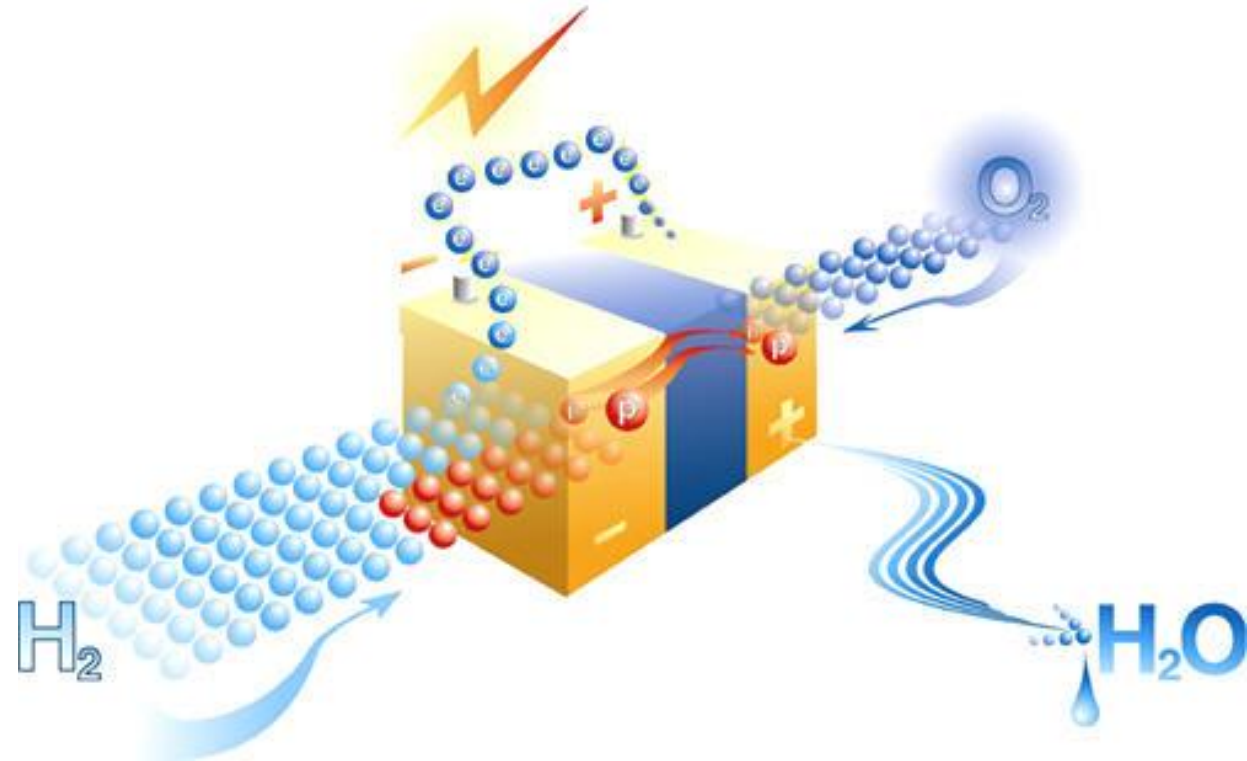


Réactions d'oxydoréduction



Work in electrochemistry lab:
Supervisor says you have great potential



L'électrochimie est née vers 1800 avec la découverte du principe de la pile par **Alessandro Volta** et la réalisation des premières électrolyses, dont **Michael Faraday** fit l'interprétation en 1833. C'est l'allemand **Walter Nernst** qui établit, en 1889, les bases de la loi qui porte son nom et qui donne l'expression de ce que l'on appellera potentiel d'électrode.

Les réactions d'oxydoréduction en solution (par opposition aux réactions par voie sèche) ont de nombreuses applications telles que les piles et batteries utilisés quotidiennement, le décapage et la protection d'une surface... et sont aussi à l'origine de phénomènes naturels tels que la photosynthèse, mais aussi la corrosion des métaux ...

Les réactions d'oxydoréduction qui font appel à des transferts d'électrons comme particules échangées font preuve de certaines spécificités par rapport aux réactions par exemple d'échange de protons. L'électron solvaté n'existant pas dans l'eau, on aura des demi-équations d'échange électronique allant toujours par paires et ne sont associées à aucune constante d'équilibre.

Afin de caractériser la force d'un donneur ou d'un accepteur d'électron, on va utiliser les potentiels d'oxydo-réduction.

Comment produire et stocker de l'électricité?

Une voie privilégiée de stockage est l'énergie chimique.

La conversion énergie électrique/énergie chimique est au cœur des batteries.

Dans ce cours, nous allons étudier les réactions d'oxydoréduction mises en jeu.

C.2.3 Applications aux transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction

Les transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction sont abordées par analogie avec celles modélisées par des réactions acide-base. L'étude des piles permet d'introduire la notion de potentiel d'électrode, dont la relation de Nernst, admise, permet de calculer la valeur à l'équilibre. Ici encore, l'utilisation d'outils graphiques est privilégiée pour faciliter la prévision ou l'interprétation de transformations. La détermination analytique de la composition à l'état final est limitée à des transformations modélisées par une unique réaction chimique. La relation entre la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction et les potentiels standard est admise. La notion de nombre d'oxydation permet de réinvestir le tableau périodique et de comparer des états d'oxydation du carbone dans les familles fonctionnelles rencontrées en chimie organique ou dans des systèmes biologiques. La capacité à tracer un diagramme de prédominance ne peut porter que sur des situations où la concentration totale en quantité de matière des solutés est fournie. Si la frontière sépare deux solutés, alors leurs concentrations en quantité de matière sont nécessairement égales sur la frontière.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Oxydants et réducteurs, nombre d'oxydation. Couple oxydant-réducteur. Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du dichlore, du peroxyde d'hydrogène, du dioxygène, du dihydrogène, des métaux. Application à la chaîne d'oxydation des alcools.</p>	<p>Lier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant. Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique. Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.</p>
<p>Pile, tension à vide, potentiel d'électrode, potentiel standard, relation de Nernst. Réactions électrochimiques aux électrodes. Diagrammes de prédominance ou d'existence : tracé et exploitation.</p>	<p>Modéliser le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode. Déterminer la capacité électrique d'une pile. Réaliser une pile et étudier son fonctionnement.</p>
<p>Réaction d'oxydo-réduction. Constante thermodynamique d'équilibre. Dismutation et médiamutation.</p>	<p>Identifier une réaction d'oxydo-réduction à partir de son équation. Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction modélisant une transformation en solution aqueuse et déterminer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre. Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples mis en jeu.</p>

Exploitation de diagrammes de prédominance ou d'existence.

Composition d'un système à l'état final.

Extraire les données thermodynamiques pertinentes de tables pour étudier un système en solution aqueuse.

Exploiter les diagrammes de prédominance ou d'existence pour identifier les espèces incompatibles ou prévoir la nature des espèces majoritaires.

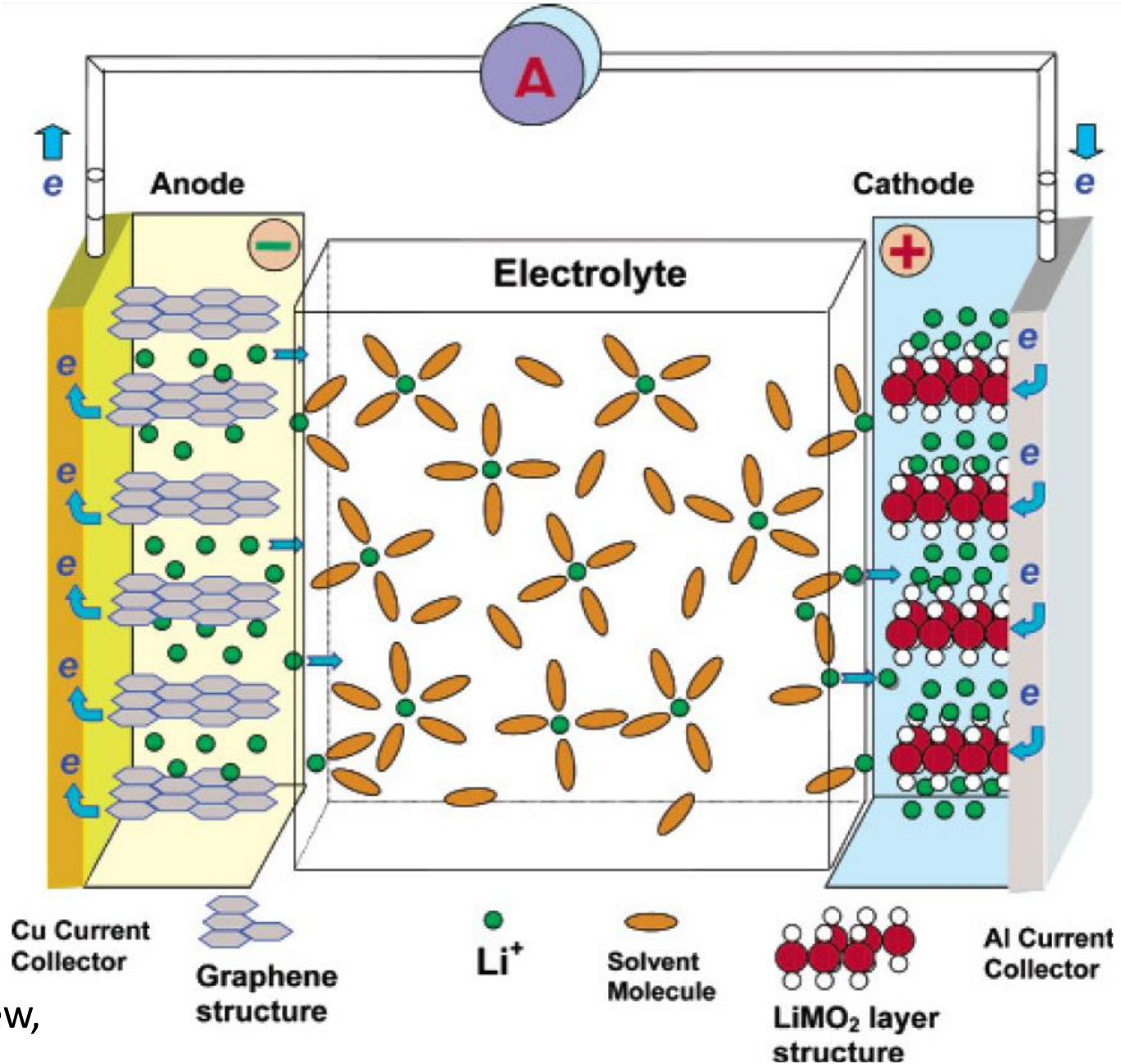
Déterminer la composition du système dans l'état final pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique, en simplifiant éventuellement les calculs à l'aide d'une hypothèse adaptée.

Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.

Influence du pH sur les propriétés d'oxydo-réduction; potentiel standard apparent en biologie.

Relier le pouvoir oxydant ou réducteur d'un couple à son potentiel standard apparent.

Une batterie lithium-ion fonctionne sur l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode négative en graphite avec insertion de lithium et une électrode positive, le plus souvent un oxyde de métal de transition incorporant des ions lithium tel que Li_xCoO_2 .

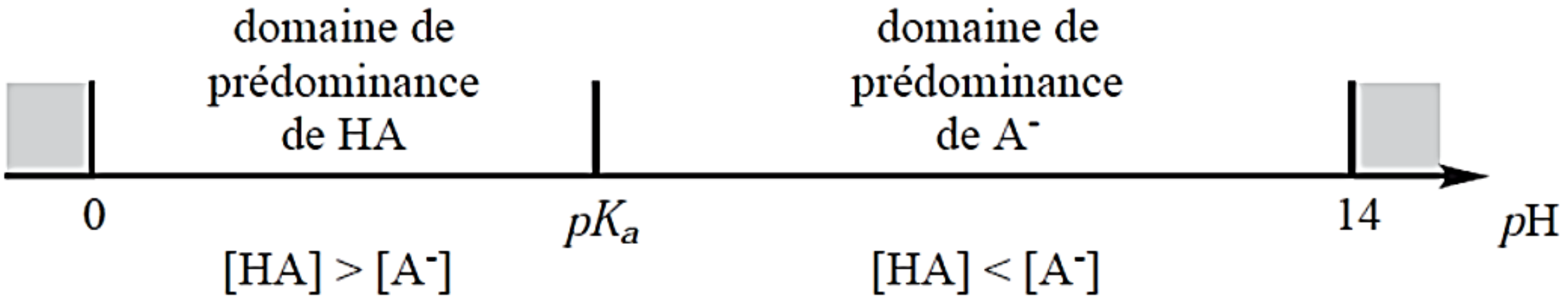


Batterie au lithium avec des matériaux d'insertion comme électrode (d'après Kang Xu, Chemical Review, 2004, Vol. 104, pp 4303 – 4417).

Extrait de l'agrégation interne 2010.

Rappel: Couples donneurs accepteurs de protons en solution aqueuse

	Acido-basicité
Couple	AH / A ⁻
Donneur	AH
Accepteur	A ⁻
Particule échangée	H ⁺ (H ₃ O ⁺)
Paramètre contrôlé	<i>pH</i>



Couple d'oxydo-réduction

Particule échangée électron: électron e^-

Donneur: réducteur

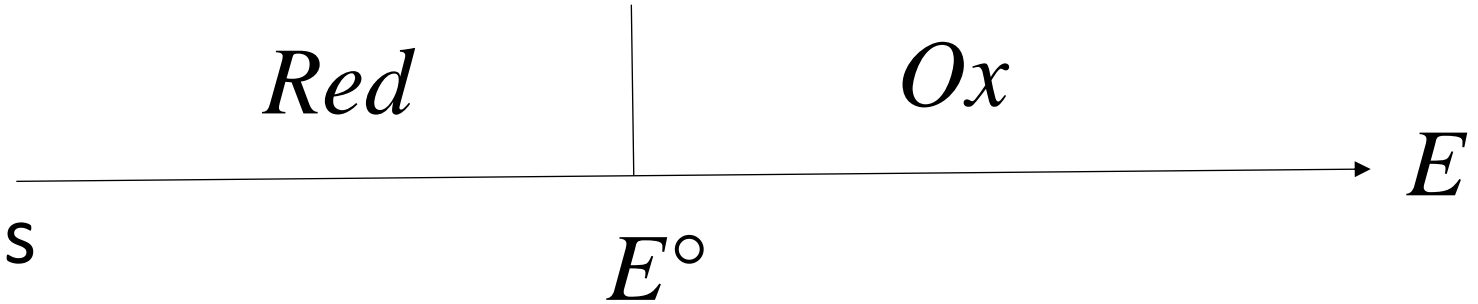
Accepteur: oxydant

Oxydation: perte d'électrons

Réduction: gain d'électrons

Un oxydant capte des électrons et est donc réduit.

Un réducteur cède des électrons et est donc oxydé.



Moyen mnémotechnique :
oxydant gourmand, réducteur donneur



Il s'agit de la **demi-équation électronique** du couple redox Ox / Red.

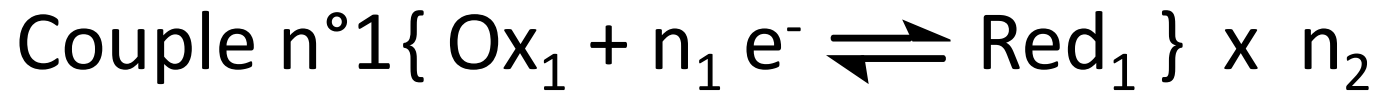


Il ne s'agit pas de l'écriture d'un équilibre chimique.

En solution aqueuse, l'électron ne peut exister libre: il n'y a que des transferts d'électrons soit directement au sein de la solution soit par l'intermédiaire d'un circuit électrique.

Soient deux couples redox : Ox_1 / Red_1 et Ox_2 / Red_2

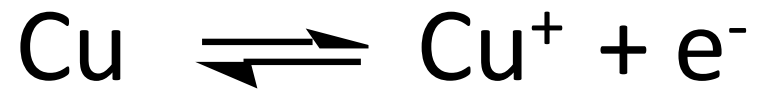
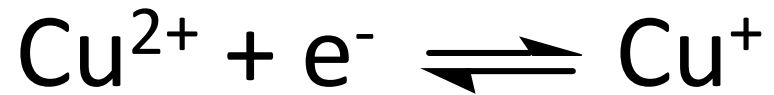
On veut écrire la réaction se produisant entre Ox_1 et Red_2 :



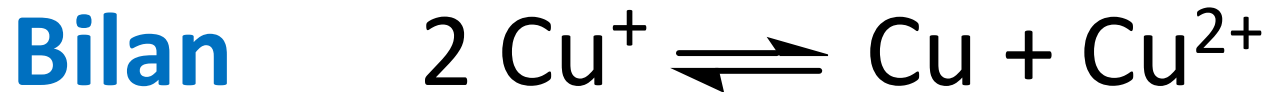
Aucun électron ne doit apparaître dans une réaction chimique redox



Il y a 2 électrons
échangés dans
cette réaction



Il y a 2 électrons
échangés dans
cette réaction



- Un **ampholyte rédox** est un composé qui peut jouer le rôle à la fois d'oxydant et de réducteur.
- Une réaction dans laquelle un même élément est **simultanément oxydé et réduit** est appelée **réaction de dismutation**

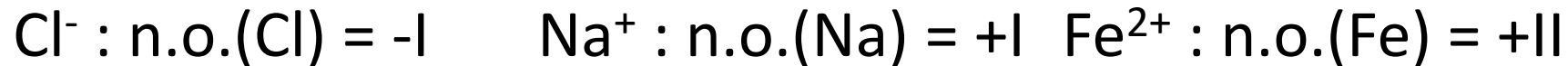
Le nombre d'oxydation (n.o.// D.O.) ou degré d'oxydation d'un élément

C'est un nombre qui se veut caractéristique de l'état d'oxydation d'un élément chimique.

Par convention, on le note en chiffres romains.

Ions simples :

Le n.o. est la charge algébrique de l'ion (en unité e).



Le nombre d'oxydation maximal correspond à l'arrachage de tous les électrons de valence et le nombre d'oxydation minimal à la saturation en électrons de la couche de valence. (Soufre n.o. (-II à +VI)).

Molécules et ions complexes :

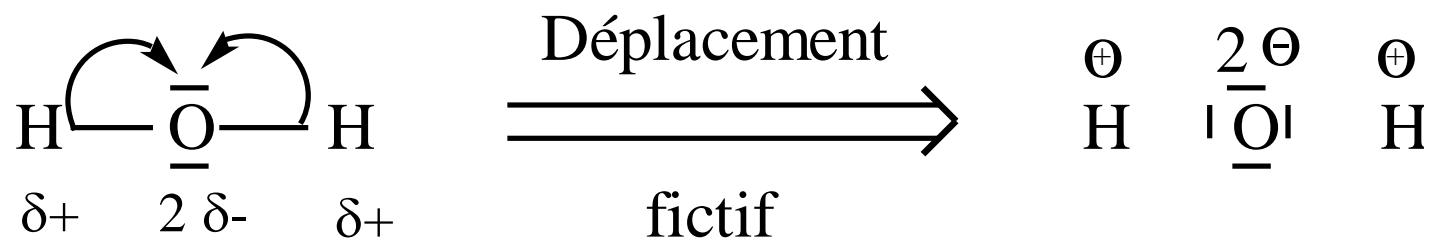
On attribue fictivement le doublet de liaison à l'élément le plus électronégatif.

