

CHIM.3 : REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

Plan du cours

I) Présentation des réactions d'oxydoréduction.....	2
A) Définitions.....	2
B) Les nombres d'oxydation.....	4
C) Ecriture des réactions redox.....	5
II) Pile électrochimique, Potentiel d'électrode et formule de Nernst.....	8
A) Principe d'une pile électrochimique.....	8
B) Potentiel d'électrode ou potentiel redox.....	11
III) Etude quantitative des réactions redox.....	15
A) Constante d'équilibre et potentiel redox standard.....	15
B) Application à la stabilité des solutions.....	Erreur ! Signet non défini.
C) Etude d'une pile en fonctionnement.....	20
IV) Titrage redox (avec réaction d'oxydo-réduction).....	22
A) Suivi potentiométrique.....	22
B) Suivi colorimétrique.....	24

Au programme

Extrait du programme officiel : partie 7 : Transformations de la matière, bloc 3 : Oxydants et réducteurs, réactions d'oxydo-réduction

Les réactions ... d'oxydoréduction ...interviennent dans de nombreux développements technologiques et lors d'analyses de qualité et de conformité : générateurs électrochimiques, ..., analyses environnementales, lutte contre la corrosion... Les choix pédagogiques relatifs au contenu des séances de travail expérimental contribuent à contextualiser ces enseignements et constituent une nouvelle occasion d'aborder la thématique « Mesure et incertitudes ». Les titrages sont étudiés exclusivement en travaux pratiques dans le cadre de situations authentiques présentant un intérêt en termes d'analyses.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Transformation modélisée par une réaction d'oxydo-réduction. Couple oxydant-réducteur. Nombre d'oxydation.	Identifier un transfert d'électrons et écrire une réaction d'oxydo-réduction à partir de données expérimentales ou des couples oxydant-réducteurs mis en jeu. Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
Pile, demi-piles, pont salin, tension à vide, réactions électrochimiques aux électrodes. Potentiel d'électrode, potentiel standard, relation de Nernst, électrode standard à hydrogène.	Justifier la séparation des réactifs dans deux demi-piles et l'utilisation d'un pont salin. Exploiter la relation de Nernst. Modéliser et schématiser le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode, ou à partir d'une mesure d'intensité de courant. Réaliser une pile et étudier son fonctionnement.
Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction. Domaine de prédominance. Force comparée des oxydants et des réducteurs.	Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.

Formation expérimentale - partie 2 : Mesures et capacités expérimentales, bloc 5 : Transformation de la matière

Notions et contenus	Capacités exigibles
Réalisation et étude de piles.	Mettre en œuvre des piles et déterminer leurs caractéristiques à vide ou en fonctionnement.

Les réactions d'oxydoréduction jouent un rôle très important en biochimie, notamment dans la photosynthèse et la respiration cellulaire, mais aussi dans des applications agroalimentaires telles que la fabrication du vinaigre ou du vin. Elles sont également au cœur de différents domaines de la chimie : traitement de l'eau, méthodes d'analyse chimique (dont la manganimétrie et l'iodométrie). On peut également citer de très nombreuses applications : industrie métallurgique (l'oxydoréduction étant la base de l'extraction de la quasi-totalité des métaux, mais aussi des processus de dépôt de couche fine de métaux tels que le chromage), générateurs électrochimiques (batteries, piles), lutte contre la corrosion, etc..

I) PRESENTATION DES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

A) Définitions

1) Exemple introductif

Tout comme une réaction acido-basique est une réaction d'échange de protons entre deux couples acido-basiques, une réaction d'oxydoréduction peut être vue comme une réaction d'échange d'électrons entre deux couples rédox.

✦ **Exemple** : ajout de limaille de fer dans une solution aqueuse de Cu^{2+} : il y a disparition de la couleur bleue des ions Cu^{2+} tandis que le fer se recouvre d'un dépôt rouge de cuivre ; le bilan de la réaction s'écrit : $\text{Fe}_{(s)} + \text{Cu}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}_{(s)}$.

2) Couple rédox (oxydant / réducteur)

■ Définitions

- **Oxydant** : espèce susceptible de **fixer un ou plusieurs électrons**.
- **Réducteur** : espèce susceptible de **libérer un ou plusieurs électrons**.
- **Couple rédox** (donneur/accepteur) : à chaque oxydant (accepteur d'e-) est associé un réducteur (donneur d'e-), l'électron constituant la particule échangée. On définit le couple rédox (oxydant / réducteur) associé, l'oxydant et le réducteur étant dits conjugués.
- **Demi-équation électronique (ou demi équation redox)** : $ox + ne^- = red$.

■ Retour sur l'exemple introductif

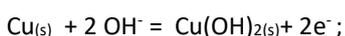
- Dans l'exemple introductif : **Oxydant** : Cu^{2+} car $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$
Réducteur : Fe car $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$

Couples rédox intervenant : $(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ et $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$

■ Couples de l'eau

Dans le cadre des réactions en solution aqueuse, l'eau joue un rôle primordial. Tout comme pour les réactions acido-basiques, l'eau est également un ampholyte rédox appartenant à 2 couples différents : l'eau est un réducteur avec l'élément O et un oxydant avec l'élément H : **couples $(\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2)$ et $(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O})$** .

■ Autres exemples



Couples oxydant / réducteur :

couple $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} / \text{Cu}_{(s)}$

couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$

✦ **Remarque** : On peut penser au fer Fe qui rouille lorsqu'il s'oxyde en hydroxyde de fer III $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}^{3+} + 3\text{HO}^-$)¹ : l'oxydation correspond donc à une perte d'électrons.

¹ En réalité, l'hydroxyde de fer III se transforme spontanément en oxyde de fer III hydraté selon l'équation bilan : $2 \text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

3) Réaction rédox (d'oxydoréduction)

a) Oxydation et réduction

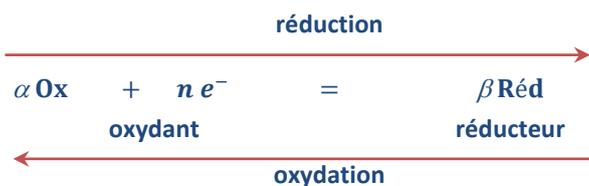
■ Définitions

- **Oxydation** : réaction au cours de laquelle le **réducteur se transforme en son oxydant en cédant des électrons (le réducteur est oxydé)**.
- **Réduction** : réaction au cours de laquelle **l'oxydant se transforme en son réducteur en acceptant des électrons (l'oxydant est réduit)**.

⊕ Exemple :

Transformation du fer métallique en ions Fe^{2+} : oxydation ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$)

Transformation des ions Cu^{2+} en cuivre Cu : réduction ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$)



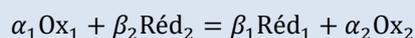
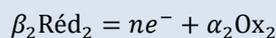
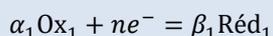
b) Réaction redox

L'électron n'existe pas de manière stable en solution aqueuse. Un oxydant 1 ne peut fixer des électrons que si un réducteur 2 est présent pour en donner (et inversement). Lors d'une réaction d'oxydoréduction on observe donc un échange d'électrons entre l'oxydant d'un couple 1 et le réducteur d'un couple 2 ; il y a simultanément une oxydation pour l'un et une réduction pour l'autre.

■ Réaction rédox

Echange de la particule e^- entre l'oxydant Ox_1 d'un couple $\text{Ox}_1/\text{Réd}_1$ et le réducteur Réd_2 d'un autre couple $\text{Ox}_2/\text{Réd}_2$.

On fait apparaître les deux demi équations électroniques associées écrites avec le même nombre d'électrons échangés n .



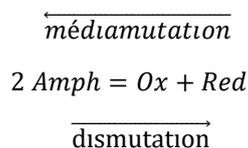
Il existe des réactions rédox particulières :

■ Réactions de médimutation et de dismutation

Soit un ampholyte rédox, noté Amph , réducteur d'un couple (Ox/Amph) et oxydant du couple (Amph/Red).

On appelle **dismutation** la réaction d'oxydo-réduction au cours de laquelle l'ampholyte rédox réagit sur lui-même, jouant à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur pour former Ox et Red .

