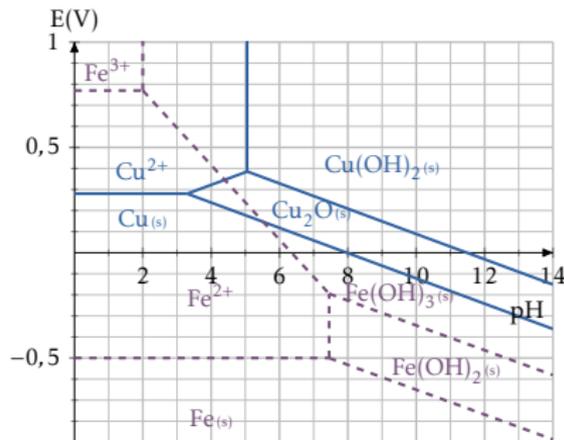
- ▶ en superposant les diagrammes, on peut comparer les domaines de prédominance et prévoir si des réactions seront quantitatives (on peut calculer la constante de réaction)
- ▶ si les pentes de frontières entre deux couples sont différentes, il pourra exister un pH au delà duquel une réaction devient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

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 delà duquel une réaction devient quantitative :

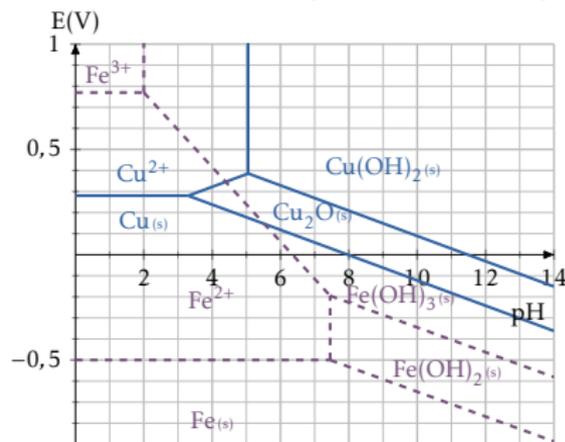
Prévision de réactions

- ▶ 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 delà duquel une réaction devient quantitative :



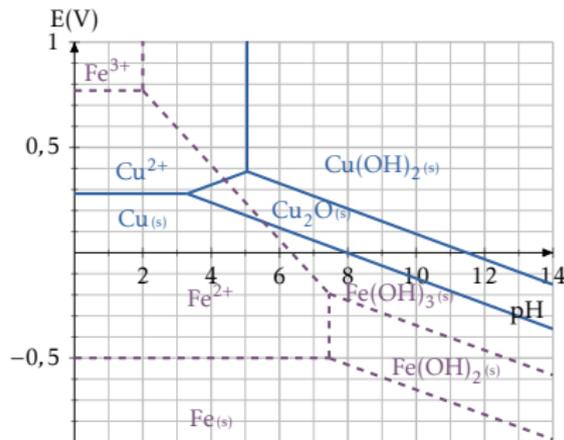
Prévision de réactions

- ▶ 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 delà duquel une réaction devient quantitative :



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 delà duquel une réaction devient quantitative :



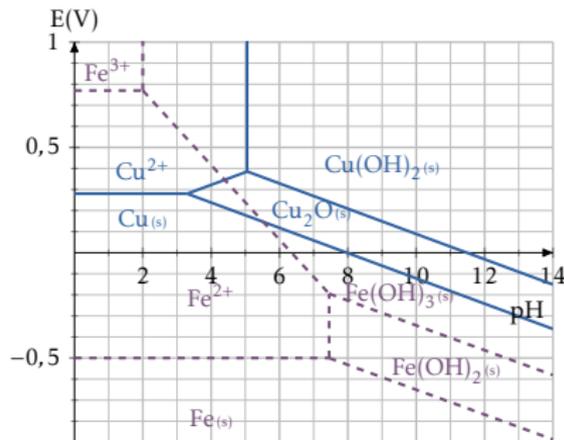
- ▶ Fe^{3+} oxyde $\text{Cu}_{(s)}$ en milieu acide (gravure eau-forte, circuits imprimés) :



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

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 delà duquel une réaction devient quantitative :



- ▶ Fe^{3+} oxyde $\text{Cu}_{(s)}$ en milieu acide (gravure eau-forte, circuits imprimés) :



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

- ▶ $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ et $\text{Cu}_{(s)}$ peuvent coexister en milieu très basique

Stabilité dans l'eau

- ▶ H_2O est un oxydant et un réducteur

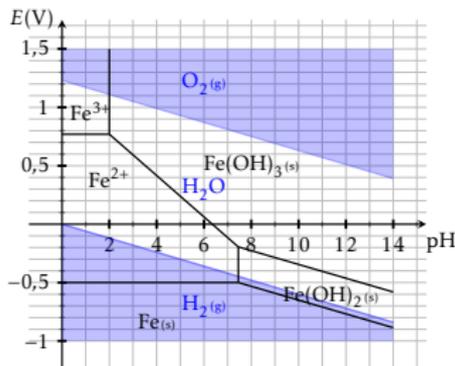
Stabilité dans l'eau

- ▶ H_2O est un oxydant et un réducteur
- ▶ $E(\mathcal{Ox}/\mathcal{Red})(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06\text{pH}$ pour $P(\text{O}_2) = P^\circ$

Stabilité dans l'eau

- ▶ H_2O est un oxydant et un réducteur
- ▶ $E(\mathcal{Ox}/\mathcal{Red})(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06\text{pH}$ pour $P(\text{O}_2) = P^\circ$
- ▶ $E(\mathcal{Ox}/\mathcal{Red})(\text{H}\equiv/\text{H}_{2(\text{g})}) = -0,06\text{pH}$ pour $P(\text{H}_2) = P^\circ$

Exemple du Fer



- ▶ le domaine de stabilité dans l'eau est l'intersection du diagramme de Pourbaix avec le domaine de H₂O
- ▶ Fe_(s) n'a pas de domaine commun avec H₂O : il est oxydé pour former Fe²⁺ ou Fe(OH)₂(s) selon le pH ; phénomène de *corrosion*
- ▶ en milieu acide :



☠ il faudrait prendre en compte d'autres oxydes de Fe comme Fe₂O₃(s), principal composant de la rouille

Indispensable

▶ les organes d'une pile

Indispensable

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

Indispensable

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

Indispensable

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

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 $E - \text{pH}$