La charge portée alors par les différents éléments donne, en unité e, leur n.o.

Electronégativité de quelques éléments dans l'échelle de Pauling

Élément	F	O	Cl	N	Br	I	S
χ	4,0	3,5	3,2	3,0	2,9	2,7	2,6
Élément	C	H	Fe	Al	Mg	Li	Na
χ	2,5	2,2	1,8	1,6	1,3	1,0	0,9

n.o. de O et H dans H₂O :



$$\Rightarrow \text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II} \text{ et } \text{n.o.}(\text{H}) = +\text{I}$$

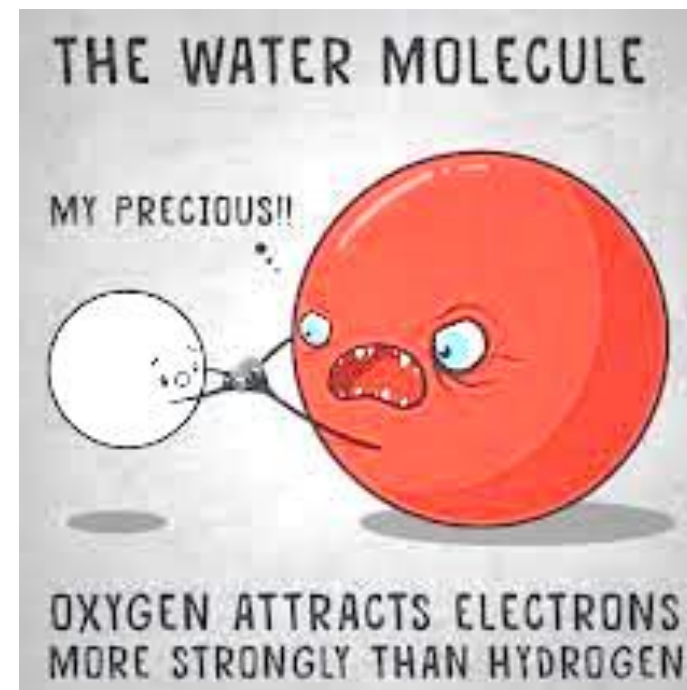
D'après cette règle d'attribution des n.o.,
on en déduit que :

Pour une molécule, la somme des n.o. vaut 0.

Pour un ion, la somme des n.o. vaut la charge de l'ion.

Avec, sauf cas particulier (ci-dessous), n.o.(O) = -II et n.o.(H) = +I.

- Les peroxydes R-O-O-R (ex : H-O-O-H)
- Les hydrures métalliques (ex : LiH)
- Les molécules diatomiques homonucléaires A₂ (ex : Cl₂, H₂, O₂, etc ...)

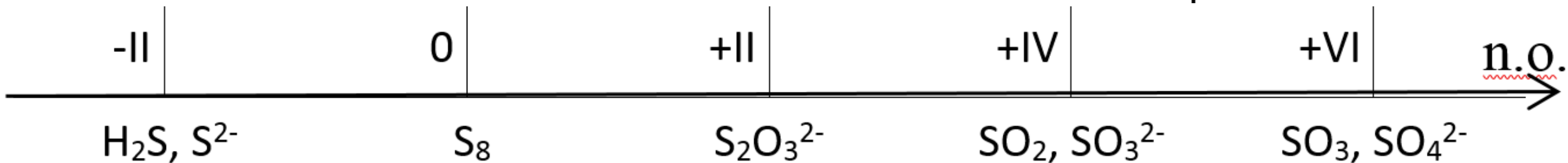
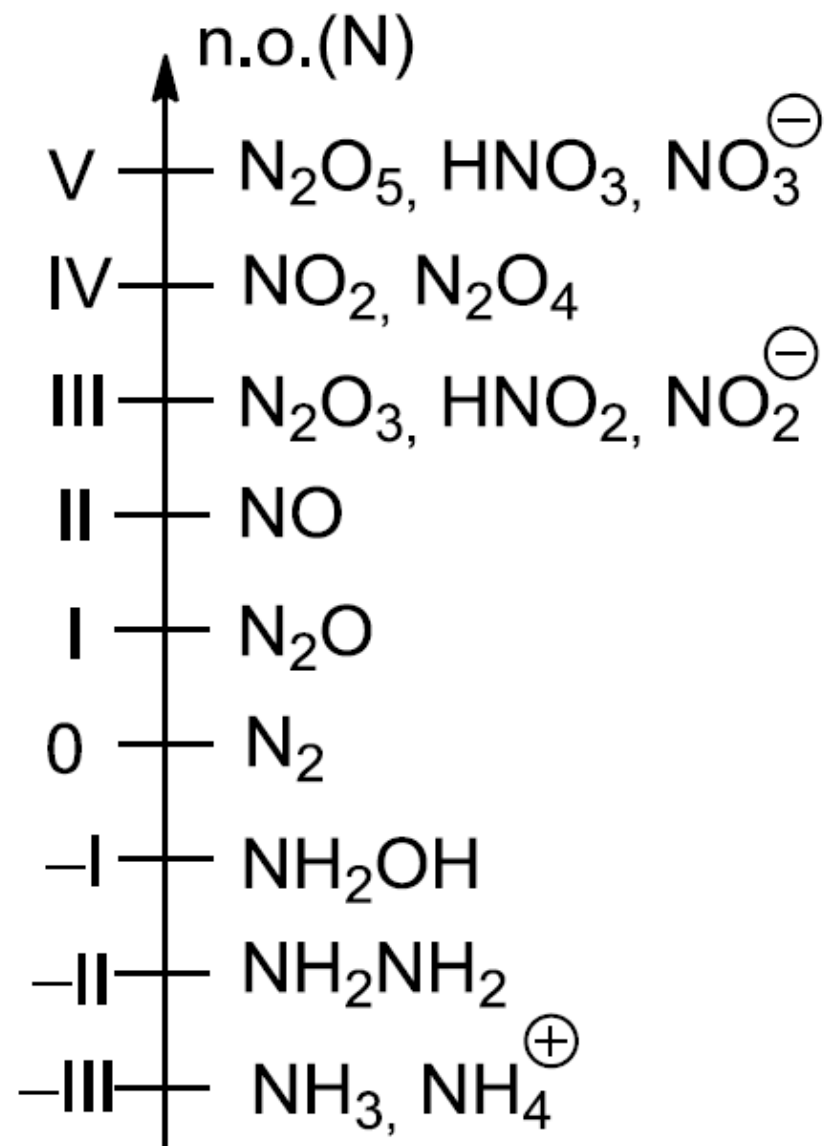


Programme

Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels :
nom et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du dichlore,
du peroxyde d'hydrogène, du dioxygène, du dihydrogène, des métaux.
Application à la chaîne d'oxydation des alcools.



On peut construire une échelle d'oxydation d'un élément en fonction des édifices dans lesquels il se situe.



Oxydation et réduction

Un oxydant est une espèce dont le n.o. peut diminuer.

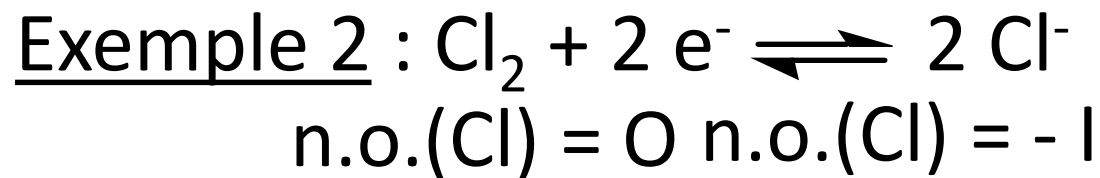
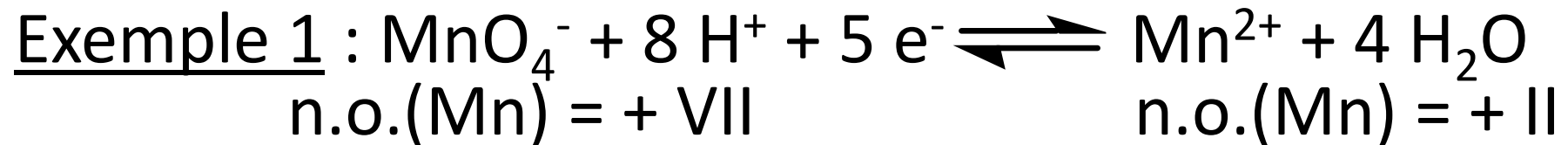
Un réducteur est une espèce dont le n.o. peut augmenter.

Vérification dans l'écriture des couples redox :

Dans un couple, un élément chimique voit son n.o. varier

◇ On équilibre classiquement le couple (O avec H₂O et H avec H⁺)

◇ La variation de n.o. doit correspondre au nombre d'électrons échangés dans le couple.



Méthode systématique pour écrire les demi-équations électroniques (en milieu acide)

- Placer de chaque côté de l'égalité l'oxydant et le réducteur
- Ajuster, à l'aide de nombres stœchiométriques, les éléments autres que H et O
- Pour assurer la conservation de l'élément oxygène, ajouter des molécules d'eau
- Pour assurer la conservation de l'élément hydrogène, ajouter des protons hydratés (H^+_{aq}).
- Pour assurer la conservation des charges, ajouter des électrons (vérifier que cela correspond à $\Delta(\text{n.o.})$).

Méthode pour ajuster une équation de réaction d'oxydoréduction

- Écrire les demi-équations électroniques de chaque couple dans le sens qui convient à la réaction, en assurant la conservation des éléments et des charges.
- On effectue une combinaison linéaire des deux demi-équations de manière à égaliser le nombre d'électrons échangés : **Tous les électrons libérés par le réducteur doivent être captés par l'oxydant.**
- On simplifie les espèces identiques : les électrons en particulier doivent disparaître.

Méthode pour obtenir une équation d'oxydoréduction ayant lieu en milieu basique

La méthode précédente suppose que les couples oxydant-réducteur envisagés existent en milieu acide (on ajuste à l'aide d'ions H^+). Dans le cas de couples évoluant en milieu basique, il est nécessaire d'ajuster l'équation en faisant intervenir des ions hydroxyde HO^- au lieu des protons.

Méthodes :

- ~~- Première méthode : on ajuste directement les demi-équations d'oxydoréduction avec HO^- et H_2O (mais ce n'est pas toujours évident)~~
- Deuxième méthode : on écrit l'équation d'oxydoréduction en ayant ajusté avec les ions H^+ , cette équation est fictive. On ajoute ensuite de part et d'autre de l'équation autant d'ions HO^- qu'il y a d'ions à faire disparaître ($H^+ + HO^-$ donneront H_2O)

Réaction entre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?

Couples $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Rappels des règles qui seront identiques en chimie organique :

- Le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce monoatomique est égal à la charge algébrique de cette espèce.
- Dans un édifice polyatomique, quand deux éléments sont unis par une liaison covalence, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif. Le nombre d'oxydation de chaque élément est alors égal au nombre de charge fictif qui lui est ainsi attribué auquel on ajoute la charge formelle si elle existe.
- Dans un édifice polyatomique, la conservation de la charge impose que la somme algébrique des nombres d'oxydation de chaque élément soit égale à la charge globale de l'édifice.

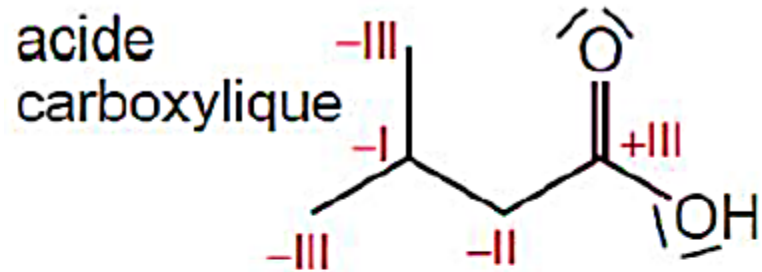
Élément	F	O	Cl	N	Br
χ	4,0	3,5	3,2	3,0	2,9
Élément	I	S	C	H	
χ	2,7	2,6	2,5	2,2	

Analyse des états d'oxydation

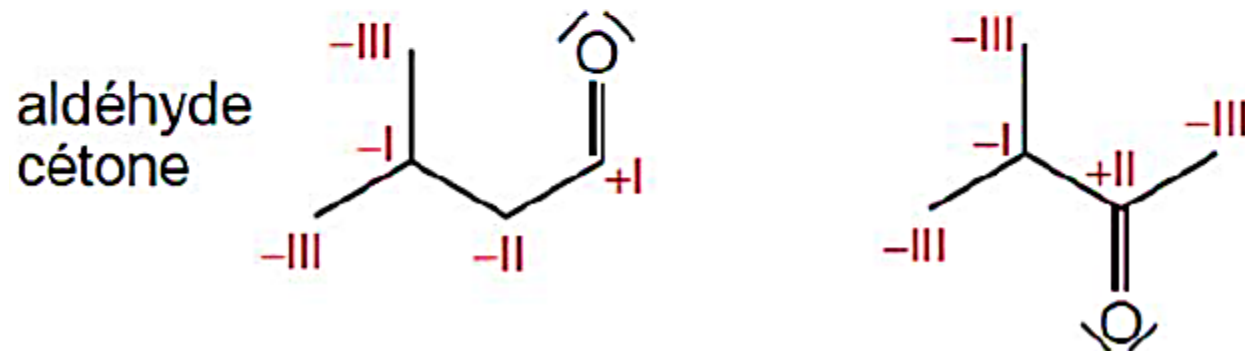
L'analyse des nombres d'oxydation des molécules organiques est *a priori* complexe car elles contiennent de nombreux atomes.

Afin de pouvoir comparer des choses comparables, il faut se limiter à la comparaison des espèces ayant le même enchaînement des atomes de carbones.

Analysons les nombres d'oxydation des atomes de carbone d'un ensemble de molécules présentant toutes le même enchaînement des atomes de carbone.

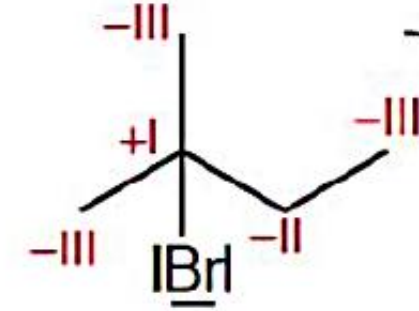
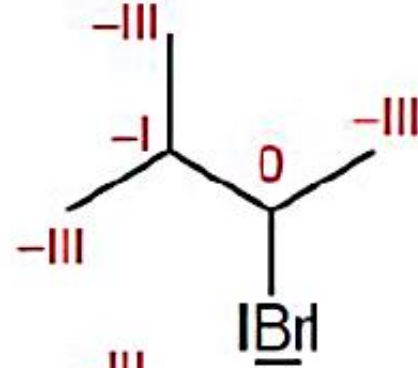
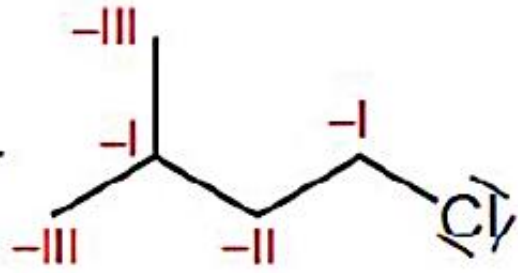


$$\sum NO(C) = -6$$

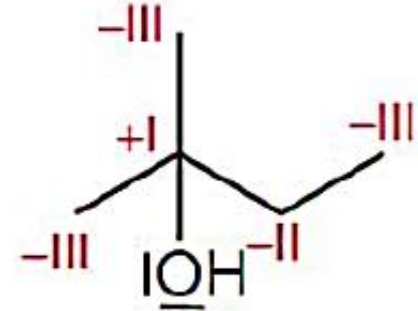
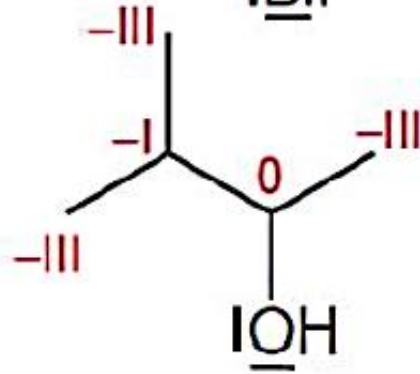
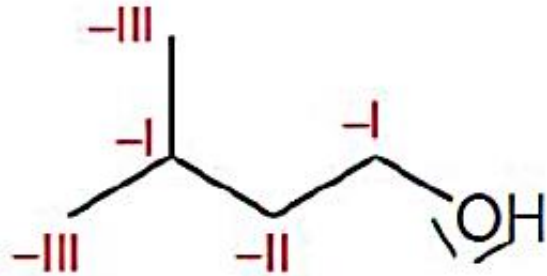


$$\sum NO(C) = -8$$

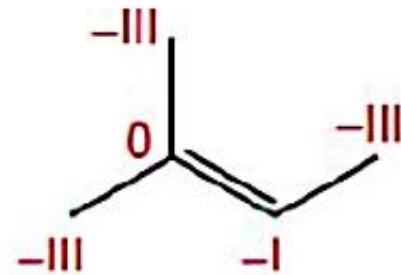
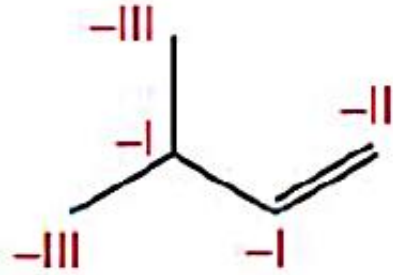
halogéno-
alcanes



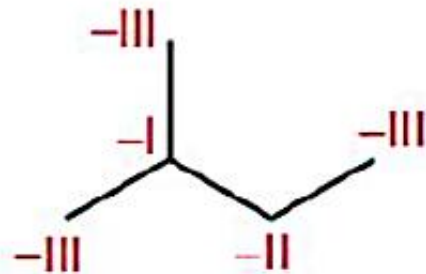
alcools



alcènes



alcane



$\sum NO(C) = -10$

$\sum NO(C) = -12$

Observations :

Pour une classe fonctionnelle donnée le carbone fonctionnel n'a pas toujours le même nombre d'oxydation (car cela dépend de la classe primaire, secondaire ou tertiaire du carbone fonctionnel)

Donc, la seule analyse du nombre d'oxydation de l'atome fonctionnel ne permet pas de faire une classification efficace des espèces en fonction des propriétés rédox.

Mais la somme des nombres d'oxydation des atomes de carbone est la même pour les molécules appartenant à la même classe fonctionnelle.

Les espèces organiques de même enchaînement des atomes de carbone, et pour lesquelles la somme des nombre d'oxydation des atomes de carbone est la même, sont dites **dans le même état d'oxydation**.