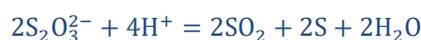
Une **médimutation** est la réaction opposée de la dismutation.



⊕ Exemples :

- réaction de dismutation de l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Couples : $\text{SO}_2/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}$.



- réaction de médimutation du dichlore Cl_2

L'acide hypochloreux HClO réagit spontanément avec les ions chlorure Cl^- pour former du dichlore Cl_2 .

Couples : HClO/Cl_2 et Cl_2/Cl^- .



B) Les nombres d'oxydation

1) Intérêt

Les nombres d'oxydation (ou N.O.) permettent de déterminer l'état d'oxydation d'un élément dans un édifice atomique ou moléculaire. Il s'agit d'un concept théorique, reflétant cependant la structure électronique réelle de l'élément, et dont l'intérêt principal est d'aider à identifier l'oxydant du réducteur dans les cas les plus complexes (ex. : $\text{SO}_2 / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

Les nombres d'oxydation sont des nombres entiers algébriques notés en chiffres romains.

2) Calcul pratique

■ Edifices monoatomiques

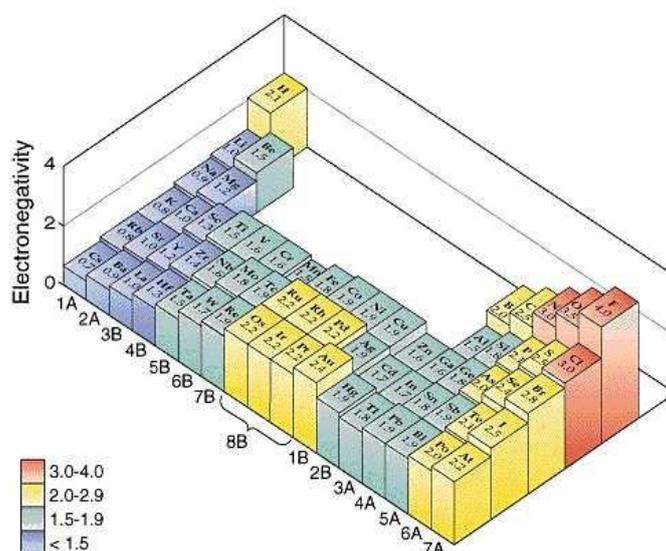
- **N.O. d'un atome** : N. O. = 0.
- **N.O. d'un ion monoatomique** : N. O. = charge algébrique de l'ion étudié

⊕ Exemples :

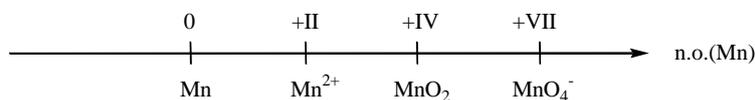
Composé	Na _(s)	Na ⁺	Cl ⁻	Fe ²⁺	
N.O.	0	+I	-I	+II	

■ Edifices polyatomiques

- **N.O. d'un composé covalent** : Le N.O. de chaque élément peut être déterminé à partir de la formule de Lewis du composé (Lorsque 2 éléments sont unis par une liaison covalente, le doublet liant est attribué fictivement à l'élément le plus électronégatif ; le N.O. d'un élément représente alors sa charge formelle algébrique fictive une fois tous les doublets attribués).
- Dans un ion polyatomique, la somme des N.O. ($\sum \text{N.O.}$) de chacun des éléments est égale à la charge de l'ion.
- Pour une molécule neutre : $\sum \text{N.O.} = 0$.
- **En pratique, nous utiliserons les valeurs usuelles d'éléments tels que l'oxygène ou l'hydrogène afin de déterminer les différents N.O.**



⊕ Exemple : N.O. du Manganèse Mn



⊕ Remarques

- On ne rencontre pas toujours toutes les valeurs possibles de l'intervalle [(N.O.)min ; (N.O.)max] : les espèces correspondantes ne sont pas toujours suffisamment stables pour exister.
- Les éléments les plus électropositifs (notamment les métaux) sont généralement présents dans les édifices moléculaires sous des formes correspondant à des N.O. positifs, tandis que les éléments les plus électronégatifs (notamment l'oxygène et les halogènes) sont généralement présents dans les édifices moléculaires sous des formes correspondant à des N.O. négatifs

■ Cas de l'hydrogène et de l'oxygène

- **Oxygène** : N.O. usuel : **-II** dans O_2 : **0** dans les peroxydes (composés R-O-O-R) : **-I**
- **Hydrogène** : N.O. usuel : **+I** dans H_2 : **0** dans les hydrures (NaH ; LiH ; etc.) : **-I**

⊕ Remarques :

- attention aux signes !!
- En pratique, nous ne rencontrerons pas de peroxydes et d'hydrures.

Exercice 1. Nombres d'oxydation *

- Déterminer les nombres d'oxydation des atomes centraux pour les espèces suivantes : H_2O , ion permanganate MnO_4^- , sulfate SO_4^{2-} , dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
- Déterminer les nombres d'oxydation des atomes centraux pour chaque espèce des couples redox suivants : Na^+/Na ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

1) **N. O. (O) dans H_2O** : $\text{N. O. (O)} + 2\text{N. O. (H)} = 0$, avec $\text{N. O. (H)} = +\text{I}$: $\text{N. O. (O)} = -\text{II}$ (N.O. usuels de H et O)

N. O. (Mn) dans MnO_4^- : $\text{N. O. (Mn)} + 4\text{N. O. (O)} = -\text{I}$ avec $\text{N. O. (O)} = -\text{II}$ soit $\text{N. O. (Mn)} - \text{VIII} = -\text{I}$
 $\Leftrightarrow \text{N. O. (Mn)} = +\text{VII}$

N. O. (S) dans SO_4^{2-} : $\text{N. O. (S)} + 4\text{N. O. (O)} = -\text{II}$ avec $\text{N. O. (O)} = -\text{II}$ soit $\text{N. O. (S)} - \text{VIII} = -\text{II}$
 $\Leftrightarrow \text{N. O. (S)} = +\text{VI}$

N. O. (Cr) dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $2\text{N. O. (Cr)} + 7\text{N. O. (O)} = -\text{II}$ avec $\text{N. O. (O)} = -\text{II}$ soit $2\text{N. O. (Cr)} - \text{XIV} = -\text{II}$
 $\Leftrightarrow \text{N. O. (Cr)} = +\text{VI}$

2) **N. O. (Na) dans Na^+** : $\text{N. O. (Na)} = +\text{I}$; **dans Na** : $\text{N. O. (Na)} = 0$

N. O. (Cr) dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $\text{N. O. (Cr)} = +\text{VI}$; **dans Cr^{3+}** : $\text{N. O. (Cr)} = +\text{III}$

Remarque : S'il est évident que Fe^{2+} est moins oxydé que Fe^{3+} et plus oxydé qu' Ag^+ , les nombres d'oxydation sont indispensables pour comparer par exemple MnO_4^- et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ou pour savoir si le chrome est plus oxydé dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ou Cr^{3+} .

C) Ecriture des réactions redox

1) Equilibrer les demi-équations redox

■ Méthode

- Identifier le couple redox mis en jeu
- Exploiter la conservation de la matière pour les éléments autres que H et O ;
- Exploiter la conservation de la matière pour l'oxygène à l'aide de molécules d'eau, puis pour l'hydrogène à l'aide d'ions H^+ ;

- Equilibrer les charges avec des électrons ;
- En milieu acide (par défaut) : ajouter de part et d'autre de l'égalité autant de molécules d'eau qu'il y a d'ions H^+ ;
- En milieu basique (si demandé) : ajouter de part et d'autre de l'égalité autant d'ions HO^- qu'il y a d'ions H^+ .

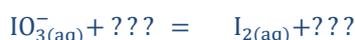
■ Propriétés des N.O. – partie 1

- **La variation $|\Delta(N.O.)|$** du nombre d'oxydation dans une **demi-équation redox est égale au nombre d'électrons échangés** : $|\Delta(N.O.)| = n e^-$
- **N.O. dans un couple redox** : Dans un couple redox, l'oxydant est le composé de N.O. le plus élevé et le réducteur celui de N.O. le plus faible.

Exercice 2. Equilibrer des demi-équation redox

1) Considérons le couple redox constitué par l'ion iodate et le diiode : $IO_3^-(aq) / I_2(aq)$

Equilibrer la demi-équation rédox associée en milieu acide puis en milieux basique. Calculer la variation de nombre d'oxydation de l'iode et commenter

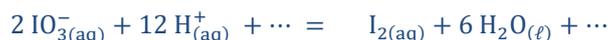


Exploiter la conservation de la matière pour les éléments autres que H et O : ici l'iode I : $2IO_3^-(aq) + \dots = I_2(aq) + \dots$

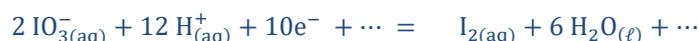
Exploiter la conservation de la matière pour l'oxygène à l'aide de molécules d'eau



Exploiter la conservation de la matière pour l'hydrogène à l'aide d'ions H^+



Equilibrer les charges avec des électrons :



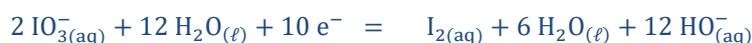
En milieu acide (par défaut) : ajouter de part et d'autre de l'égalité autant de molécules d'eau qu'il y a d'ions H^+ :



$$N.O. (I \text{ dans } IO_3^-) = V ; \quad N.O. (I \text{ dans } I_2) = 0$$

Rapporté à 1 iode, on a $\Delta(n_o) = V - 0 = 5$ électrons échangés par iode

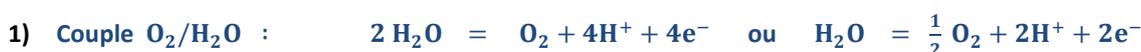
Si on souhaite une demi-équation en milieu basique, on ajoute autant d'ions HO^- qu'il y a d'ions H^+



Exercice 3. Couples de l'eau

Considérons les couples redox de l'eau (H_2O, H_2) et (O_2, H_2O). Le couple (H_2O, H_2) est parfois remplacé par le couple (H^+, H_2)

- 1) Ecrire pour chacun de ces couples la demi-équation redox associée.
- 2) Déterminer les nombres d'oxydation de chacun des atomes des espèces intervenant dans les couples de l'eau, en indiquant les réducteurs et les oxydants. Commenter l'évolution du nombre d'oxydation de l'élément oxygène et de l'élément hydrogène pour les deux couples de l'eau.



Exploiter la conservation de la matière pour l'oxygène à l'aide de molécules d'eau : $H_2O + \dots = H_2 + H_2O + \dots$

Exploiter la conservation de la matière pour l'hydrogène à l'aide d'ions H^+ : $H_2O + 2H^+ + \dots = H_2 + H_2O + \dots$

Equilibrer les charges avec des électrons : $H_2O + 2H^+ + 2e^- = H_2 + H_2O$

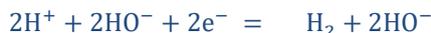
Soit



En milieu acide (par défaut) : ajouter de part et d'autre de l'égalité autant de molécules d'eau qu'il y a d'ions H^+ :



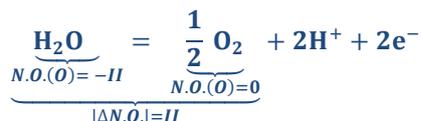
Si on souhaite une demi-équation en milieu basique, on ajoute autant d'ions HO^- qu'il y a d'ions H^+



2) Dans la molécule d'eau H_2O : N.O. (O) = -II et N.O.(H) = +I

Dans le dioxygène O_2 : N.O. (O) = 0 ; l'eau est oxydée en O_2 (ou O_2 réduit en H_2O) : l'eau joue dans ce couple O_2/H_2O le rôle de réducteur. L'oxydant correspond bien à l'espèce de N.O. le plus élevé et le réducteur à l'espèce de N.O. le plus faible.

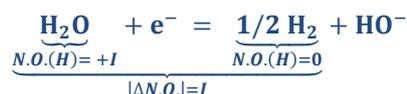
De plus, si on considère un unique oxygène, la variation de N.O. correspond bien au nombre d'électrons échangés.



3) Dans le dihydrogène H_2 : N.O. (H) = 0 ; il peut être oxydé en eau H_2O avec N.O.(H) = +I, donc l'eau peut être réduite en H_2

Dans le couple H_2O/H_2 , l'eau est l'oxydant, qui correspond de nouveau bien à l'espèce de N.O. le plus élevé.

De plus, si on considère un unique hydrogène, la variation de N.O. correspond bien au nombre d'électrons échangés.



2) Equilibrer les équations redox

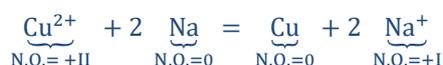
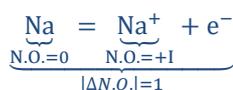
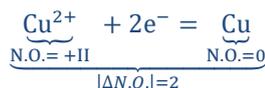
■ Méthode

- Repérer les couples redox ;
- Equilibrer les deux demi-équations redox ;
- Eliminer les électrons en multipliant chaque demi-équation par le ppcm des nombres n_1 et n_2 d'électrons échangés puis en les additionnant.

■ Propriétés associées aux N.O. – partie 2

- Au cours d'une réaction redox, le N.O. d'au moins un élément varie.
- Au cours de l'**oxydation** d'un composé, le N.O. de l'un de ses éléments **augmente** ; au cours d'une **réduction**, le N.O. de l'un de ses éléments **diminue**.
- **Nombre d'électrons échangés** dans une réaction redox : **ppcm** des variations de N.O. $|\Delta(N.O.)|$ **de chaque demi-réaction.**

⊕ **Exemple : Réduction des ions Cu^{2+} par le sodium Na**



Pour chaque couple, le nombre d'électrons échangés correspond bien à la variation du N.O.

La somme des variations des N.O. des éléments affectés de leur coefficient stœchiométrique est nulle :

$$\Delta N.O. (Cu) + 2\Delta N.O. (Na) = -2 + 2 \times 1 = 0$$

Exercice 4. Equilibrer des réactions redox

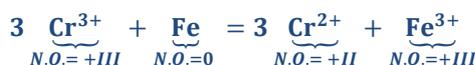
Equilibrer les réactions redox suivantes, et commenter les variations des N.O. des atomes centraux des différentes espèces mises en jeu :

- 1) Réaction entre Cr^{3+} (couple redox : $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$) et Fe (couple redox : Fe^{3+}/Fe)
- 2) Réaction entre le dioxyde de soufre SO_2 (couple redox : $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_2$) et le dichlore Cl_2 (couple redox : Cl_2/HCl)
- 3) Equation de réduction des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ par les ions iodure I^- (couples redox $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et I_2/I^-).

1) Demi-équations redox :



Pour avoir le même nombre d'électrons échangés dans les deux demi-équations redox, il faut multiplier : $(1) \times 3$.



Pour chaque couple, le nombre d'électrons échangés correspond bien à la variation du N.O.

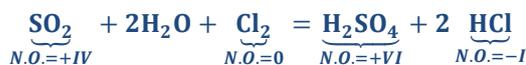
La somme des variations des N. O. des éléments affectés de leur coefficient stœchiométrique est nulle :

$$\Delta\text{N. O. (Fe)} + 3\Delta\text{N. O. (Cr)} = 3 - 3 \times 1 = 0$$

2) Demi-équations électroniques :



Equation redox (1) + (2) :



Pour chaque couple, le nombre d'électrons échangés correspond bien à la variation du N.O.

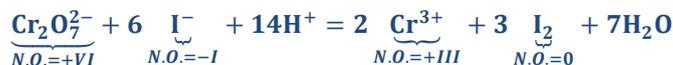
La somme des variations des N. O. des éléments affectés de leur coefficient stœchiométrique est nulle :

$$\Delta\text{N. O. (S)} + 2\Delta\text{N. O. (Cl)} = 2 - 2 \times 1 = 0$$

3) Demi-équations électroniques :



Pour se ramener au même nombre d'électrons échangés dans les deux demi-équations : $(2) \times 3$



Pour chaque couple, le nombre d'électrons échangés correspond bien à la variation du N.O.