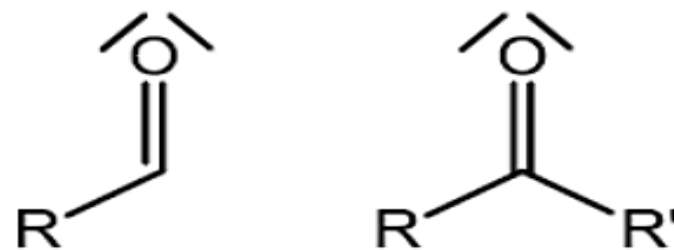
Il est *a priori* possible de convertir des espèces organiques de même état d'oxydation sans utiliser d'oxydant ou de réducteur.

état de plus en plus oxydé

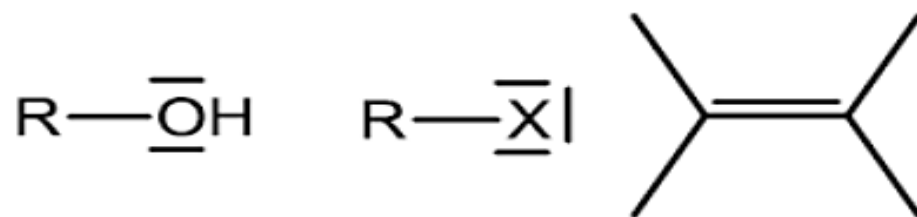
acides carboxyliques
et dérivés (ainsi que leur
acides et bases conjugués)



aldéhydes et cétones
(ainsi que leur
acides et bases conjugués)



alcools (ainsi que leur
acides et bases conjugués),
halogénoalcanes, alcènes

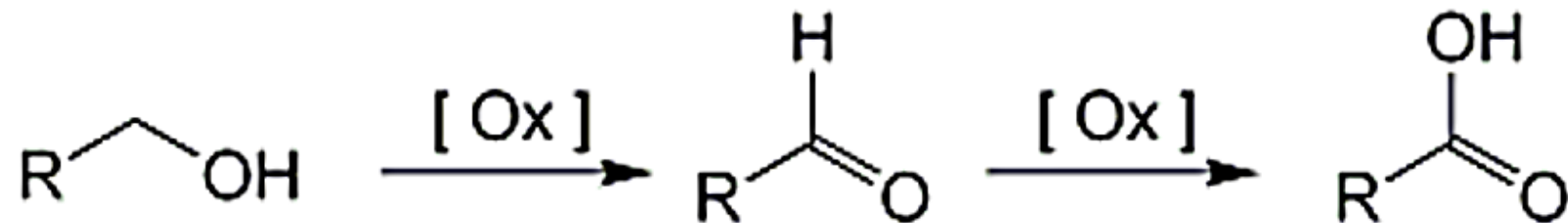


alcanes

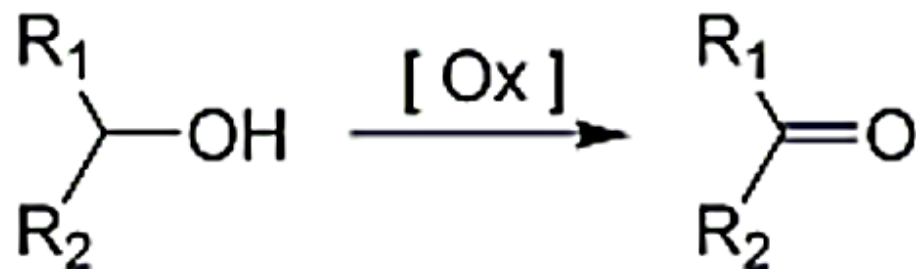
état de plus en plus réduit

Chaîne oxydation ménagée des alcools

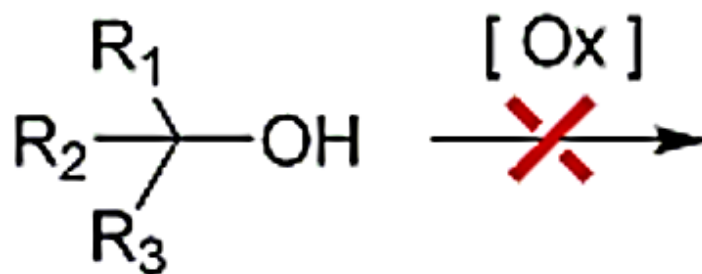
Alcools Primaires



Alcools Secondaires



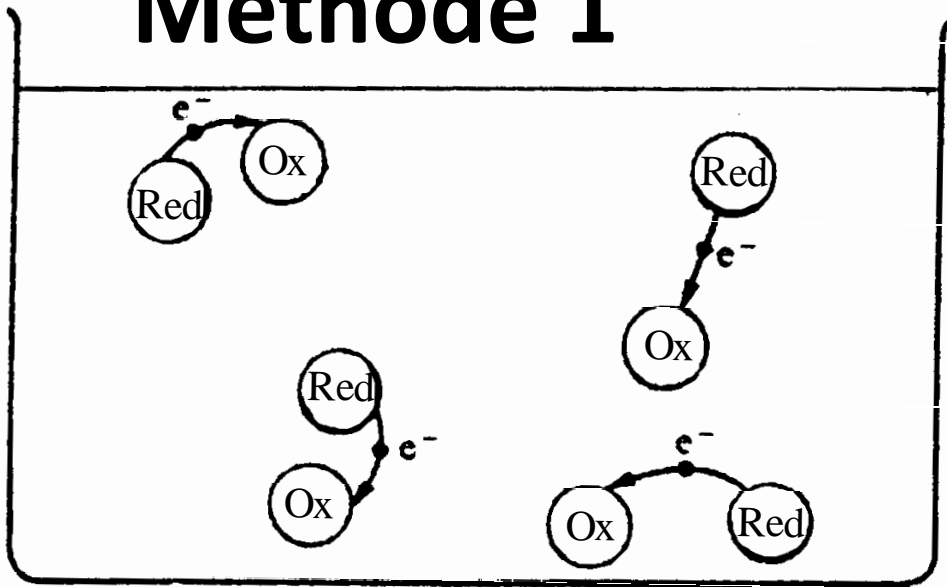
Alcools Tertiaires



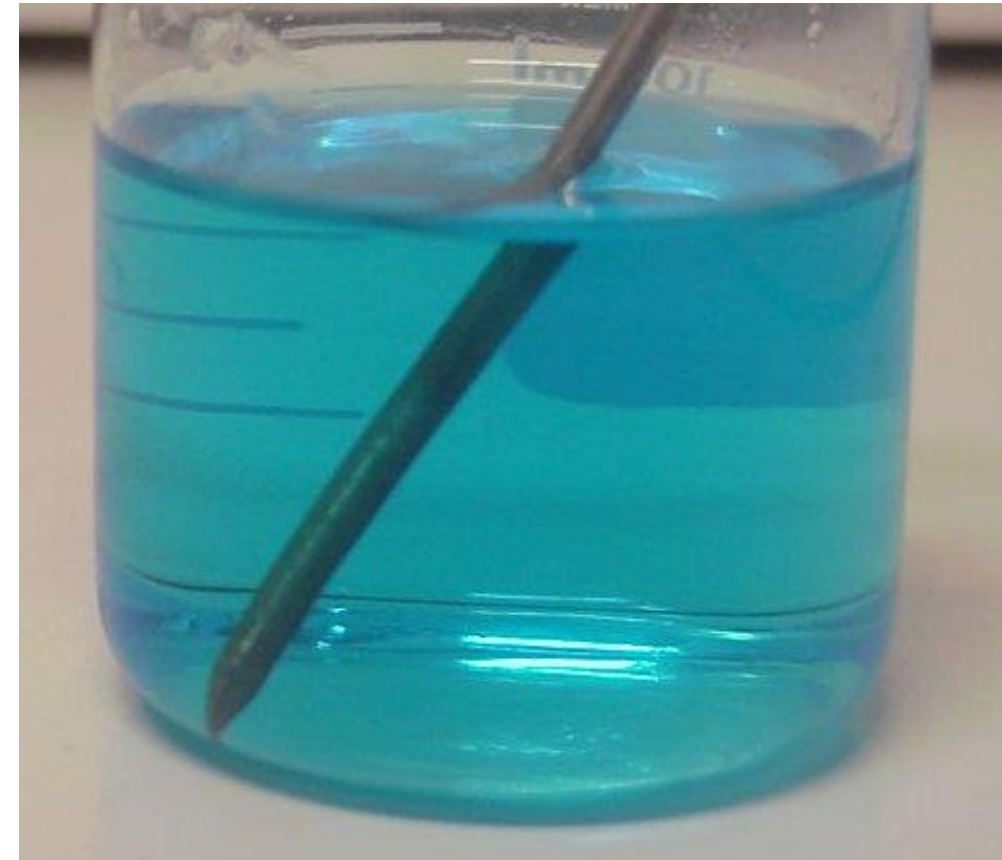
PILES ELECTROCHIMIQUES

Il existe deux façons d'effectuer une réaction redox:

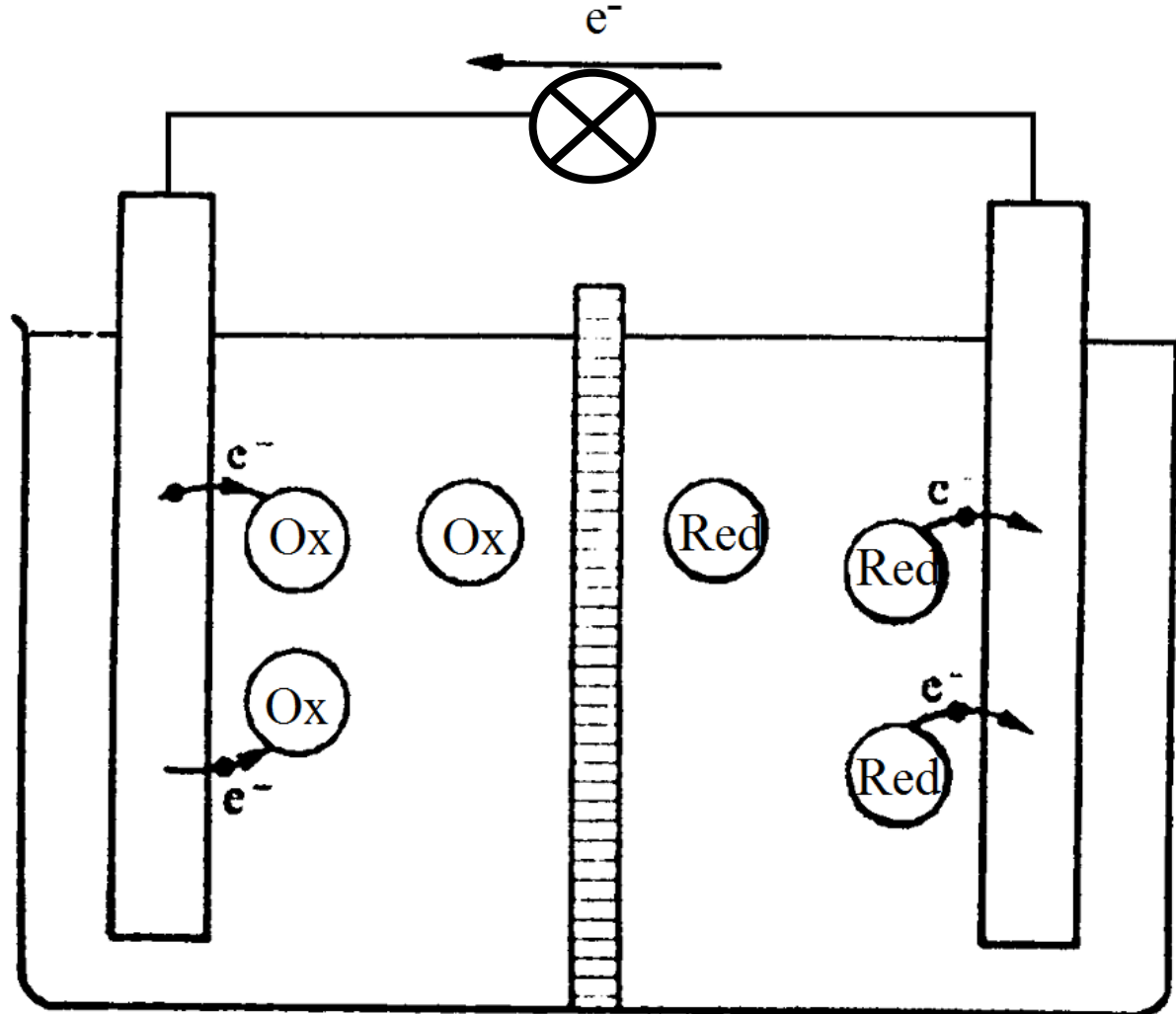
Méthode 1



Contact direct: sauf pour des décapages, c'est en général une réaction parasite (corrosion).



Méthode 2



Pas de contact direct entre oxydant et réducteur.

L'énergie chimique est récupérée sous forme d'énergie électrique.

La pile d'**Alessandro Volta** (1800) est un empilement de disque de zinc et disque de cuivre avec des ronds de feutre imbibés de saumure entre un disque de cuivre et le disque de zinc qui le surplombe.

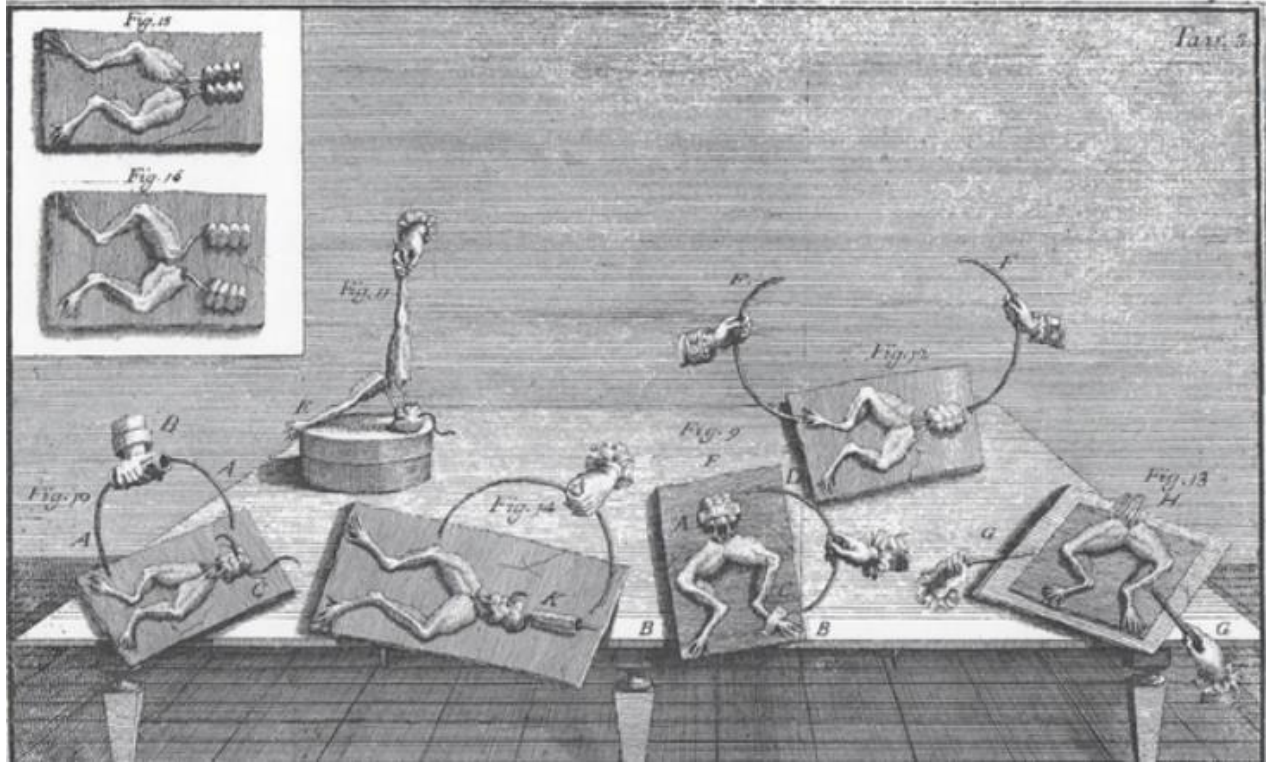
cuivre, saumure, zinc, cuivre, saumure, zinc, cuivre, saumure, zinc, cuivre, etc.



Luigi Galvani (1737-1798)



Professeur d'anatomie, aidé de sa femme, il découvre comment exciter via un conducteur métallique une cuisse de grenouille morte depuis peu de temps. L'effet est plus intense avec deux métaux différents au contact.



Interprétation fautive de Galvani. Des années de controverses avec Alessandro Volta (1745-1827) concernant l'origine animale ou métallique de l'électricité observée aboutiront à l'invention révolutionnaire de la pile par Volta en 1800 (pile Zn-Cu).



Musée des arts et métiers

Une **électrode (ou demi-pile)** est un système constitué d'**au moins deux phases conductrices** en contact, l'une étant solide et l'autre étant un électrolyte (milieu conducteur contenant des ions mobiles). Les deux phases diffèrent par la nature des porteurs de charge (électron pour l'un, ion pour l'autre).

L'**interface** entre ces deux phases peut être le siège d'un **transfert** de charge.

Pour constituer une électrode, il faut un **conducteur** et/ou **les deux espèces d'un même couple redox**.

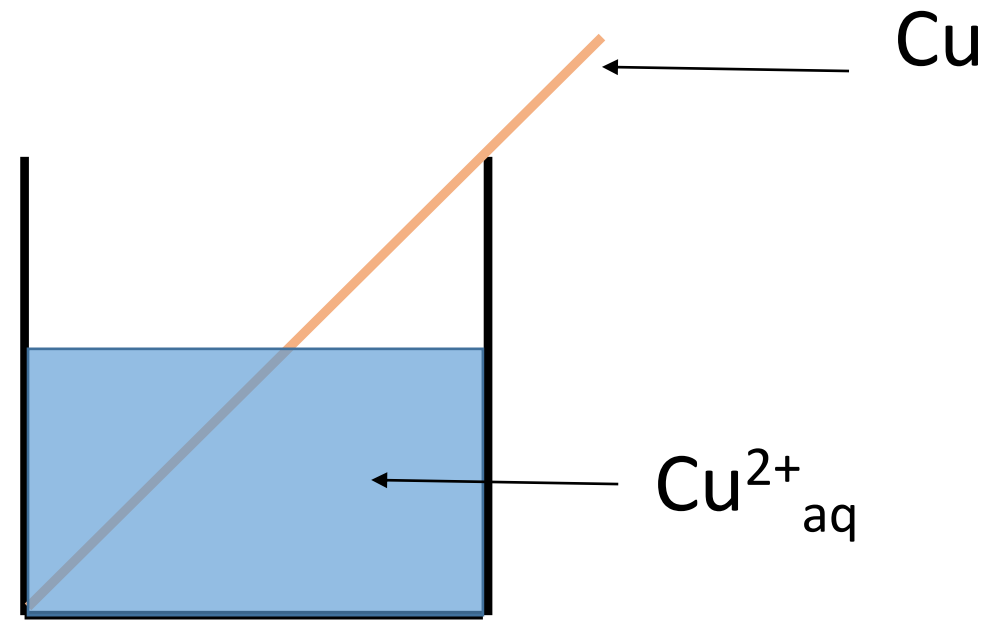
Par abus de langage, on désigne souvent par électrode uniquement le conducteur solide en contact avec la solution. On parle ainsi d'électrodes de platine, de graphite, d'argent...