La somme des variations des N. O. des éléments affectés de leur coefficient stœchiométrique est nulle :

$$2\Delta\text{N. O. (Cr)} + 6\Delta\text{N. O. (I)} = 2 \times 3 - 6 \times 1 = 0$$

II) PILE ELECTROCHIMIQUE, POTENTIEL D'ELECTRODE ET FORMULE DE NERNST

A) Principe d'une pile électrochimique

1) Cellule électrochimique

Dans une réaction d'oxydoréduction, les transferts d'électrons peuvent se réaliser de deux façons :

- Mise en contact directe des réactifs (via une solution en général) ;
- Utilisation d'un dispositif expérimental constituant une **cellule électrochimique** : les 2 couples sont dans des compartiments séparés (deux demi-piles), reliés par une jonction électrolytique (voir ci-dessous). L'échange d'électrons se fait par le biais d'un circuit électrique externe, impliquant la circulation d'un **courant électrique**.

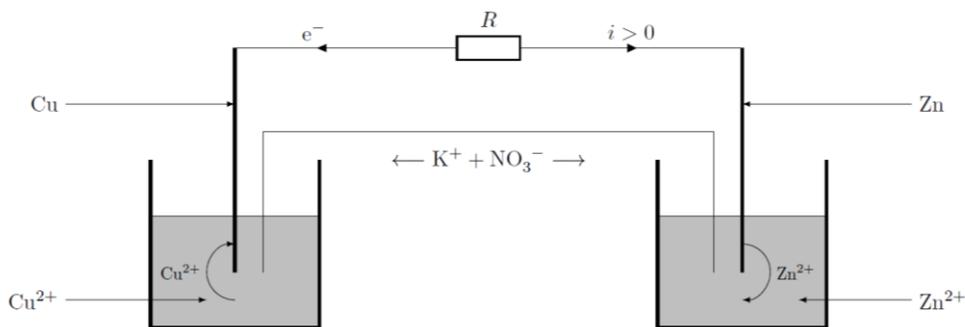
⊕ **Remarque** : La cellule électrochimique permet, contrairement à la réaction par voie chimique, de réaliser la **réaction redox** dans les deux sens.

- Réaction dans le sens spontané : **générateur d'énergie électrique (cellule voltaïque ou pile)**,
- Réaction dans le sens thermodynamiquement défavorisé : fonctionnement en **récepteur (cellule d'électrolyse)**.

2) Introduction à la notion de pile sur l'exemple de la pile Daniell

a) Dispositif et observations expérimentales

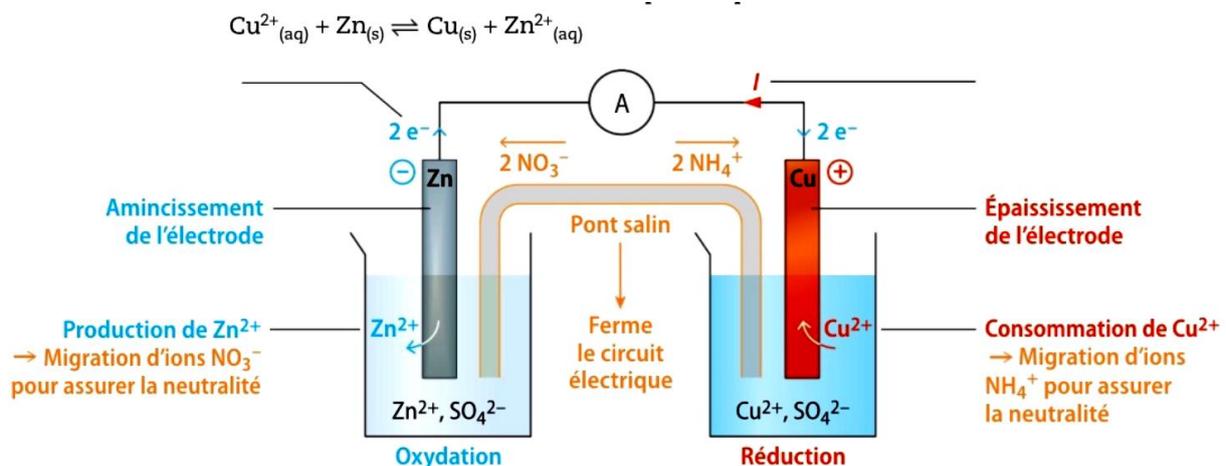
Principe de la pile Daniell : cf. schéma ci-dessous



■ Observations expérimentales :

- Mesure avec un voltmètre : il existe une différence de potentiel entre les 2 électrodes de cuivre et de zinc ($e = 1,1 V$ à 298 K pour des solutions à 1 mol.L^{-1}).
- Si on réunit ces 2 électrodes par un conducteur : **circulation d'un courant électrique** pouvant allumer une petite ampoule et allant du cuivre au zinc.
- Pendant que la pile débite un courant, il se produit une **réaction chimique dans chacun des compartiments**. Dans celui de gauche, l'électrode de zinc se dissout : sa masse diminue et la concentration des ions Zn^{2+} dans la solution augmente. Dans celui de droite, la masse de l'électrode de cuivre augmente et la concentration des ions Cu^{2+} diminue.

Bilan chimique du fonctionnement de la pile : identique à celui de la réaction réalisée par voie chimique directe. Les 2 demi-réactions ont lieu séparément, et les électrons sont échangés par l'intermédiaire du circuit extérieur ; ils vont, dans ce circuit, du zinc au cuivre (et donc le courant du cuivre au zinc).



Dans une pile, les **électrons quittent le pôle - et arrivent au pôle +**

Pôle + : arrivée des électrons ; il y a donc **réduction**: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$. Cette électrode constitue la **cathode**.

Pôle - : départ des électrons ; il y a donc **oxydation** : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$. Cette électrode constitue **l'anode**.

– **L'intensité du courant débité diminue au cours du temps** (l'ampoule éclaire de moins en moins).

Lorsque **l'intensité du courant ainsi que la différence de potentiel entre les électrodes sont devenues nulles** : le système n'évolue plus chimiquement, il est à **l'équilibre**. La pile est alors dite **usée**.

⊕ **Remarque** : La diminution progressive de la différence de potentiel entre les électrodes sera justifiée plus loin, mais cette tendance à l'égalisation des 2 potentiels répond au 2nd principe de la thermodynamique, qui tend vers l'homogénéisation des systèmes.

b) Pont ionique (jonction électrolytique)

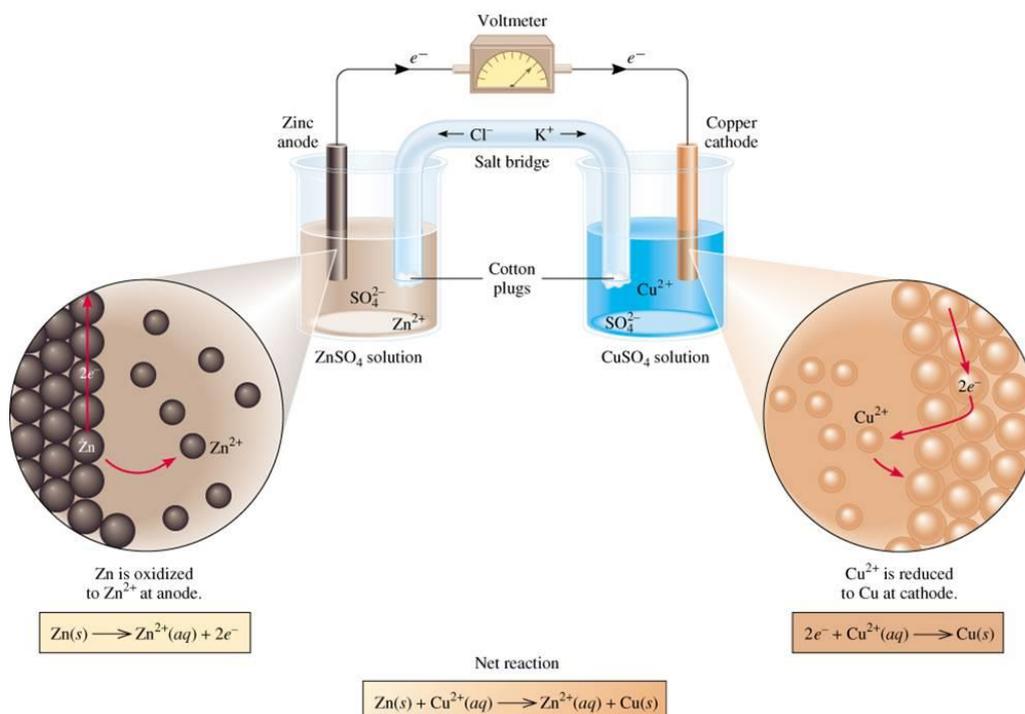
Pour qu'il y ait circulation d'un courant électrique à l'extérieur de la pile, il faut un circuit électrique fermé. Pour cela, les 2 solutions doivent être en contact électrique, mais sans pour autant pouvoir se mélanger afin que les électrons circulent par l'extérieur de la pile : c'est là le rôle de la **jonction électrolytique**, où les porteurs de charge sont des ions.

Deux types de **jonction électrolytique** :

- **cloison poreuse** séparant les deux solutions dans un même bac ;
- **pont ionique**
- **Nature du pont ionique** : cas les plus fréquents :
 - une **solution concentrée** d'un sel (ex. : chlorure de potassium KCl ou nitrate d'ammonium NH_4NO_3), immobilisée par 2 tampons poreux placés aux extrémités du tube en U renversé,
 - un **gel** voire un **simple papier imbibés** d'une solution électrolytique.

• **Fonctionnement du pont ionique :**

Pendant que la pile débite du courant, les anions migrent vers le compartiment anodique (dans l'ex. Zn), où ils neutralisent électriquement les charges positives (dans l'ex. des ions Zn^{2+}) qui se forment. Simultanément, les cations migrent vers le compartiment cathodique (dans l'ex. Cu) où leur charge compense la perte en charges + consécutive à la réaction de réduction (dans l'ex. des ions Cu^{2+}).



3) Généralisation : notions de demi-pile et de pile

■ Définitions

- **Demi-pile** : ensemble constitué par : les 2 espèces Ox et Red d'un même couple et un conducteur métallique dans un électrolyte. Chaque demi-pile constitue un compartiment de la pile. Il en existe différents types selon la nature de l'oxydant et du réducteur.
- **Electrode** : conducteur assurant la liaison entre une demi-pile et l'extérieur. (Par extension, dans certains cas, l'électrode désigne l'ensemble de la demi-pile). On utilise le réducteur du couple s'il s'agit d'un métal solide, du platine sinon.
- **Pile** : ensemble constitué par 2 demi-piles reliées par une jonction électrolytique, les demi piles ayant des potentiels redox E différents.
- **Cathode** : électrode où a lieu la **réduction**. C'est donc au niveau de la cathode que les électrons sont reçus.
- **Anode** : électrode où a lieu l'**oxydation**. C'est donc au niveau de l'anode que les électrons sont libérés.

⊕ Remarques :

- Pour se souvenir des définitions : cathode commence par un c et réduction par un r, soit deux consonnes, tandis qu'anode commence par un a et oxydation par un o, soit deux voyelles.
- Une électrode donnée peut être de nature différente selon le mode de fonctionnement, récepteur ou générateur, de la cellule ou suivant la demi pile à laquelle sa demi-pile est connectée.
- Une électrode peut, en plus de collecter et transférer les électrons, participer elle-même à la réaction d'oxydoréduction (c'est le cas par exemple pour les métaux de la pile Daniell).

■ Intérêts d'une pile :

- **Pile branchée à un voltmètre** : elle ne débite pas, et la mesure de la différence de potentiel donne accès à différentes informations (**potentiométrie, détermination de constantes d'équilibre**) ;
- **Pile reliée à un circuit électrique** : Production d'électricité via une réaction redox thermodynamiquement favorisée ayant lieu de telle sorte que les électrons sont échangés via un circuit électrique extérieur, générant ainsi un courant électrique.

B) Potentiel d'électrode ou potentiel redox

1) Définition et mesure du potentiel d'électrode ou potentiel redox

Il est possible d'accéder expérimentalement à la f.é.m. e d'une pile, donc à une différence de potentiel électrique entre les deux électrodes constituant la pile, mais pas à une mesure absolue de ces potentiels, qui sont donc, au même titre que les énergies potentielles, définis à une constante près.

Le potentiel E est fonction du couple ainsi que des conditions expérimentales (concentrations, état physique, pressions, etc.).

- **Fém d'une pile (ddp ou différence de potentiel)** : $e = U = E^+ - E^-$; les potentiels sont a priori définis à une constante près
- **Potentiel de référence** (choix arbitraire) : potentiel de l'électrode standard à hydrogène (ESH), correspondant au couple H_3O^+/H_2 , dont on a fixé le potentiel standard E° à $E^\circ = 0 V$ quelle que soit la température.

ESH (électrode standard à hydrogène) : constituée d'une lame de platine platiné plongeant dans une solution de pH = 0, dans laquelle barbote du dihydrogène gazeux $H_2(g)$ sous une pression de 1 bar.

- **Potentiel E** d'une demi-pile ou **potentiel rédox** d'un couple ou **potentiel d'électrode** : f.é.m d'une pile dont l'une des bornes est constituée de l'ESH et l'autre borne de la demi-pile à étudier : $e = E^+ - E^- = E^+ - E_{ESH}^\circ = E^+$
- **Potentiel standard E°** d'un couple redox : potentiel E d'un couple redox dont les constituants de la demi-pile à étudier sont dans leur état dit **état standard**. Il ne dépend que de la température.

2) Evolution et équilibre d'un système redox

On réalise une pile à partir de 2 couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 de potentiels redox E_1 et E_2 .

La fém de la pile peut être définie par $e = E_2 - E_1$. Il existe alors différents cas de figure.

- **fém $e = 0$** : $\Rightarrow E_2 = E_1$; pas de circulation d'électrons, donc **pas de réaction redox** : absence de toute réaction chimique. Réciproquement, **dans un système à l'équilibre, tous les couples redox présents ont le même potentiel.**
- **fém $e > 0$** : $\Rightarrow E_2 > E_1$: quand on ferme le circuit électrique, il y a transfert d'électrons vers la borne **2 de potentiel le plus élevé**, soit tel que **Red₁ est oxydé et Ox₂ réduit.**
- **fém $e < 0$** : $\Rightarrow E_2 < E_1$: quand on ferme le circuit électrique, il y a transfert d'électrons vers la borne **1 de potentiel le plus élevé**, soit tel que **Red₂ est oxydé et Ox₁ réduit.**

La réaction spontanée se produisant entre **deux couples redox** est la réaction dans laquelle **l'oxydant le plus fort**, de potentiel redox E (**et pas E° !!!**) **le plus élevé**, réagit avec le **réducteur le plus fort**, de potentiel redox E **le plus faible**.

⊕ Remarques :

- Cette réaction se poursuit tant que les deux potentiels sont différents, ou tant que l'un des réactifs n'a pas été entièrement consommé.
- La prévision du sens de fonctionnement d'une pile ou de l'avancement d'une réaction peut donc se faire par la comparaison des potentiels E (et non des potentiels standards E° !!!)
- Nous verrons que l'exploitation des domaines de prédominance permet également ce type de conclusion.
- L'énergie potentielle électrostatique est $Ep = qV$ soit pour l'électron $Ep = -eV \underset{\substack{E=\text{potentiel} \\ \text{redox}}}{=} -eE$. Les électrons se dirigent vers les minima d'énergie potentielle soit vers l'électrode de potentiel le plus élevé.

3) Formule de Nernst

Objectif : exprimer le potentiel d'un couple redox compte tenu des conditions expérimentales (T, P , concentrations).