A tout couple redox $Ox + n e^- = Red$
on peut associer une électrode.
Les électrodes sont de trois types

Electrode de première espèce

Elle est constituée :

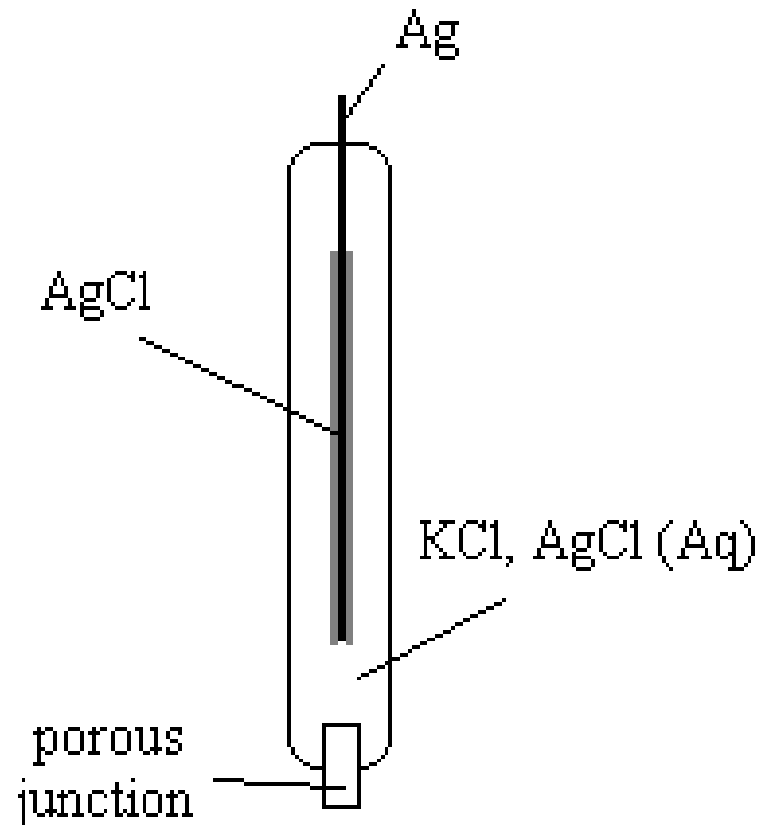
- soit d'un métal plongeant dans la solution de l'un de ses sels,
- soit d'un gaz barbotant dans une solution contenant un ion, forme oxydée ou réduite de ce gaz.



Electrode de deuxième espèce

Une telle électrode est constituée d'un métal en contact avec un composé ionique peu soluble contenant l'un de ses ions.

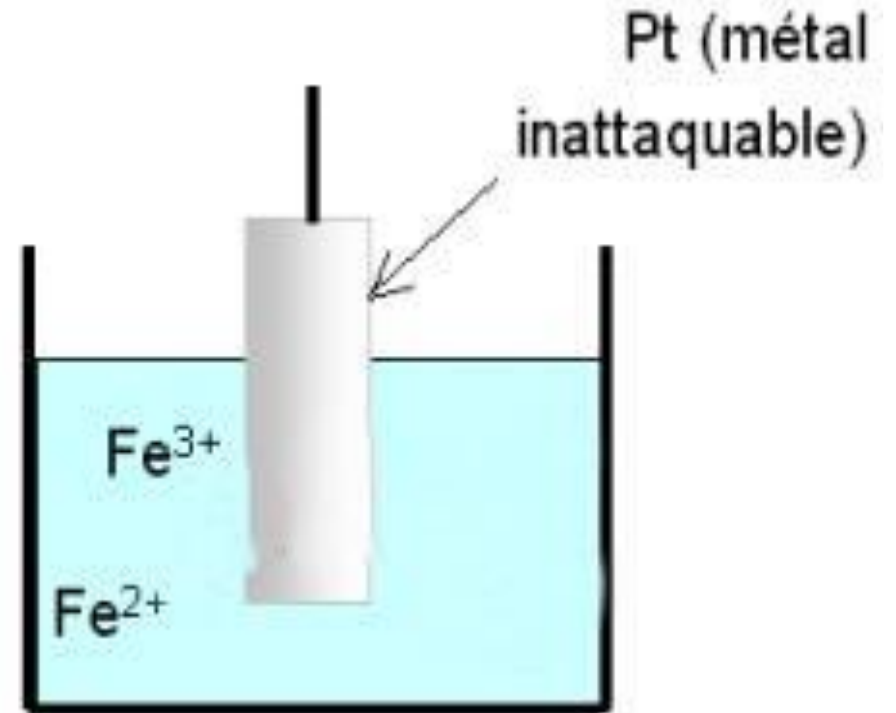
Electrode au chlorure d'Argent.



Electrode de troisième espèce

Métal inerte (inattaquable tel que le platine) plongé dans une solution contenant les formes oxydée et réduite d'un même couple Ox /Red.

Elle prend le potentiel du couple Ox / Red mis en sa présence.



Cellules électrochimiques

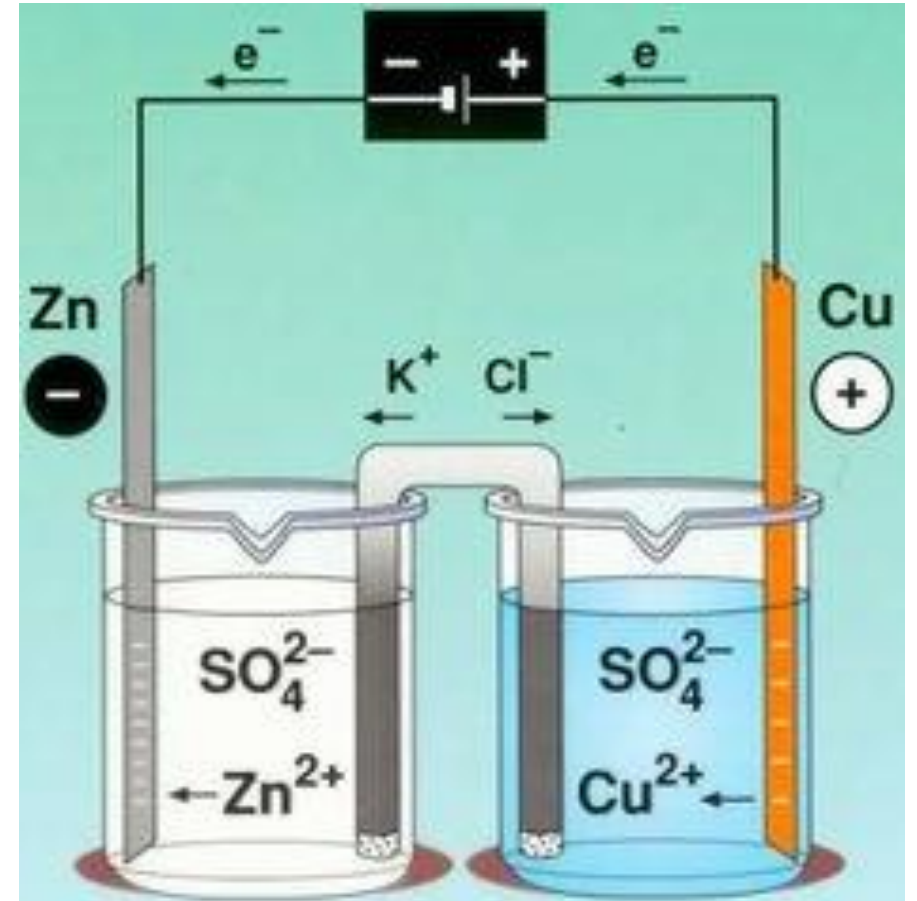
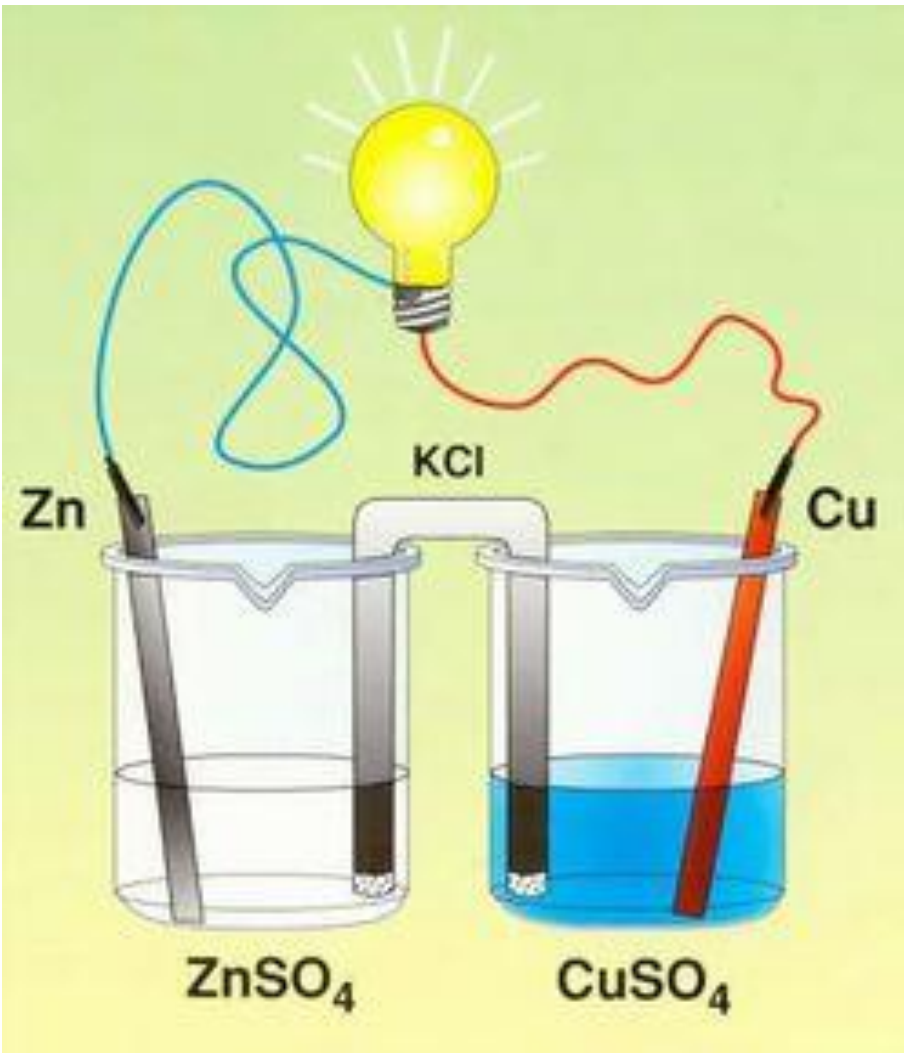
Une cellule électrochimique est l'association de **deux électrodes** plongeant dans un électrolyte (commun ou pas).

Classification selon le comportement électrique de la cellule

- Si on relie les deux électrodes par un fil et des récepteurs, et que la cellule se comporte en générateur, on a **une cellule galvanique (ou pile électrochimique)**.
- Si on impose une certaine ddp aux bornes des deux électrodes avec un générateur électrique, et qu'il résulte des réactions aux deux électrodes, **on a une cellule électrolytique**

Fonctionnement en générateur: pile

Réaction spontanée thermodynamiquement: De l'énergie chimique est transformée en énergie électrique



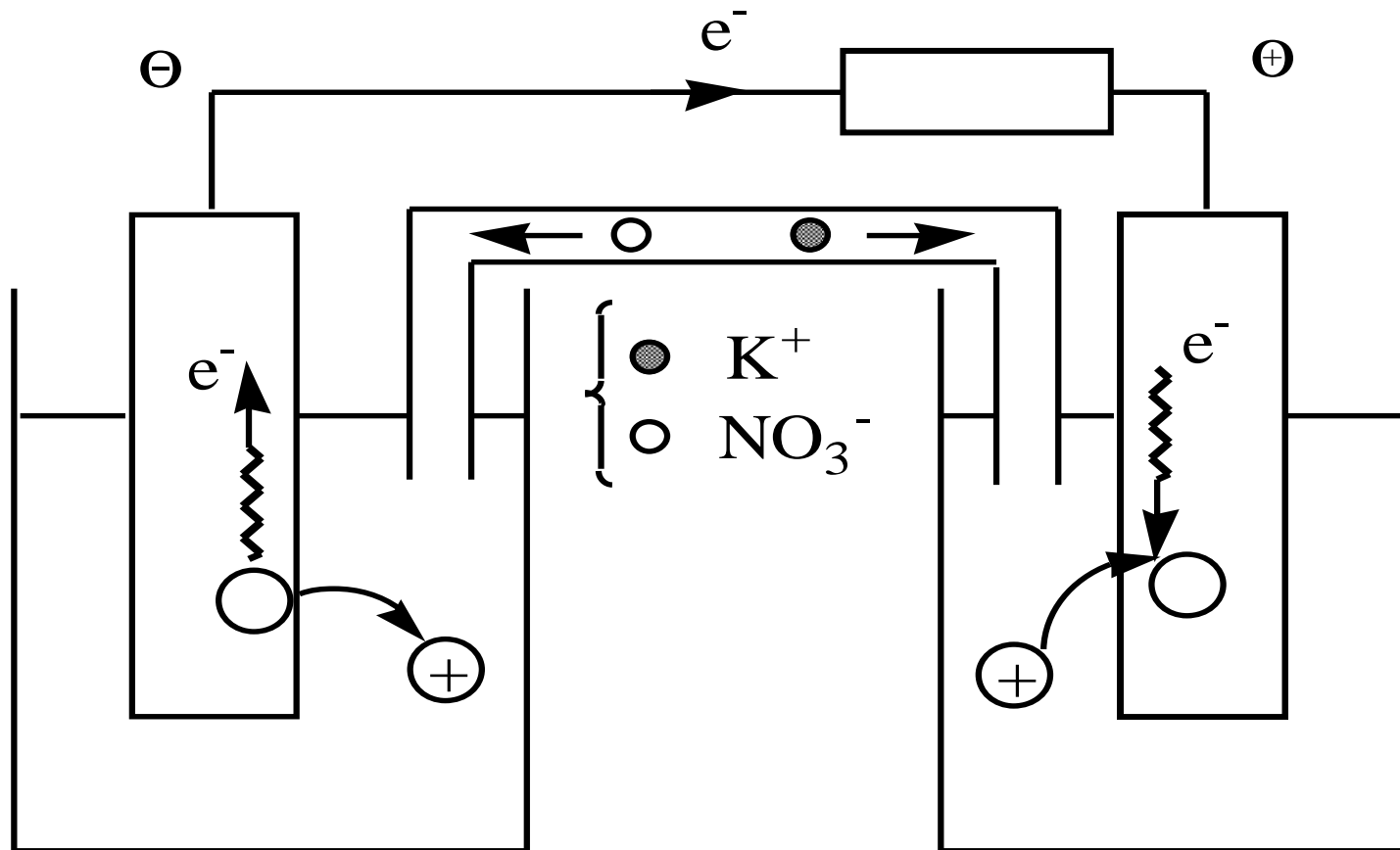
Fonctionnement en récepteur: électrolyseur

Réaction non spontanée thermodynamiquement.

De l'énergie électrique est transformée en énergie chimique

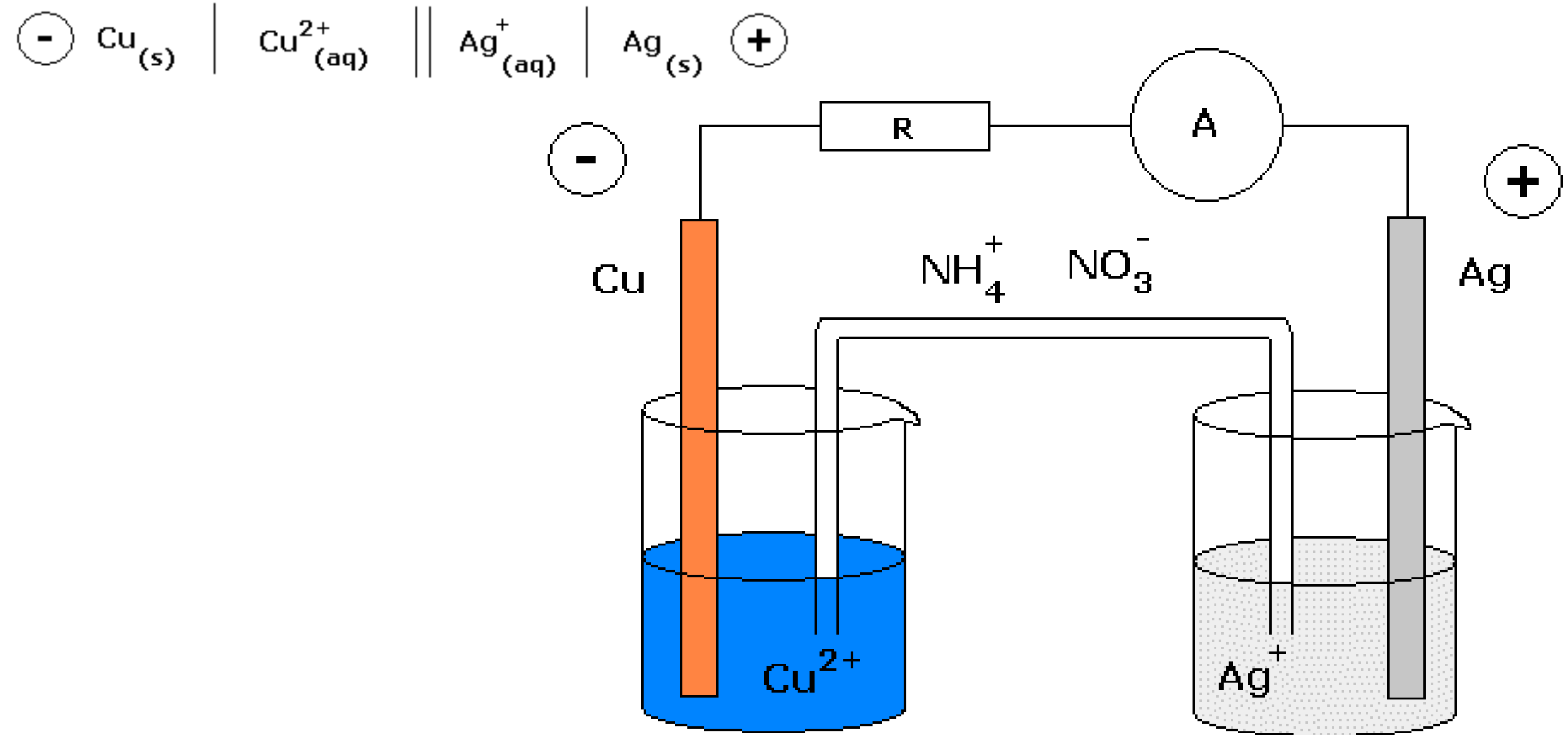
Nomenclature Anode-Cathode: définitions

- L'**anode** est l'électrode qui est le siège de l'oxydation
- La **cathode** est l'électrode qui est le siège de la réduction

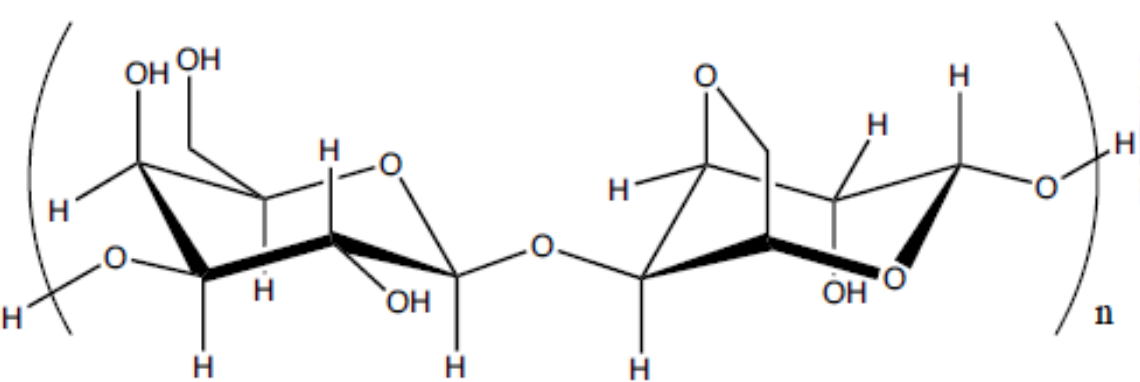


Si les électrolytes ne sont pas communs, le contact électrique est assuré par une membrane semi-perméable ou un pont salin.