Considérons un couple Ox/Red de demi-équation redox : $\alpha Ox + \gamma H^+ + n e^- + \dots = \beta Red + \delta H_2O \dots$

Le potentiel E de ce couple est donné par la **formule de Nernst**, en fonction des activités de l'oxydant et du réducteur.

$$E(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}^\alpha a_{H^+}^\gamma \dots}{a_{Red}^\beta a_{H_2O}^\delta \dots} \right)$$

$E(Ox/red)$: potentiel électrique en volts (V)

T : température exprimée en Kelvin ($T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273,15$)

E° : potentiel standard du couple à T ,

n : nombre d'électrons échangés dans la demi-équation redox

R : constante des gaz parfaits avec $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

F : constante de Faraday avec $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$.

Le logarithme décimal est très utilisé en chimie, et de plus on travaille souvent à 25 °C.

$$\frac{RT}{nF} \ln(X) = \frac{RT \ln(10)}{nF} \log(X) \approx \frac{0,06}{n} \log(X)$$

■ Forme pratique de la loi de Nernst

$$E(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}^\alpha [H^+]^\gamma}{a_{Red}^\beta} \right)$$

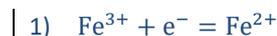
⊕ Remarques :

- **ATTENTION !!!** dans le logarithme, c'est l'activité des réactifs (Oxydants) divisée par l'activité des produits (Réducteurs), contrairement au quotient de réaction.
- Cette relation est valable à tout instant et pas seulement à l'équilibre ; le potentiel varie au cours d'une réaction chimique.

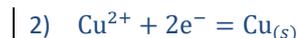
- Lorsque H^+ intervient, on peut séparer l'influence de H^+ de celle du couple rédox dans l'expression de E , en définissant la notion de potentiel standard apparent E°_{app} dépendant du pH.
- Les potentiels standard E° étant tabulés à $pH = 0$ (sauf mention expresse du contraire), pour appliquer la relation de Nernst en utilisant le E° fourni, il faut utiliser la demi-équation du couple Ox/Red en milieu acide (i.e. équilibrée avec des protons H^+ et non avec des HO^-).

Exercice 5. Loi de Nernst

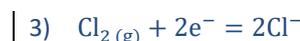
Ecrire la loi de Nernst à 25 °C pour les couples suivants : Fe^{3+}/Fe^{2+} ; $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$; $Cl_2(g)/Cl^-$; MnO_4^-/Mn^{2+} (Sur l'exemple du couple MnO_4^-/Mn^{2+} , faire apparaître le pH dans l'expression du potentiel)



$$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$$



$$E(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) = E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{1} \right) = E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) + 0,03 \log([Cu^{2+}])$$



$$E(Cl_2(g)/Cl^-) = E^{\circ}(Cl_2(g)/Cl^-) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{Cl_2}/P^{\circ}}{[Cl^-]^2} \right) = E^{\circ}(Cl_2(g)/Cl^-) + 0,03 \log \left(\frac{P_{Cl_2}}{P^{\circ}[Cl^-]^2} \right)$$



$$E(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E^{\circ}(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \right)$$

$$E(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E^{\circ}(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \right) + \frac{0,06}{5} \times 8 \frac{\log([H^+])}{pH = -\log([H^+])}$$

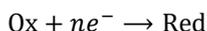
$$E(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E^{\circ}(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \right) - 0,096pH$$

4) Domaines de prédominance et/ou d'existence

Il s'agit de définir sur une échelle de potentiel E les zones de potentiel correspondant à l'oxydant ou au réducteur. Ces 2 zones seront délimitées par une frontière, et correspondront selon les cas à des domaines de prédominance ou d'existence de l'espèce. Leur définition rigoureuse nécessite d'imposer des conventions de frontière, variant selon l'état physique (en solution, solide, gaz) des différentes espèces mises en jeu ; nous nous contenterons d'une approche simplifiée.

■ Exemple 1 :

Considérons une demi-équation électronique d'un couple redox en solution aqueuse, de demi-équation électronique :



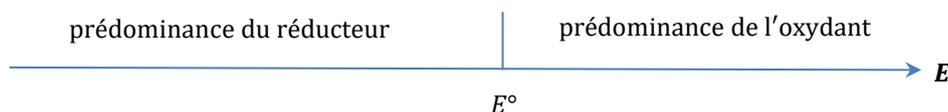
Formule de Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right)$$

Comme pour les solutions acido-basiques, on peut définir un diagramme de prédominance du couple redox. La zone de prédominance de l'oxydant correspond alors à la zone telle que $[Ox] > [Red] \Leftrightarrow \frac{[Ox]}{[Red]} > 1 \Leftrightarrow \log \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right) > 0 \Leftrightarrow E > E^{\circ}$

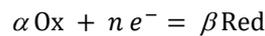
De la même manière $[Ox] < [Red] \Leftrightarrow E < E^{\circ}$ et $[Ox] = [Red] \Leftrightarrow E = E^{\circ}$.

Finalement :



■ Exemple 2 :

Considérons une demi-équation électronique d'un couple redox dans un état physique quelconque, de demi-équation électronique :



Formule de Nernst :

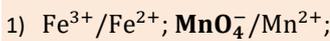
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{\text{ox}}^\alpha}{a_{\text{red}}^\beta} \right)$$

De même, si $E > E^\circ$, $a_{\text{ox}}^\alpha > a_{\text{red}}^\beta$, on peut en première approximation considérer qu'on est dans le domaine de prédominance de l'oxydant, avec toutefois des frontières qui en réalité peuvent dépendre du choix arbitraire d'une concentration ou d'une pression dites de tracé choisies arbitrairement et permettant de définir la frontière entre les zones de l'oxydant et du réducteur. Enfin, en cas d'espèce solide, il s'agira d'un domaine non plus de prédominance mais d'existence ou non du solide (voir annexe).

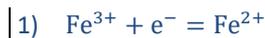
Résultat général : L'espèce de N.O. le plus élevé (l'oxydant) prédomine dans la zone de potentiel E élevé, celle de N.O. le plus faible (le réducteur) dans la zone de potentiel E faible. Les notions de potentiel faible ou élevé sont définies par rapport au potentiel standard E° .

Exercice 6. Diagrammes de prédominance ou d'existence *

Etablir les diagrammes de prédominance ou d'existence pour les couples suivants :



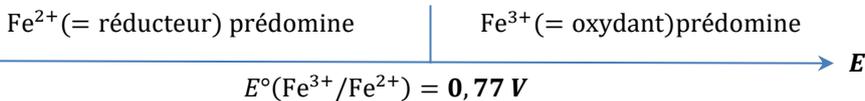
2) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$; on choisira la convention de frontière suivante : égalité des concentrations à la frontière, égales à une concentration dite de tracé $c_{\text{tracé}}$.



$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

Domaine de prédominance de Fe^{3+} : tel que $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$ soit $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$

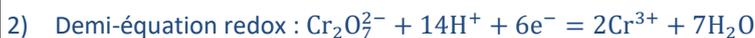
Domaine de prédominance de Fe^{2+} : tel que $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}]$ soit $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) < E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$



$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) - 0,096 \text{ pH}$$

Domaine de prédominance de MnO_4^- : tel que $[\text{MnO}_4^-] > [\text{Mn}^{2+}]$ soit $E > E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - 0,096 \text{ pH}$:

La frontière dépend du pH, il faut tracer des diagrammes E-pH pour définir les domaines de prédominance des espèces, par exemple ici celui du permanganate MnO_4^- .



Loi de Nernst :

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right) = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + 0,01 \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right) - 0,14 \text{ pH}$$

A la frontière, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = c_{\text{tracé}}$, soit potentiel E_{front} à la frontière :

$$E_{\text{front}} = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + 0,01 \log \left(\frac{c_{\text{tracé}}}{c_{\text{tracé}}^2} \right) - 0,14 \text{ pH} = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - 0,01 \times \log c_{\text{tracé}} - 0,14 \text{ pH}$$

La frontière dépend cette fois-ci à la fois du pH et du choix arbitraire de la concentration de tracé, dont l'influence est toutefois peu notable ici.