Écriture conventionnelle: un trait vertical pour une séparation de phases et un double trait vertical pour pont ou membrane



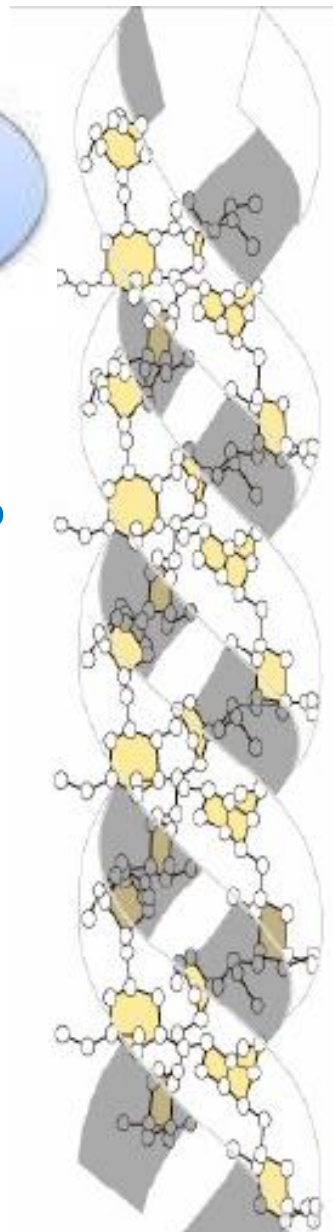
Un pont salin est une solution conductrice, par exemple KNO_3 , KCl ..., figée, pour empêcher la convection, dans un gel agar-agar à l'intérieur d'un tube en U placé entre les deux solutions.



agarose
riche en radicaux hydrophobes $\text{CH}_2\text{-O}$



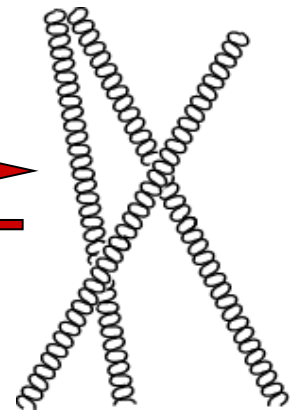
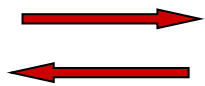
agaropectine
riche en radicaux hydrophiles OSO_3^-



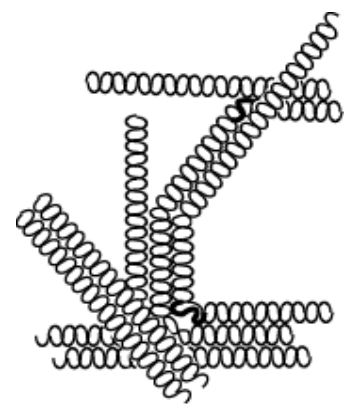
Agar-agar: extrait de diverses algues rouges. Constitué de 65% d'agarose et 35% d'agaropectine (groupes sulfites par estérification).



Pelote statistique



Hélices



Agrégation des hélices, formation du gel



Force électromotrice d'une pile

Réalisation d'une pile

On suppose qu'un oxydant Ox_2 d'un couple redox Ox_2/Red_2 peut oxyder un réducteur Red_1 d'un couple redox Ox_1/Red_1 . Le fonctionnement de la pile est modélisé par deux demi-équations électroniques:



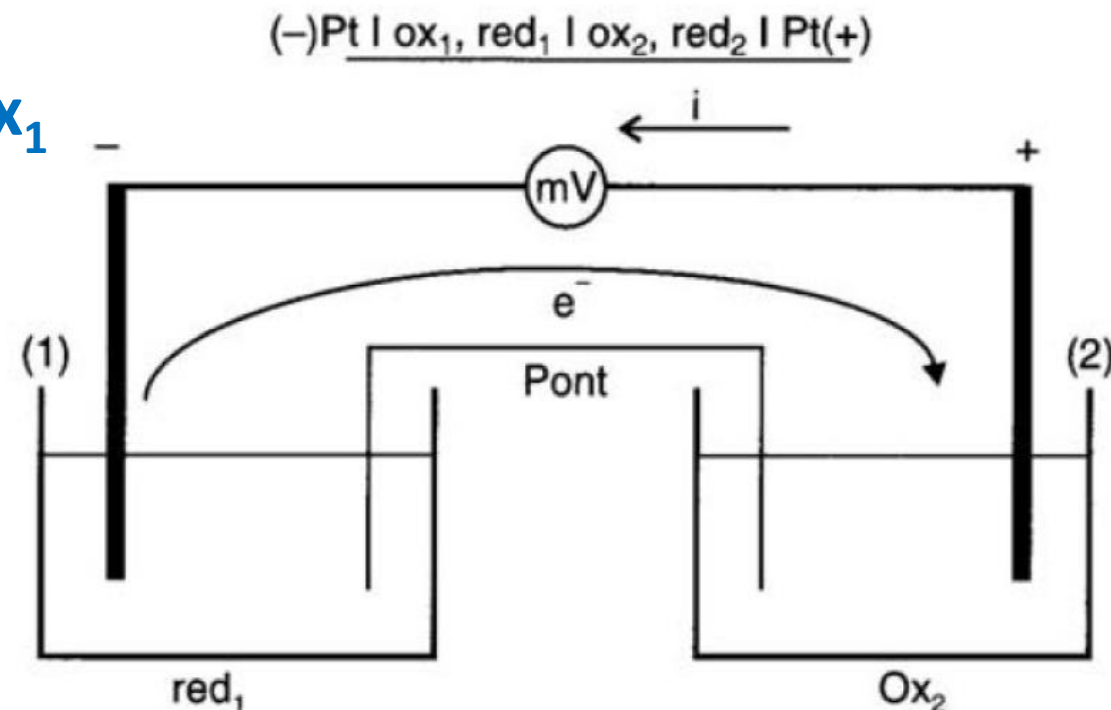
D'où la réaction redox globale :



On peut réaliser cette réaction redox dans une pile :

l'électrode 1 est l'anode (siège d'une oxydation)

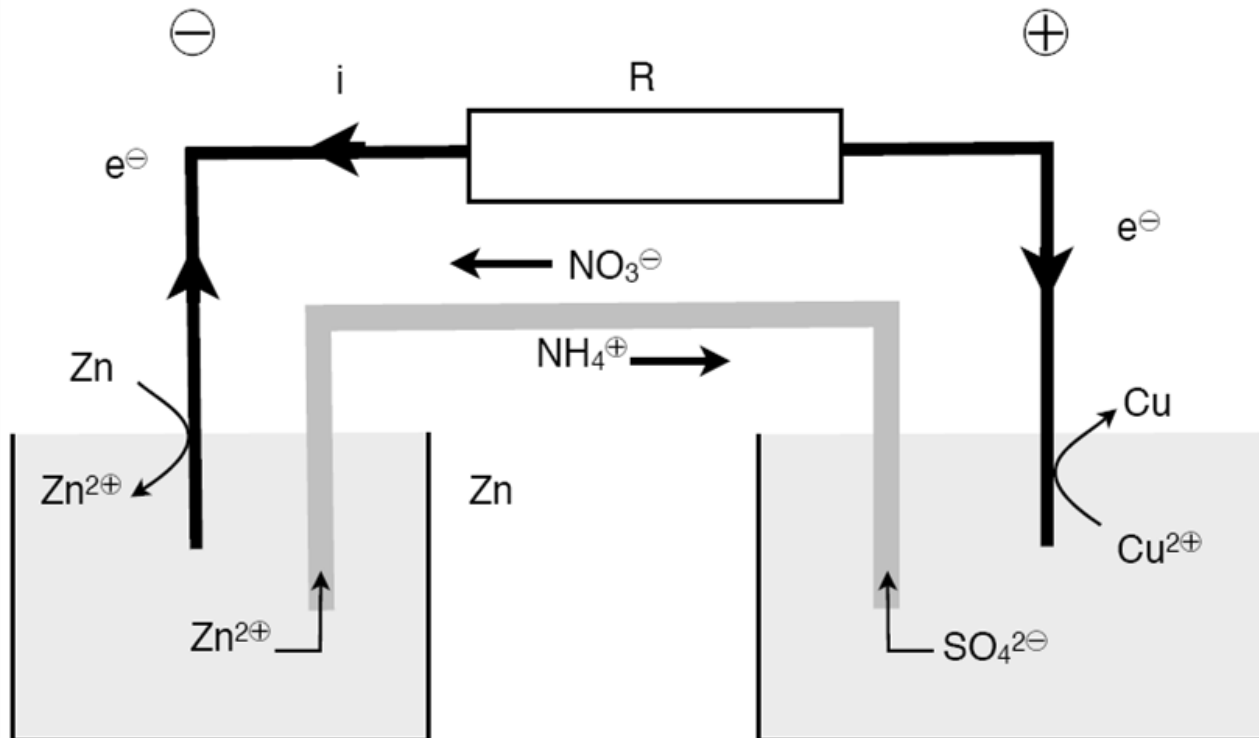
et l'électrode 2 est la cathode (siège d'une réduction).



La différence de potentiel aux bornes d'une cellule électrochimique est égale au potentiel électrique de la borne de plus grand potentiel (pôle +) moins le potentiel de la borne de plus bas potentiel (pôle -).

On appelle force électromotrice f_{em} la valeur limite de cette différence de potentiel pour i qui tend vers 0 à travers la cellule. $f_{em} = (V_D - V_G)_{i=0}$.

On la mesure avec un voltmètre avec une très grande résistance d'entrée.



- Si $i \neq 0$, $ddp \neq e$.
- Si $R \rightarrow \infty$, $i \rightarrow 0$
et $ddp \rightarrow e$

Potentiel d'électrode, définition théorique

Pour un conducteur métallique, noté M, plongeant dans une solution contenant l'un de ses ions ($M^{n+} + ne^- = M_{(s)}$), on appelle potentiel d'électrode la différence de potentiel liée à l'interface métal/solution : $E_{(M^{n+}/M)} = V_M - V_S$ (en V).

On généralise cette définition à tout couple redox, lorsque les deux membres de ce dernier sont en contact avec un conducteur métallique inerte. On pose alors :

$$E_{(ox/red)} = V_M - V_S \text{ (en V) pour tout couple redox.}$$

Une pile étant l'association de deux demi-pile (électrodes) et en l'absence de tension de jonction, on a :

$$fem = e = V_D - V_G = V_D - V_S + V_S - V_G$$

$$fem = e = E_{(ox/red)D} - E_{(ox/red)G} = E_+ - E_-$$

**Le potentiel d'électrode n'est pas directement mesurable.
Seules des mesures de différences de potentiel sont accessibles.**

Il faut choisir une électrode de référence absolue, dont par convention, on définira son potentiel égal à 0V.

On choisit **l'électrode standard à hydrogène ESH** constituée d'un fil de Pt trempant dans une solution contenant des ions H^+ à $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ considérée comme infiniment diluée et $H_{2(g)}$ assimilé à un gaz parfait à $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$ (conditions standard).

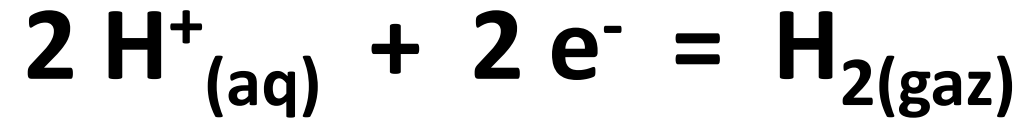
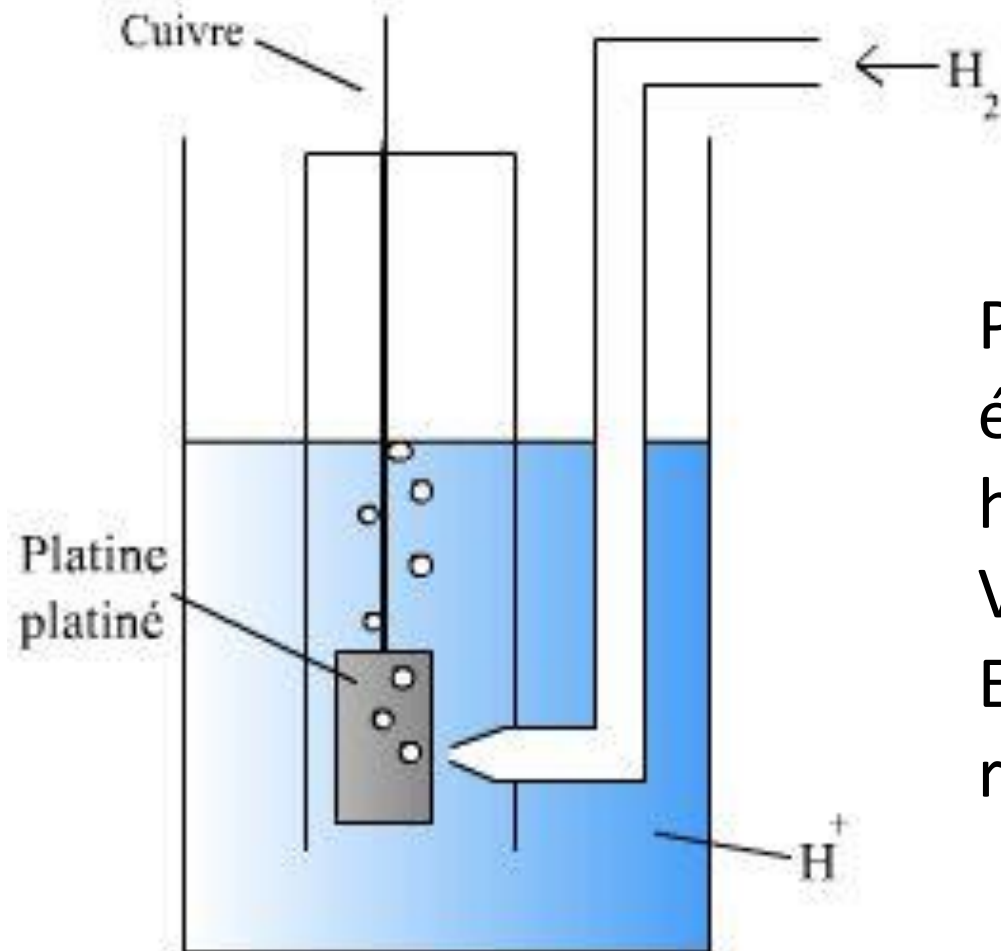
Le potentiel associé à cette électrode est le potentiel standard d'électrode **$E^\circ_{ESH} = 0 \text{ V}$** .

Le potentiel d'électrode est alors la fem de la pile constituée au pôle de droite de l'électrode étudiée, et au pôle de gauche de l'ESH.

$$\mathbf{fem = E(ox/red) - E^\circ_{ESH} = E(ox/red)}.$$

Electrode standard à Hydrogène (SHE) **irréalisable en pratique** mais référence théorique.

Impossible d'avoir en même temps $H^+_{(aq)}$ et $H_{2(gaz)}$ dans l'état standard soit $a(H^+) = 1$ et $P(H_{2(gaz)}) = P^\circ$ i.e. $a(H_{2(gaz)}) = 1$



Pour étudier un couple rédox, on va relier une électrode de ce couple à l'électrode standard à hydrogène et on va mesurer la ddp.

Valable en théorie.

En pratique on utilisera d'autres électrodes de référence (cf plus loin).

Quand les espèces de la demi-pile d'étude sont dans leur **état standard**, on mesure directement le potentiel standard d'électrode $E^\circ_{(\text{ox/red})}$, **ne dépendant que de la température.**

Le potentiel standard est le potentiel si tous les constituants sont dans leur état standard.

On définit pour chaque constituant d'un système un « **état standard** » (activité = 1), dont les caractéristiques sont les suivantes :

- **Pression** standard $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

- **Température** T : pas de T standard.

Chaque T permet de définir un état standard \rightarrow il faut alors toujours préciser T . Souvent $T = 298\text{K}$.

- **Etat physique** :

- Constituant gazeux à T : gaz parfait pur, à T et sous P° ;
- Constituant en phase condensée à T : corps pur dans le même état physique, à T et sous P° ;
- Constituant (soluté) en solution à T : état hypothétique du soluté à dilution infinie à $C^\circ = 1\text{mol.L}^{-1}$, sous P° .
- Solvant : corps pur dans l'état liquide, à T et sous P° .

Le potentiel d'oxydo-réduction est une grandeur thermodynamique associée à un couple oxydant-réducteur.

Il correspond au potentiel d'équilibre d'un conducteur métallique au contact d'un couple redox.

Il s'agit d'une **grandeur théorique, calculable** d'après des données thermodynamiques relatives aux réactions redox mettant en jeu le couple considéré.

En l'absence de particularités cinétiques à l'occasion de l'échange électronique à la surface de l'électrode, **le potentiel redox sera confondu avec le potentiel relatif d'électrode.**

Il est donné par la **formule de Nernst** (admise cette année).

La formule de Nernst pour $\alpha \text{ Ox} + n \text{ e}^- = \beta \text{ Red}$

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})^\alpha}{a(\text{Red})^\beta}$$

A généraliser à tous les couples où apparaissent des protons, ligands etc :

$$E_{(\text{ox/red})} = E^\circ_{(\text{ox/red})} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}^\alpha \prod a_{\text{Ai}}^{\alpha i}}{a_{\text{red}}^\beta \prod a_{\text{Bi}}^{\beta i}} \right)$$

Walther Hermann Nernst

(25 juin 1864 à Briesen, Prusse-Occidentale - 18 novembre 1941, Allemagne)

physicien et chimiste allemand,

lauréat du prix Nobel de chimie de 1920.

Contrairement à Einstein, Nernst a signé le manifeste des 93 en 1914.



La formule de Nernst ne dépend pas des coefficients choisis dans la demi-équation. $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ et $2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{e}^- = 2 \text{Fe}^{2+}$

- Il faut toujours s'appuyer sur une demi-équation équilibrée en milieu acide et non basique car l'état standard est défini pour $\text{pH} = 0$.
- Les électrons ne figurent pas dans le terme logarithmique.
- La formule de Nernst ne s'applique qu'à courant nul.

Le Faraday correspond à $1\text{F} = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ (charge d'une mole d'électrons).

$1\text{F} = N_{\text{A}}\cdot e$.

A 298K, $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,059\text{V}$ ou $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06\text{V}$

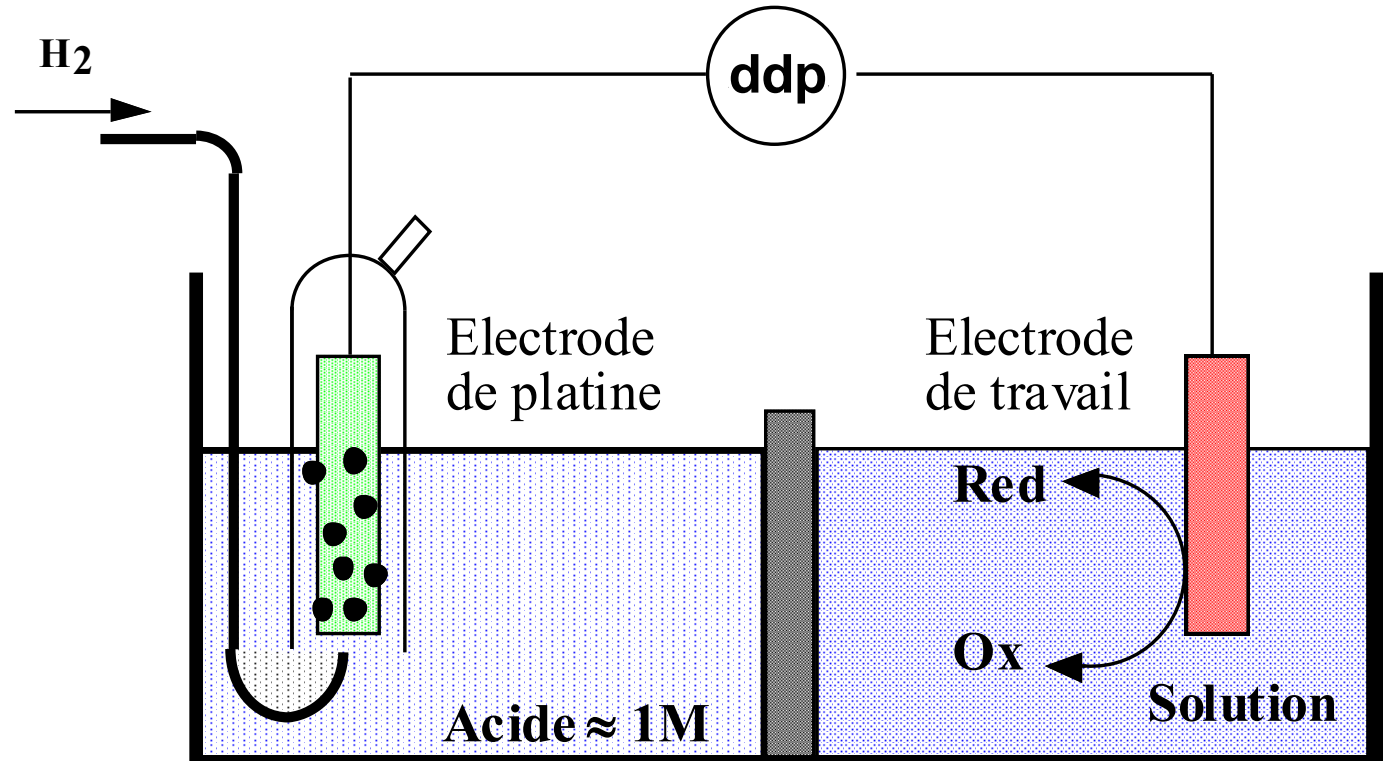
$$E_{(ox/red)} = E^{\circ}_{(ox/red)} + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{a_{ox}^{v_{ox}} \prod a_{Ai}^{\alpha_i}}{a_{red}^{v_{red}} \prod a_{Bi}^{\beta_i}} \right)$$

Comment mesurer E ou E°?

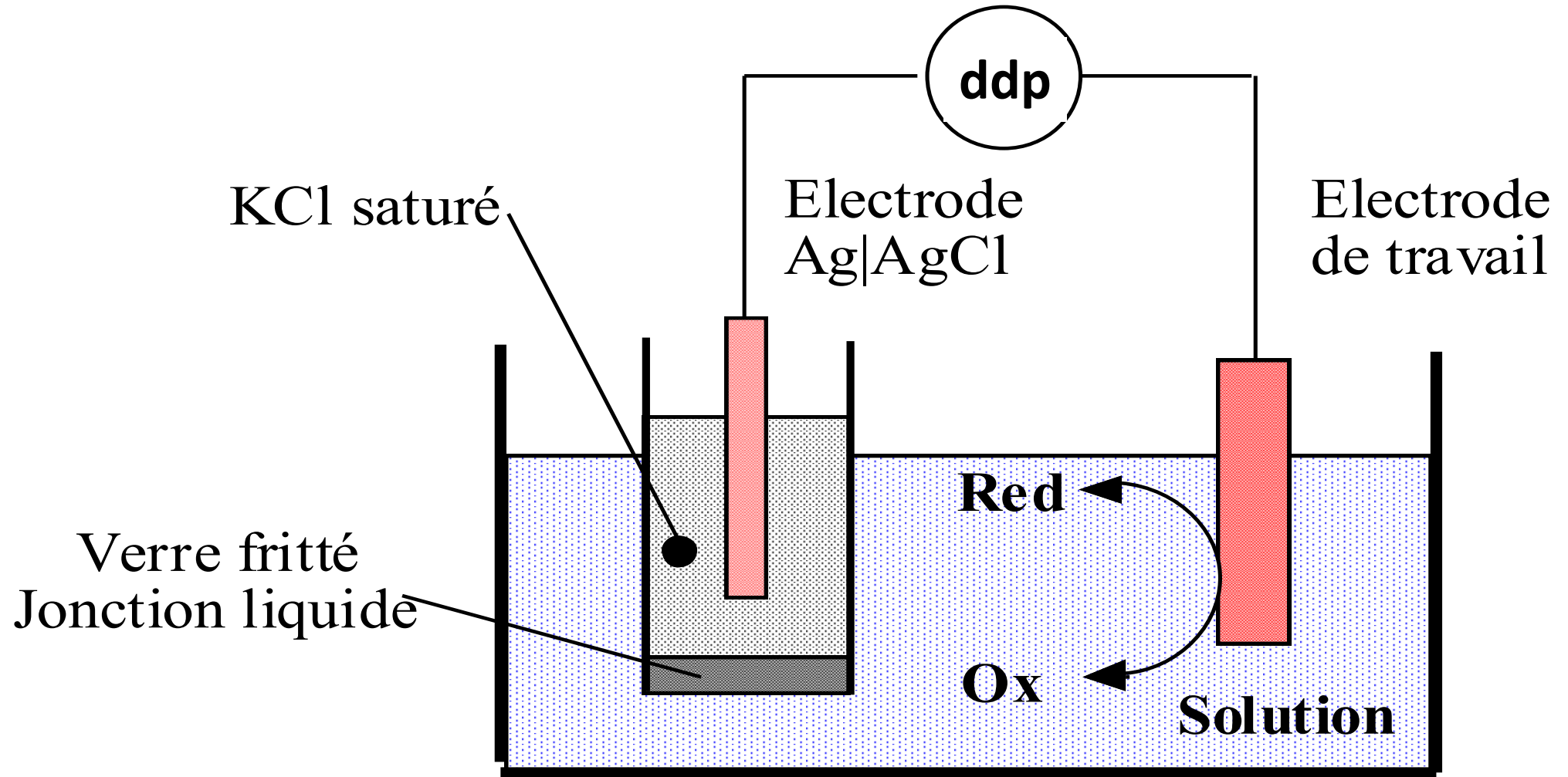
Pile de référence THEORIQUE avec SHE

Voltmètre à haute résistance d'entrée car
l'intensité doit être nulle.

Electrode standard à
Hydrogène
irréalizable en
pratique

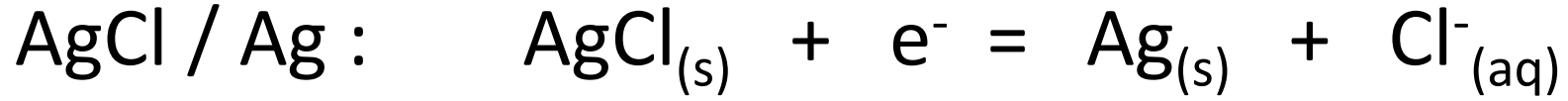


Mesure avec électrode de référence (en pratique)



Toute électrode de référence (i.e. potentiel indépendant de la solution) convient

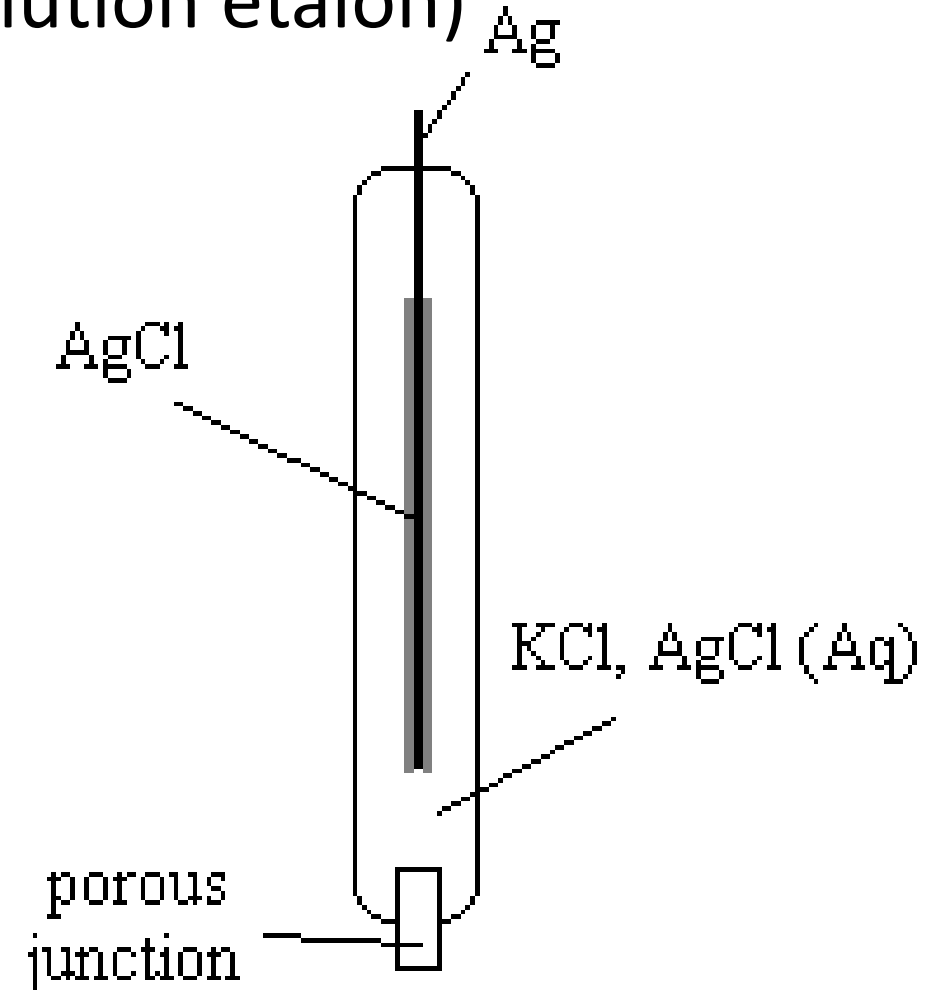
Electrode référence au chlorure d'Argent.



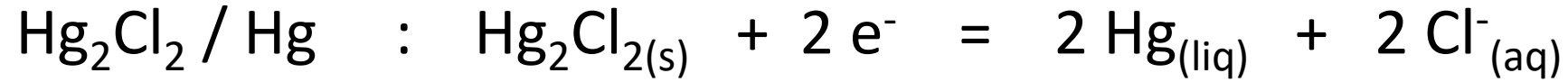
$$E = E^\circ - 0,06 \log [\text{Cl}^-]/C^\circ \text{ à } 298\text{K}$$

Si elle est fabriquée en présence de KCl (solution étalon)

$$\text{alors : } E_{\text{réf}(\text{AgCl}/\text{Ag})} = 0,22 \text{ V}$$



Electrode référence au calomel saturée.

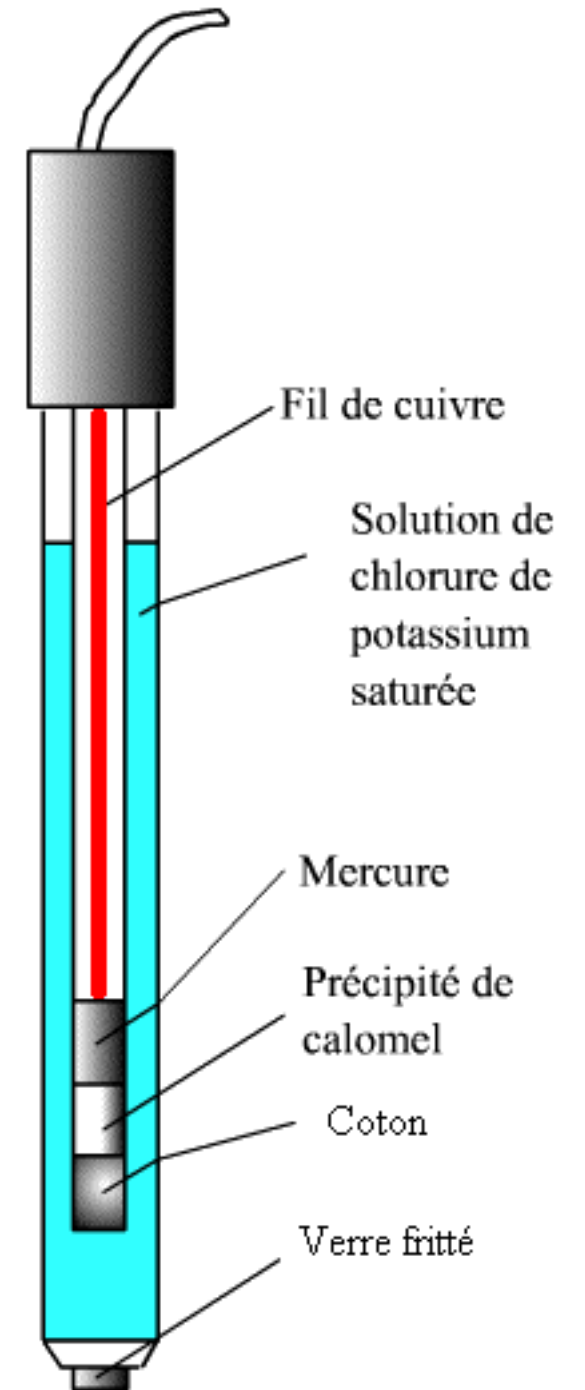
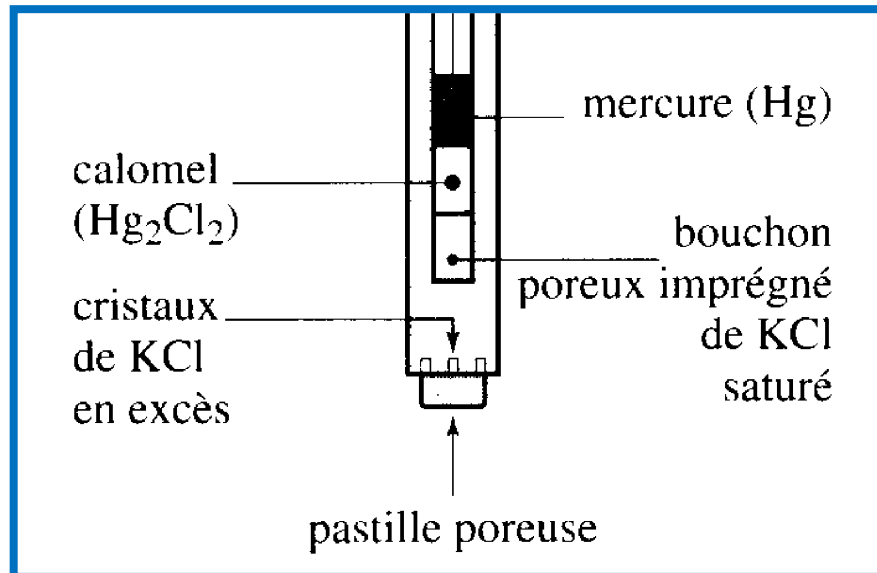


$$E_N = E^\circ - 0,03 \log [\text{Cl}^-]_2 / C^{\circ 2} \text{ à } 298\text{K}$$

En présence d'une solution saturée de KCl :

$$E_{\text{réf(calomel)}} = 0,245 \text{ V à } 298 \text{ K}$$

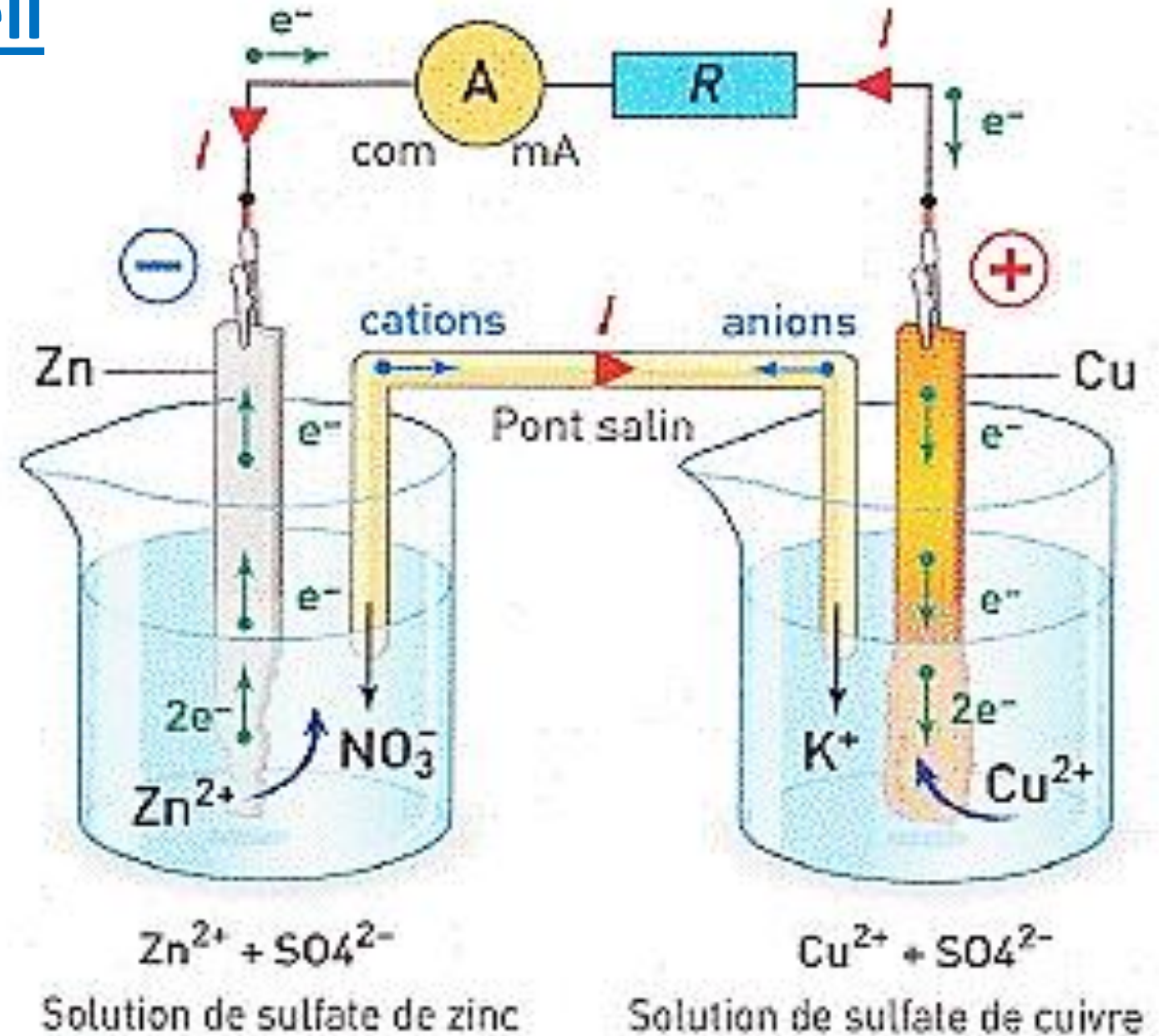
Normalement interdite!