Loi de Nernst : $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1}\right) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) + 0,06 \log(c_{\text{tracé}})$

$\text{Ag}_{(s)}$ (= réducteur) existe

Ag^+ (= oxydant) prédomine

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = 0,80 \text{ V}$$

III) ETUDE QUANTITATIVE DES REACTIONS REDOX

A) Constante d'équilibre et potentiel redox standard

1) Expression de la constante d'équilibre

■ Méthode d'obtention de la constante d'équilibre K° associée à une équation d'oxydo-réduction

- Exprimer les potentiels redox des deux couples mis en jeu à l'aide de la relation de Nernst
- Exploiter l'unicité du potentiel à l'équilibre pour exprimer K° en fonction des potentiels standards E° des deux couples

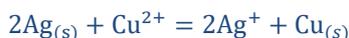
Exercice 7. Expression d'une constante d'équilibre rédox

Ecrire l'équation bilan de la réaction entre Cu^{2+} et $\text{Ag}_{(s)}$, et calculer sa constante.

Données : $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)} : E_1^\circ = 0,34 \text{ V}$ et $\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)} : E_2^\circ = 0,80 \text{ V}$

Demi-équations redox : $\text{Ag}_{(s)} = \text{Ag}^+ + e^-$ (1) et $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_{(s)}$ (2)

En multipliant (1) par 2 pour avoir le même nombre d'électrons échangés, on obtient l'équation de la réaction redox :



A l'équilibre, L.A.M : $K^\circ = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}$

Or à l'équilibre, il y a également égalité des potentiels redox, soit en exploitant les lois de Nernst :

$$E_{\text{éq}} = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)})_{\text{éq}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}}{1}\right) = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})_{\text{éq}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{1}\right)$$

$$E_2^\circ + 0,06 \log([\text{Ag}^+]_{\text{éq}}) = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log([\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}) \Leftrightarrow E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log([\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2) = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log([\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}})$$

$$\Leftrightarrow \frac{0,06}{2} \log([\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2) - \frac{0,06}{2} \log([\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}) = E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0,06}{2} [\log([\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2) - \log([\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}})]$$

$$\Leftrightarrow \frac{2}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) = \log\left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}\right) = \log(K^\circ) \Leftrightarrow$$

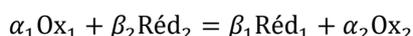
$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06}(E_1^\circ - E_2^\circ)} = 10^{\frac{2}{0,06}(E_{\text{ox}}^\circ - E_{\text{red}}^\circ)}$$

A.N. : $K^\circ = 10^{-15,3}$: réaction peu avancée, l'argent ne s'oxyde pas au contact des ions Cu^{2+} , qui ne sont pas de bons oxydants (potentiel standard faible)

■ Expression générale de K°

Considérons la réaction d'un oxydant Ox_1 appartenant au couple Ox_1/Red_1 avec un réducteur Red_2 appartenant au couple Ox_2/Red_2 , de potentiels redox standard respectifs $E_1^\circ = E_{\text{ox}}^\circ$ et $E_2^\circ = E_{\text{red}}^\circ$.

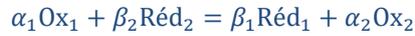
La réaction d'oxydoréduction est d'équation-bilan :



Exercice 8. Généralisation du lien entre constante d'équilibre redox et potentiels standards

Montrer que la constante d'équilibre d'une réaction entre l'oxydant d'un couple 1 de potentiel standard E°_1 et le réducteur d'un couple 2 de potentiel standard E°_2 s'exprime selon $K^{\circ} = 10^{n(E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2)/0,06} = 10^{n(E^{\circ}_{ox} - E^{\circ}_{red})/0,06}$, où n correspond au nombre d'électrons échangés.

On fait apparaître les deux demi équations électroniques associées écrites avec le même nombre d'électrons échangés n .



À l'équilibre, le potentiel est stable et unique, on peut l'exprimer à l'aide de la formule de Nernst de n'importe quel couple redox présent dans la solution. Ici, en exploitant l'égalité des potentiels pour les deux couples étudiés :

$$E = E^{\circ}_1 + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_1)^{\alpha_1}}{a(\text{Ré}_1)^{\beta_1}} \right) = E^{\circ}_2 + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)^{\alpha_2}}{a(\text{Ré}_2)^{\beta_2}} \right)$$

$$E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 = \frac{0,06}{n} \left[\log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)^{\alpha_2}}{a(\text{Ré}_2)^{\beta_2}} \right) - \log \left(\frac{a(\text{Ox}_1)^{\alpha_1}}{a(\text{Ré}_1)^{\beta_1}} \right) \right]$$

$$E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 = \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)^{\alpha_2} a(\text{Ré}_1)^{\beta_1}}{a(\text{Ré}_2)^{\beta_2} a(\text{Ox}_1)^{\alpha_1}} \right)$$

$$\log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)^{\alpha_2} a(\text{Ré}_1)^{\beta_1}}{a(\text{Ré}_2)^{\beta_2} a(\text{Ox}_1)^{\alpha_1}} \right) = \frac{n}{0,06} (E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2)$$

$$K^{\circ} = 10^{n \frac{(E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2)}{0,06}} = 10^{n \frac{(E^{\circ}_{ox} - E^{\circ}_{red})}{0,06}}$$

La constante d'équilibre d'un équilibre redox s'obtient en exploitant l'égalité des potentiels électriques à l'équilibre.

On obtient alors le lien suivant avec les potentiels standards :

$$K^{\circ} = 10^{n \frac{(E^{\circ}_{ox} - E^{\circ}_{red})}{0,06}}$$

■ Conséquence

Pour qu'une réaction redox ait lieu dans le sens direct ($K^{\circ} > 1$), il est nécessaire que le potentiel standard de l'oxydant E°_{ox} soit supérieur à celui du réducteur E°_{red} .

A l'inverse, pour qu'une réaction redox ait lieu dans le sens indirect ($K^{\circ} < 1$), il est nécessaire que le potentiel standard de l'oxydant E°_{ox} soit inférieur à celui du réducteur E°_{red} .

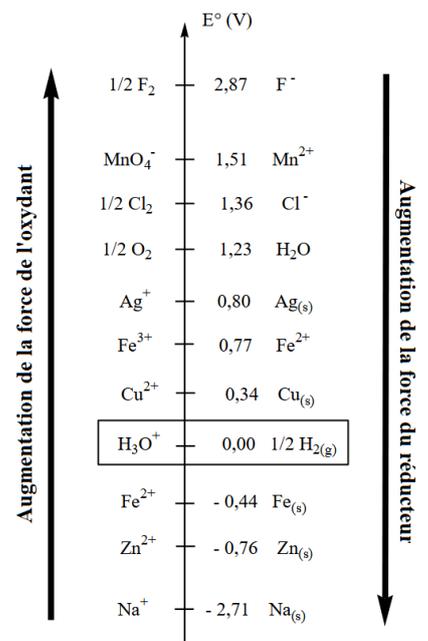
Un oxydant est d'autant meilleur que son potentiel standard E°_{ox} est élevé, et un réducteur d'autant plus fort que son potentiel standard E°_{red} est faible.

On peut retenir, avec n nombre d'électrons échangés dans la réaction redox :

$$K^{\circ} = 10^{\pm n \frac{|E^{\circ}_{ox} - E^{\circ}_{red}|}{0,06}} = 10^{\pm n \frac{|\Delta E^{\circ}|}{0,06}}$$

Si $E^{\circ}_{ox} > E^{\circ}_{red}$: $K^{\circ} = 10^{+ n \frac{|\Delta E^{\circ}|}{0,06}}$

Si $E^{\circ}_{ox} < E^{\circ}_{red}$: $K^{\circ} = 10^{- n \frac{|\Delta E^{\circ}|}{0,06}}$



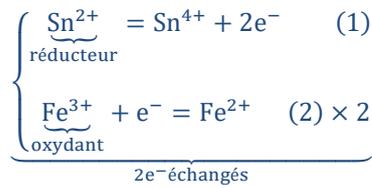
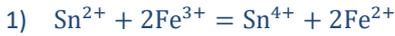
Exercice 9. Lien entre constante d'équilibre de réaction redox et potentiels standards

1) Calculer la constante de la réaction suivante : $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$

On donne : $E_1^{\circ} (\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$, $E_2^{\circ} (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

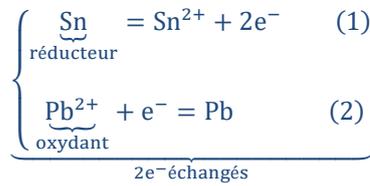
2) La réaction suivante $\text{Pb}^{2+} + \text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}$ a pour constante $K^{\circ} = 2,98$.