Utilisation de la loi de Nernst: Application à la pile Daniell

On considère à 298K.

$$[\text{Cu}^{2+}]_i = [\text{Zn}^{2+}]_i = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$



Si le circuit est ouvert ou si on relie la pile à un voltmètre d'impédance très grande (au moins $1 \text{ M}\Omega$), $i \sim 0$.

On peut utiliser la formule de Nernst :

$$E_1 = E_{anode}^- = E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Zn^{2+}]}{C^\circ} \right) = -0,76 - 0,03 = -0,79 \text{ V}$$

$$E_2 = E_{cathode}^+ = E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{C^\circ} \right) = +0,34 - 0,03 = +0,31 \text{ V}$$

$$\mathbf{fem = 1,1V}$$

On fait à présent débiter la pile dans une résistance.

L'intensité i est non nulle.

$[Zn^{2+}]$ augmente et $[Cu^{2+}]$ diminue.

E_1 augmente et E_2 diminue. La fem diminue.

Quand la pile est usée, l'équilibre chimique est atteint :
 $E_1 = E_2$ et $fem = 0$.

La capacité d'une pile est quantité maximale d'électricité (charge en coulomb) qu'elle peut fournir au cours de sa décharge jusqu'à atteindre l'état d'équilibre caractérisé par une fem nulle.

$Q = \text{nombre de moles d'électrons échangés} \times F$

Pour calculer la quantité d'électricité qui a traversé le circuit au cours de toute la vie de la pile il faut d'abord déterminer la quantité de matière d'électrons ayant traversés le circuit.

On prendra comme volume de chaque demi-pile : $V = 50 \text{ mL}$.

Pour une mole de Zn^{2+} formé on a 2 moles d'électrons échangés.

$$n(e^-)_{\text{échangé}} = 2 \times_{\text{éq}} \cdot V = 2 \cdot 0,1 \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 0,010 \text{ mol}$$

Il faut ensuite multiplier la quantité de matière d'électrons par la charge d'une mole d'électron (le Faraday). $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$Q_{\text{traversé}} = n(e^-)_{\text{échangé}} \times F$$

$$\text{AN: } Q_{\text{traversé}} = 0,010 \cdot 96500 = 965 \text{ C.}$$

Détermination de la constante d'équilibre d'une réaction



On peut y associer une « pile » reposant sur la même équation.

Si la pile ne débite pas, on peut écrire la loi de Nernst pour chaque couple (298K)

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,06}{2} \log([\text{Zn}^{2+}])$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,06}{2} \log([\text{Cu}^{2+}])$$

$$\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}\right) = \Delta E^\circ - \frac{0,06}{2} \log(Q)$$

A l'équilibre, $Q_{eq} = K^\circ$, $\Delta E = 0$ et $E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})eq} = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})eq}$.

$$\Delta E^\circ = \frac{0,06}{2} \log(K^\circ) \Rightarrow K^\circ = 10^{\frac{\Delta E^\circ}{0,03}} = 4,6 \cdot 10^{36}$$

NB : pour la pile correspondante à la réaction : $fem = \Delta E = \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{K^\circ}{Q}\right)$ à 298 K.

Généralisation

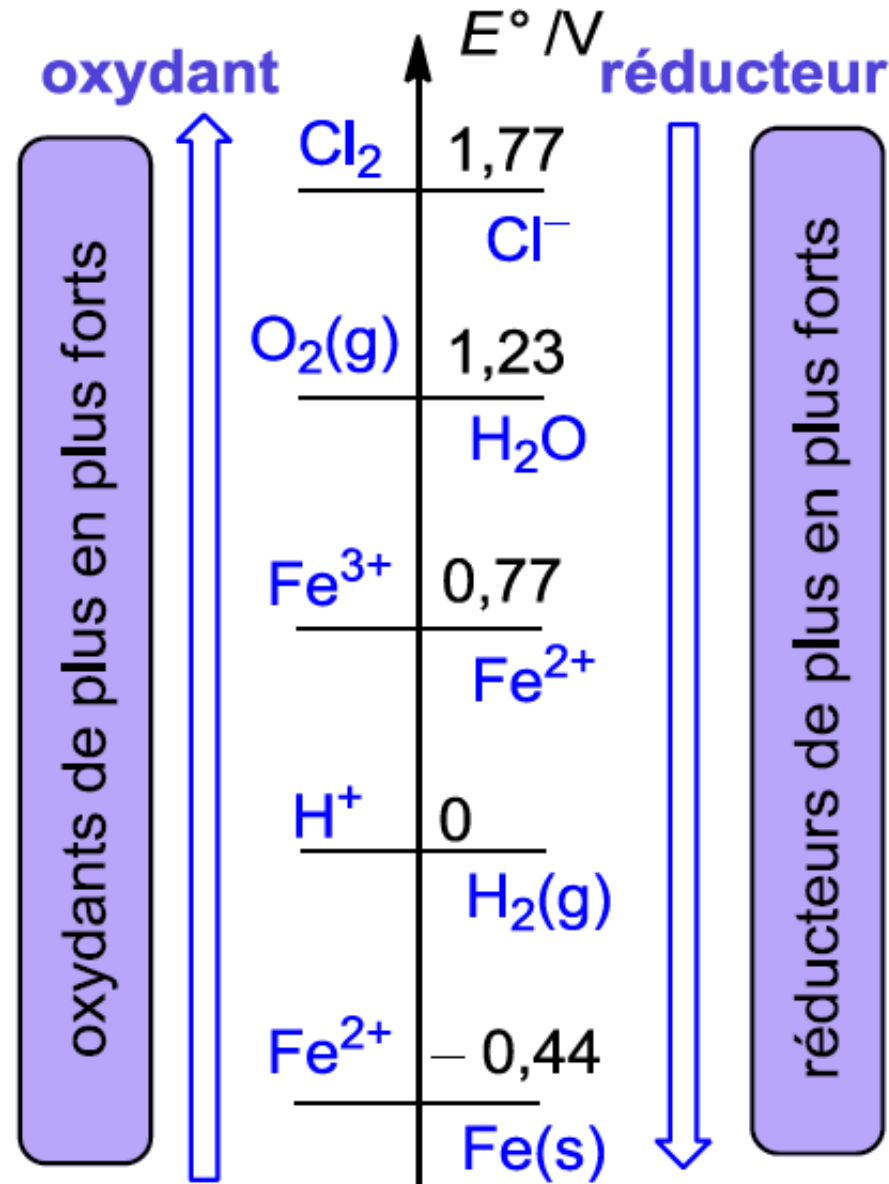
$$K_{298 K}^{\circ} = 10^{\frac{n (E_{ox}^{\circ} - E_{red}^{\circ})}{0,06}}$$

avec

- n le nombre d'électrons échangés,
- E_{ox}° le potentiel standard du couple (ox_2/red_2) de l'oxydant intervenant dans la réaction
- E_{red}° le potentiel standard du couple (ox_1/red_1) du réducteur intervenant dans la réaction.



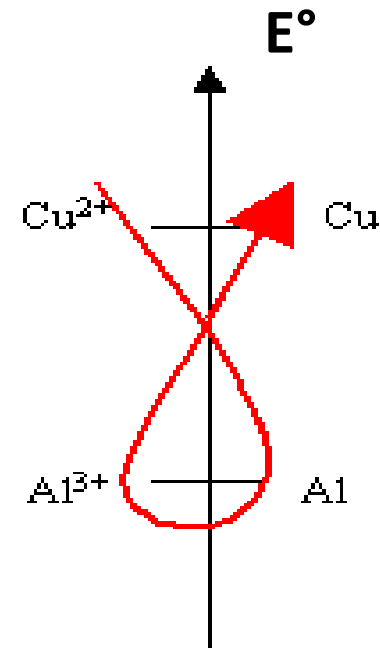
Les potentiels standard sont tabulés à 298K et permettent de classer les couples rédox les uns par rapport aux autres et de prévoir les réactions.



Règle du gamma

Signifie seulement que $K^\circ > 1$.
En effet,

$$K^\circ = \exp\left(\frac{nF(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{RT}\right)$$



Ne donne en aucun cas le sens d'évolution!!
Il faut comparer Q et K pour trancher.

Ox	E° (volt)	Red
$\frac{1}{2} F_2 \text{ gaz}$	2,87	F ⁻
MnO_4^-	1,51	Mn^{2+}
$\frac{1}{2} Cl_2 \text{ gaz}$	1,36	Cl ⁻
$\frac{1}{2} O_2 \text{ gaz}$	1,23	H ₂ O
Ag ⁺	0,80	Ag _(s)
Fe ³⁺	0,77	Fe ²⁺
Cu ²⁺	0,34	Cu _(s)
H ₃ O ⁺	0,00	$\frac{1}{2} H_2 \text{ gaz}$
Fe ²⁺	-0,44	Fe _(s)
Zn ²⁺	-0,76	Zn _(s)
Na ⁺	-2,71	Na _(s)
Cs ⁺	-2,92	Cs _(s)

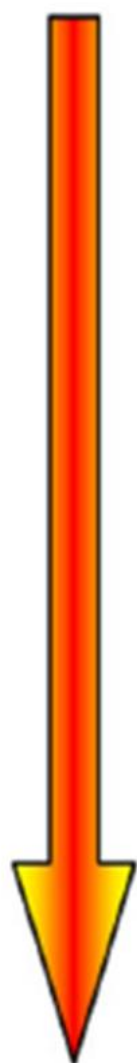
Augmentation de la force de l'oxydant (à gauche) / Augmentation de la force du réducteur (à droite)

POTENTIELS STANDARDS OU NORMAUX À 25 °C
(SÉRIE DE NERNST)

Electrode	Potentiel en volt par rapport à l'électrode n ^o standard hydrogène
Extrémité noble	
Or	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3e \quad + 1,42$
Platine	$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2e \quad + 1,20$
Argent	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e \quad + 0,80$
Mercure	$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2e \quad + 0,79$
Oxygène	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^- \quad + 0,40$
Cuivre	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e \quad + 0,34$
Hydrogène	$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 \quad 0$
Plomb	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2e \quad - 0,13$
Étain	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2e \quad - 0,14$
Nickel	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2e \quad - 0,23$
Cobalt	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2e \quad - 0,30$
Cadmium	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2e \quad - 0,40$
Fer	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e \quad - 0,44$
Chrome	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3e \quad - 0,60$
Zinc	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e \quad - 0,76$
Aluminium	$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3e \quad - 1,66$
Magnésium	$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2e \quad - 2,34$
Extrémité active	

Echelle galvanique du plus noble au moins noble

Plus noble



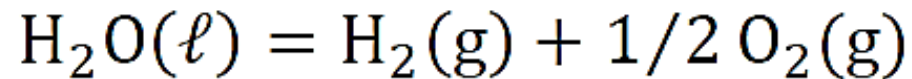
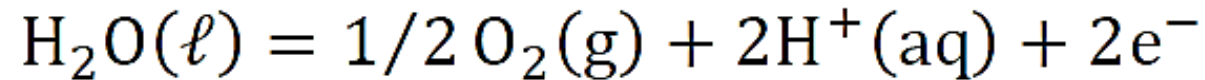
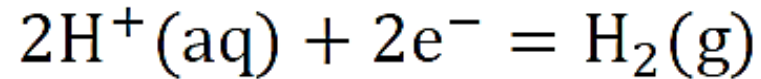
Moins noble

Or
Platine
Palladium
Argent
Mercure
Cuivre
Etain
Plomb
Nickel
Cobalt
Fer
Chrome
Zinc
Titane
Aluminium
Magnésium

À la différence des réactions acido-basiques les constantes seront quasiment toujours TRES grandes devant 1 ou TRES petites devant 1.

les hypothèses posées seront donc (presque) toujours valides.

Et en particulier, La réaction “d’auto-électrolyse” de l’eau, sera toujours considérée comme d’avancement nul !!

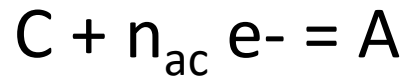
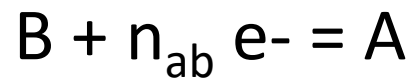


$$K^\circ = 10^{\frac{2 \times (0 - 1,23)}{0,06}} = 10^{-41}$$

Pour déterminer les concentrations des espèces majoritaires en solution on pourra utiliser la méthode de la réaction prépondérante vue dans le chapitre précédent.

Détermination d'un potentiel standard inconnu

Il est fréquent de devoir calculer le potentiel standard d'un nouveau couple correspondant à une combinaison linéaire de deux couples donnés. Si on considère un élément M susceptible d'exister sous les degrés d'oxydation a, b et c. On suppose connus $E^\circ_{(B/A)}$ et $E^\circ_{(C/B)}$. **Détermination de $E^\circ_{(C/A)}$?**



$$E_{B/A} = E^\circ_{B/A} + \frac{0,06}{n_{ab}} \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$$

$$E_{C/B} = E^\circ_{C/B} + \frac{0,06}{n_{bc}} \log\left(\frac{[C]}{[B]}\right)$$

$$E_{C/A} \stackrel{+}{=} E^\circ_{C/A} + \frac{0,06}{n_{ac}} \log\left(\frac{[C]}{[A]}\right)$$

La coexistence à l'équilibre des trois espèces implique l'égalité des potentiels :

$$E_{(B/A)} = E_{(C/B)} = E_{(C/A)} = E$$

$$(n_{ac}) = (n_{ab}) + (n_{bc})$$

$$(n_{ac}) E = (n_{ab}) E + (n_{bc}) E$$

$$n_{ac} E^{\circ}_{C/A} + 0,06 \cdot \log \left(\frac{[C]}{[A]} \right) = n_{ab} E^{\circ}_{B/A} + 0,06 \cdot \log \left(\frac{[B]}{[A]} \right) + n_{bc} E^{\circ}_{C/B} + 0,06 \cdot \log \left(\frac{[C]}{[B]} \right)$$

$$E^{\circ}_{C/A} = \frac{n_{ab} E^{\circ}_{B/A} + n_{bc} E^{\circ}_{C/B}}{n_{ac}}$$

On donne $E^{\circ}_1 = E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$ et $E^{\circ}_2 = E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$. **$E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) ??$**

Diagrammes de prédominance ou d'existence

Généralisation des notions introduites à propos de l'acidobasicité.

➔ Recherche de la forme prédominante suivant le potentiel.

1) Cas des formes Ox et Red en solution

a) Ox et Red de même stoechiométrie

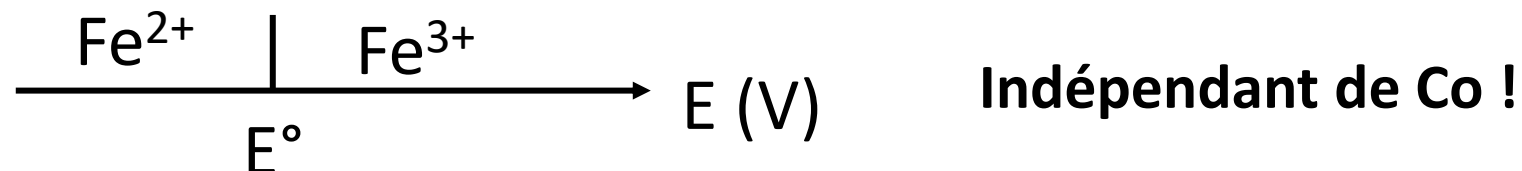
$$Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+} \quad E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$
$$\text{soit à } T = 298 \text{ K} \quad E = E^{\circ} + 0,06 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

On assimile l'activité des espèces en solution à leur concentration en mol/L.

Si la concentration de tracé (ou de travail) soit la concentration totale en élément fer introduite est $Co = [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}]$.

$$\text{Frontière: } [Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = \frac{Co}{2} \Rightarrow E = E^{\circ} = 0,77 \text{ V à } T = 298 \text{ K}$$

$$\text{Prédominance: } [Fe^{2+}] > [Fe^{3+}] \Rightarrow E < E^{\circ} \text{ à } T = 298 \text{ K}$$



b) Ox et Red de stoechiométrie différente

$$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^- \quad E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[\text{Br}_2]C^\circ}{[\text{Br}^-]^2}\right)$$

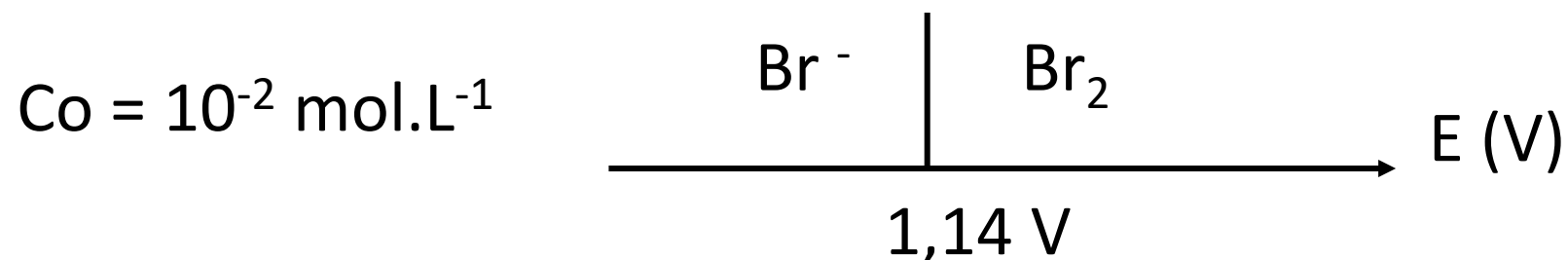
soit à T = 298 K $E = E^\circ + 0,03 \log\left(\frac{[\text{Br}_2]C^\circ}{[\text{Br}^-]^2}\right)$

Convention 1 : Choix d'une concentration arbitraire de Tracé Co. La frontière s'obtient en considérant que toute espèce dissoute a une concentration arbitrairement fixée (elle est précisée dans un énoncé) $[\text{Br}^-] = C_0$ et $[\text{Br}_2] = C_0$.

Frontière: $[\text{Br}_2] = [\text{Br}^-] = C_0 \Rightarrow E = E^\circ + 0,03 \log\left(\frac{C_0}{C_0}\right)$ à T = 298 K

Avec $E^\circ = 1,08\text{V}$ et $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $E = 1,14 \text{ V}$.

Si $E > 1,14 \text{ V} \Rightarrow [\text{Br}_2] > [\text{Br}^-]$ et l'oxydant est prédominant



b) Ox et Red de stoechiométrie différente

$$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^- \quad E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[\text{Br}_2]C^\circ}{[\text{Br}^-]^2}\right)$$

$$\text{soit à } T = 298 \text{ K} \quad E \\ = E^\circ + 0,03 \log\left(\frac{[\text{Br}_2]C^\circ}{[\text{Br}^-]^2}\right)$$

Convention 2: Choix d'une concentration arbitraire totale atomique et équirépartition de l'élément entre deux degrés d'oxydation. Soit C_0 la concentration totale en élément brome introduite.

$$[\text{Br}^{(0)}] + [\text{Br}^-] = C_0 \\ = 2[\text{Br}_2] + [\text{Br}^-], \quad \text{Frontière: } [\text{Br}^{(0)}] = [\text{Br}^-]$$

$$\Rightarrow 2[\text{Br}_2] = [\text{Br}^-] = \frac{C_0}{2}$$

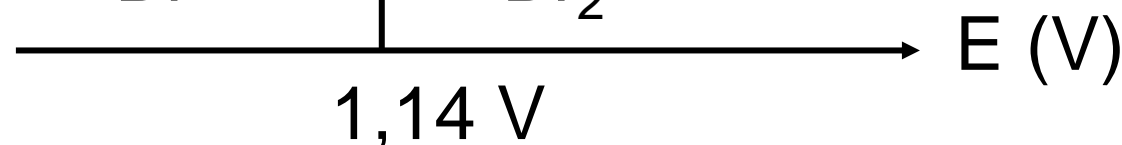
$$E = E^\circ + 0,03 \log\left(\frac{\left(\frac{C_0}{4}\right)^2 C^\circ}{\left(\frac{C_0}{2}\right)^2}\right) = E^\circ + 0,03 \log\left(\frac{C^\circ}{C_0}\right) \quad \text{à } T$$

$$= 298 \text{ K}$$

Br^-

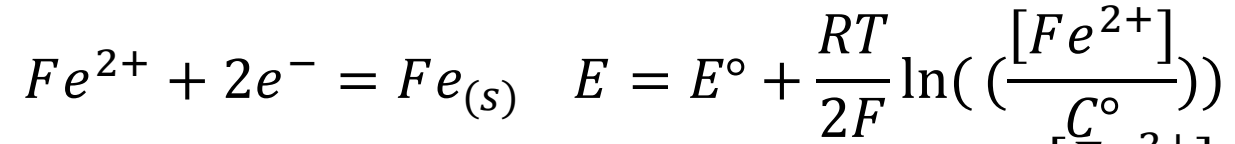
Br_2

$$C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$



Les deux conventions ne donnent pas nécessairement la même expression littérale mais toujours le même ordre de grandeur.

2) Présence d'une forme solide



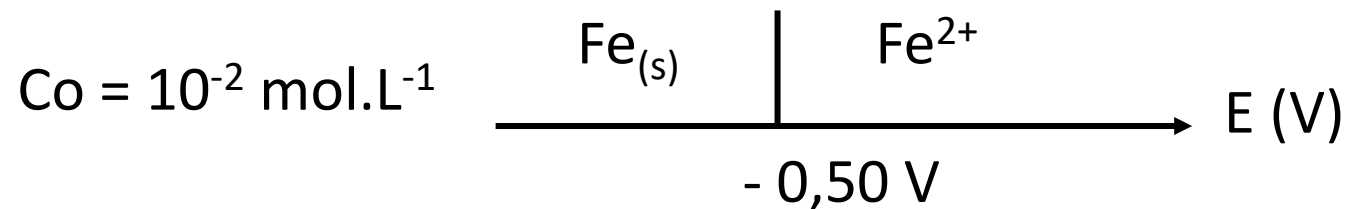
$$\text{soit à } T = 298 \text{ K} \quad E = E^{\circ} + 0,03 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{C^{\circ}}\right) \text{ avec } E^{\circ} = -0,44V$$

Convention 1: On égale l'espèce soluble à la concentration de Tracé Co

$$\text{Pour } Co = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, \text{ on a } E = -0,50 \text{ V}$$

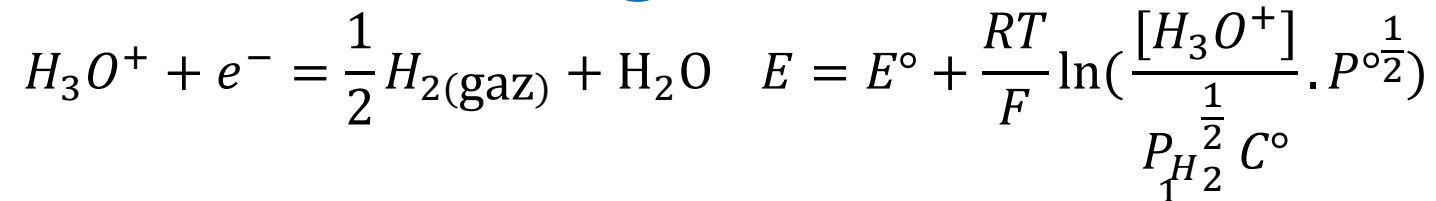
Si $E > -0,50 \text{ V}$, cela signifie $[Fe^{2+}] > Co$ et si $E < -0,50 \text{ V}$, $[Fe^{2+}] < Co$

Convention 2 : Soit Co la concentration totale en élément Fe(II) introduite. Au premier dépôt métallique (trace), $[Fe^{2+}]_{lim} = Co$ et donc $E_{lim} = E^{\circ} + 0,03 \log Co/C^{\circ}$.



Pour le solide, il s'agit d'un domaine d'existence et non de prédominance

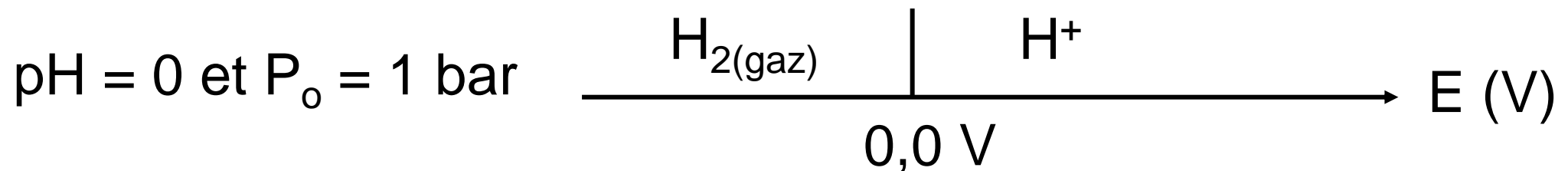
3) Présence d'une forme gazeuse



$$\text{soit à } T = 298 \text{ K} \quad E = E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[H_3O^+] P^\circ^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}} C^\circ} \right) \text{ avec } P_{H_2} \text{ en bar}$$

Convention : La pression de l'espèce gazeuse est fixée à une pression arbitraire de tracé P_o .

Pour $P_o = 1 \text{ bar}$, la frontière dépend alors de la concentration comme dans les cas précédents



Influence du pH sur la nature d'un couple redox

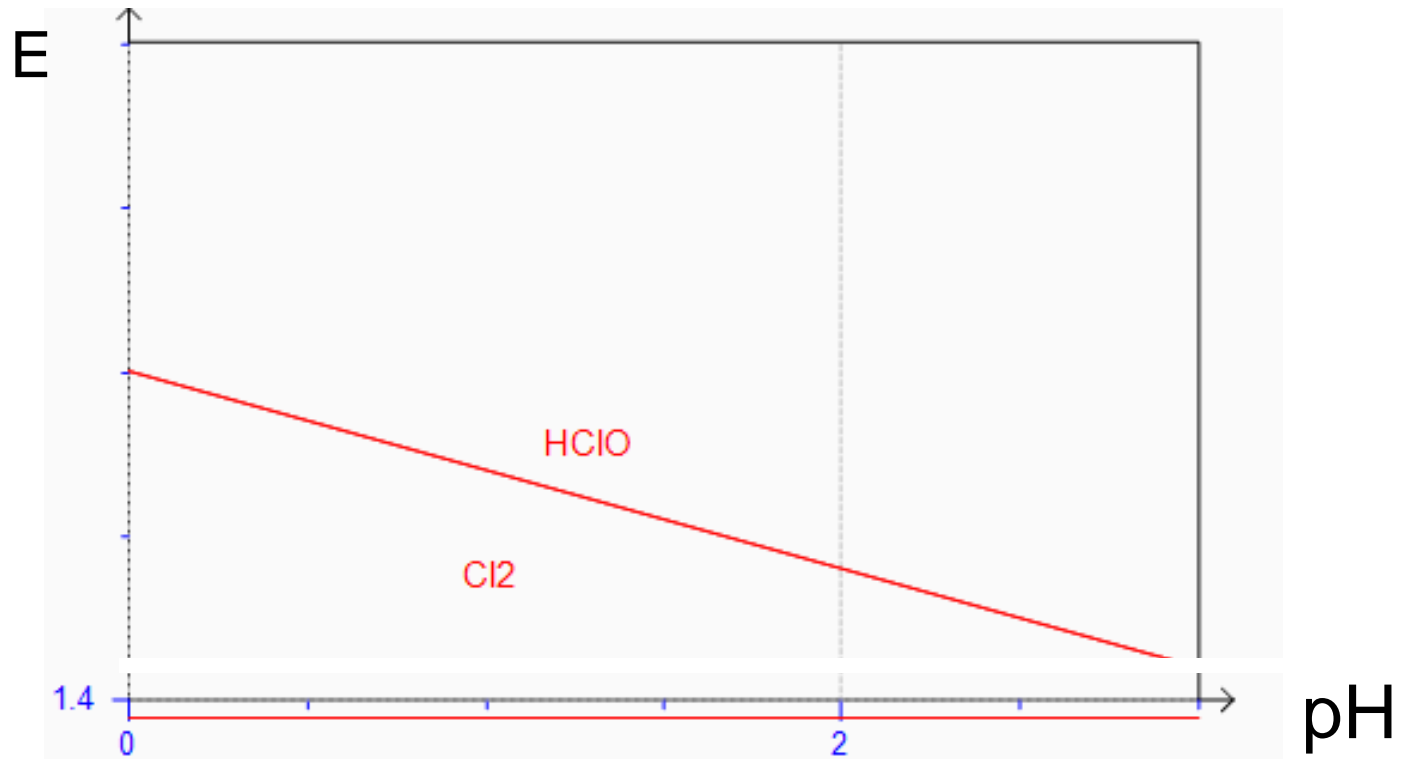
Les propriétés redox sont influencées par le pH dès lors que la demi-équation fait intervenir des ions H^+ .

Prenons l'exemple du couple $HOCl/Cl_2$: $2 HOCl + 2 H^+ + 2 e^- = Cl_2 + 2 H_2O$

Le potentiel redox du couple s'écrit :
$$E = E_1^\circ + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[HOCl]^2 \cdot [H^+]^2}{[Cl_2] \cdot (C^\circ)^3}\right)$$

alors si on fixe le rapport $\frac{[HOCl]^2}{[Cl_2]C^\circ}$ le potentiel redox E est une fonction linéaire du pH

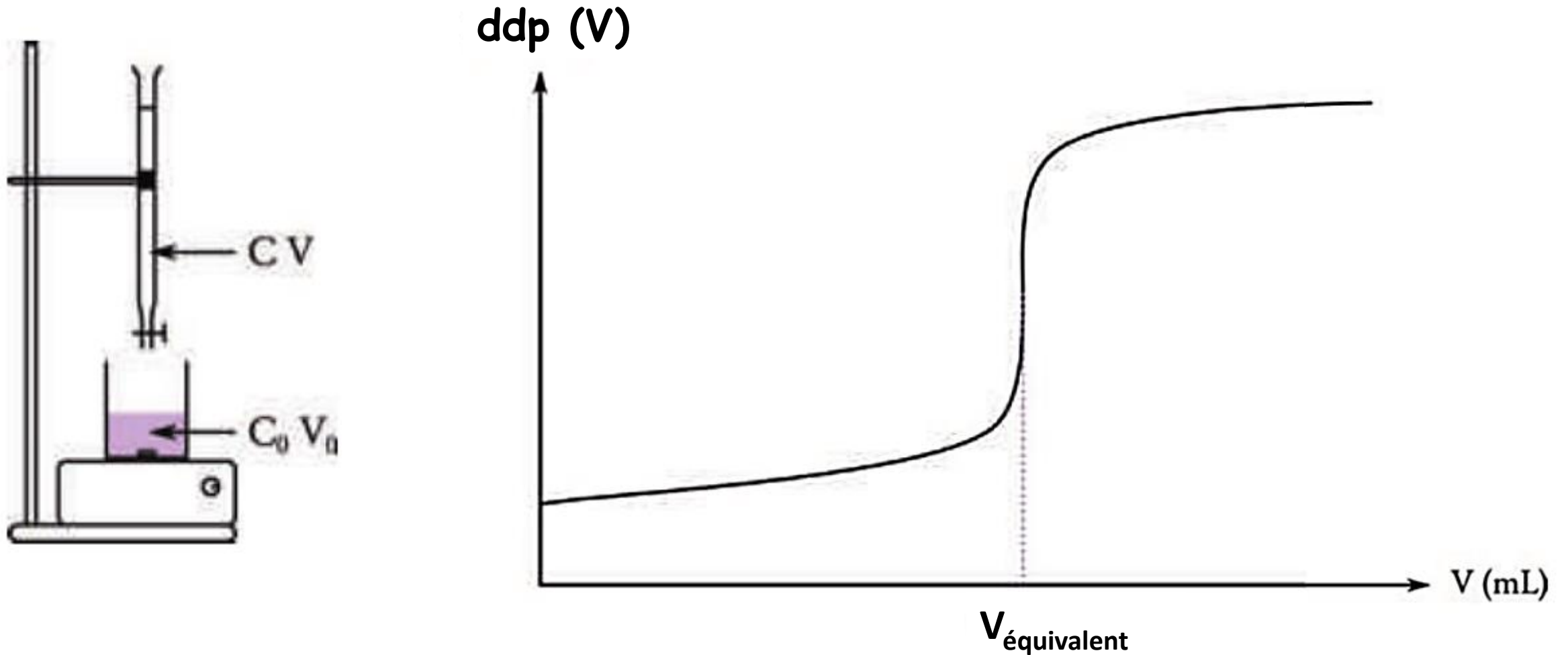
$$E = E_1^\circ + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[HOCl]^2}{[Cl_2]C^\circ}\right) - 2,3 \frac{RT}{F} pH$$



Si on se trouve au dessus de la droite, pour un pH donné, alors le terme $[\text{HOCl}]^2 / ([\text{Cl}_2]C^\circ)$ est supérieur à la valeur fixée conventionnellement pour le tracé de la droite, donc $[\text{HOCl}]$ a augmenté et $[\text{Cl}_2]$ diminué, par rapport à la frontière.

Le domaine situé au dessus de la droite indique donc une prédominance de HOCl et le domaine inférieur, un prédominance de Cl_2 .

Dosages potentiométriques à intensité nulle en TP, 2^{ème} année...



Oxydant ou réducteur dans la burette?

Le potentiel standard est le potentiel lorsque toutes les espèces sont à l'état standard. Si H^+ est utilisé pour équilibrer la réaction, la valeur de E° correspond à un état pour lequel l'activité de H^+ est égale à 1 soit un $pH = 0$ (cas le plus fréquent dans les tables qui donnent des valeurs de potentiels standard). Idem la température usuelle dans les tables est prise à 298 K.

Prenons l'exemple du couple H_2O/H_2 : $2 H^+ + 2 e^- = H_2$

Le potentiel redox du couple s'écrit : $E = E^\circ(T) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[H^+]^2 P^\circ}{P(H_2) C^{\circ 2}}\right)$

$$E = E^\circ(T) + \frac{RT}{2F} \ln(10) \cdot \log\left(\frac{[H^+]^2}{C^{\circ 2}}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P^\circ}{P(H_2)}\right)$$

$$E = E^\circ(T) - \frac{RT}{F} \ln(10) \cdot pH + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P^\circ}{P(H_2)}\right)$$

Potentiel standard apparent si on fixe T et pH

E° en V quand pH = 7 et T = 310 K (37°C)... pour les biologistes...



**Ce symbole \longleftrightarrow
est réservé en
mésomérie en
chimie.**

Acétate + 2 H ⁺ + 2e	\longleftrightarrow	Acétaldéhyde	- 0.58
2 H ⁺ + 2e	\longleftrightarrow	H ₂	- 0.421
Cétoglutarate + CO ₂ + 2 H ⁺ + 2e	\longleftrightarrow	isocitrate	- 0.38
NAD ⁺ + 2 H ⁺ + 2e	\longleftrightarrow	NADH, H ⁺	- 0.32
NADP ⁺ + 2 H ⁺ + 2e	\longleftrightarrow	NADPH, H ⁺	- 0.32
Acétaldéhyde + 2 H ⁺ + 2e	\longleftrightarrow	éthanol	- 0.197
Pyruvate + 2 H ⁺ + 2e	\longleftrightarrow	lactate	- 0.185
Fumarate + 2 H ⁺ + 2e	\longleftrightarrow	succinate	- 0.03
Ubiquinone + 2 H ⁺ + 2e	\longleftrightarrow	ubiquinol	+ 0.10
2 Cyt b ₆ ox + 2e	\longleftrightarrow	2 Cyt b ₆ red	- 0.06
2 Cyt b ₅₅₉ ox + 2e	\longleftrightarrow	2 Cyt b ₅₅₉ red	+ 0.055
2 Cyt. C ox + 2e	\longleftrightarrow	2 Cyt. C red	+ 0.254
2 Cyt f ox + 2e	\longleftrightarrow	2 Cyt f red	+ 0.365
2 Cyt. a ₃ ox + 2e	\longleftrightarrow	2 Cyt. a ₃ red	+ 0.385
½ O ₂ + 2 H ⁺ + 2e	\longleftrightarrow	H ₂ O	+ 0.815