Sachant que $E_1^{\circ} (\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = -0,126 \text{ V}$, calculer le potentiel standard $E_2^{\circ} (\text{Sn}^{2+} / \text{Sn})$.



$$K^{\circ} = 10^{n \frac{(E^{\circ}_{ox} - E^{\circ}_{red})}{0,06}} = 10^{2 \frac{(E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1)}{0,06}}$$

A. N. : $K^{\circ} = 10^{\frac{(0,77 - 0,15)}{0,03}} = 10^{20,7}$



$$K^{\circ} = 10^{n \frac{(E^{\circ}_{ox} - E^{\circ}_{red})}{0,06}} = 10^{2 \frac{(E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2)}{0,06}} = 2,98 \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{E^{\circ}_2 = E^{\circ}_1 - 0,03 \log(K^{\circ})}$$

A. N. : $E^{\circ}_2 = -0,14 \text{ V}$

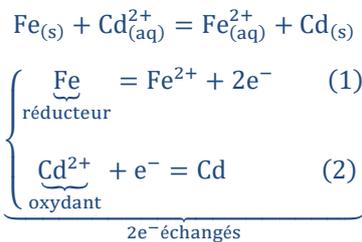
Exercice 10. Potentiel électrique d'une solution à l'équilibre

À une solution de chlorure de cadmium à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute du fer en poudre en excès.

1. Écrire l'équation bilan de la réaction qui se produit. Déterminer sa constante d'équilibre.
2. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.
3. Calculer les potentiels des couples redox à l'équilibre.

Données : $E_1^{\circ} (\text{Cd}^{2+}_{(aq)} / \text{Cd}_{(s)}) = -0,40 \text{ V}$ et $E_2^{\circ} (\text{Fe}^{2+}_{(aq)} / \text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$

1. D'après les potentiels standard des couples, la réaction qui se produit est la suivante



Calcul de la constante d'équilibre :

$$K^{\circ} = 10^{2 \frac{E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2}{0,06}} = 10^{2 \times \frac{0,04}{0,06}} = 10^{\frac{4}{3}} = 21,5$$

Un tableau d'avancement permet d'établir que l'avancement ξ vérifie (on prendra $V = 1 \text{ L}$)

$$K^{\circ} = \frac{\xi}{c_0 V - \xi} = \frac{\frac{\xi}{V}}{c_0 - \frac{\xi}{V}}$$

On résout cette équation

$$\frac{\xi}{V} (1 + K^\circ) = c_0 K^\circ \Leftrightarrow \frac{\xi}{V} = \frac{c_0 K^\circ}{1 + K^\circ} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le rendement de la réaction est relativement bon bien que la constante d'équilibre ne soit pas très grande.

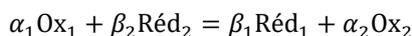
Il reste à la fin du fer en excès, les concentrations en ions sont $[Cd_{(aq)}^{2+}] = c_0 - 9,6 \cdot 10^{-3} = 0,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Fe_{(aq)}^{2+}] = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on a formé $9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de cadmium solide par L de solution de départ.

2. Le potentiel à l'équilibre se calcule en exprimant la formule de Nernst pour l'un quelconque des couples puisqu'à l'équilibre, les potentiels des différents couples d'espèces sont tous de même valeur.

$$E = E^\circ_1 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Cd_{(aq)}^{2+}]}{c^\circ} = -0,40 \text{ V} + 0,03 \log \frac{c_0 - \frac{\xi}{V}}{c^\circ} = -0,50 \text{ V} \quad \text{ou} \quad E = E^\circ_2 + 0,03 \log \frac{\frac{\xi}{V}}{c^\circ} = -0,50 \text{ V}$$

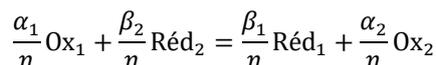
2) Critère de quantitativité

Considérons deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 de potentiels redox standard E°_1 et E°_2 . La réaction d'oxydoréduction entre l'oxydant 1 Ox_1 et le réducteur 2 Red_2 est d'équation-bilan :



de constante d'équilibre $K^\circ = 10^{\frac{n(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0,06}} = 10^{\frac{n(E^\circ_{ox} - E^\circ_{red})}{0,06}}$ pour n électrons échangés.

On se ramène à un unique électron échangé, avec la constante $K^\circ_{1e^-} = 10^{\frac{E^\circ_1 - E^\circ_2}{0,06}} = 10^{\frac{E^\circ_{ox} - E^\circ_{red}}{0,06}}$ associée:



Réaction quantitative : si $K^\circ_{1e^-} = 10^{\frac{E^\circ_{ox} - E^\circ_{red}}{0,06}} > 10^3$ (ou 10^4), ce qui correspond à une différence de potentiels standard de l'ordre de $E^\circ_{ox} - E^\circ_{red} > 0,18 \text{ V}$ (ou $0,24 \text{ V}$).

Réaction très peu avancée : si $K^\circ_{1e^-} = 10^{\frac{E^\circ_{ox} - E^\circ_{red}}{0,06}} < 10^{-3}$ (ou 10^{-4}), ce qui correspond à une différence de potentiels standard de l'ordre de $E^\circ_{ox} - E^\circ_{red} < -0,18 \text{ V}$ (ou $-0,24 \text{ V}$).

Dans tous les autres cas, soit si $|\Delta E^\circ| < 0,18 \text{ V}$, la réaction n'est ni quantitative ni très peu avancée.

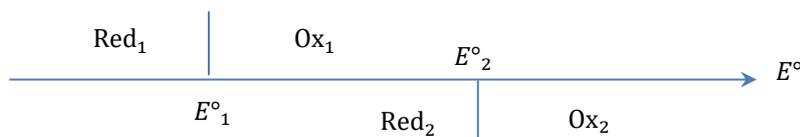
Une faible différence de potentiels standard entre les couples mis en jeu suffit à ce que la réaction soit quantitative (dans un sens) et très peu avancée dans l'autre.

3) Evolution spontanée d'un système et domaines de prédominance

Considérons deux couples redox Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 de potentiels redox standard E°_1 et E°_2 tels que $E^\circ_1 < E^\circ_2$.

Le meilleur oxydant est donc Ox_2 , de potentiel standard le plus élevé, et le meilleur réducteur Red_1 , de potentiel standard le plus faible.

D'après le résultat précédent, la réaction entre Ox_2 et Red_1 est quasi-quantitative (meilleur oxydant sur meilleur réducteur) tandis que la réaction entre Ox_1 et Red_2 est très peu avancée.



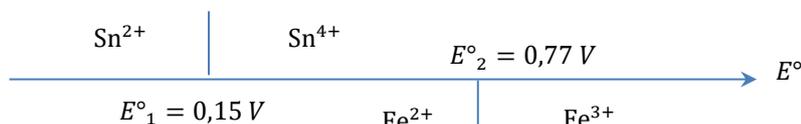
Un mélange d'un oxydant et d'un réducteur est stable si ces deux espèces ont un domaine de prédominance commun ; la réaction redox entre eux sera alors peu avancée (ou défavorisée). Si ces deux espèces ont des domaines de prédominance disjoints, la réaction redox entre eux sera alors quasi-quantitative (ou favorisée).

Attention ! Il faut prendre avec précaution le terme « favorisée » : la condition $K^\circ \gg 1$ est insuffisante, on a notamment vu que le critère rigoureux, correspondant à un fém $e > 0$, nécessitait une comparaison des potentiels E et non des potentiels standard E° (influence de la composition du système). De plus, tout comme pour les réactions acido-basiques, mais de manière beaucoup plus fréquente pour les réactions redox, il peut exister des blocages cinétiques conséquents.

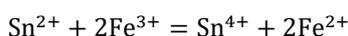
⊕ **Exemple :**

Considérons les couples rédox $E_1^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$, $E_2^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

Les diagrammes de prédominance de ces deux couples sont représentés ci-dessous :



Les ions Sn^{2+} et Fe^{3+} ont des domaines de prédominance disjoints, ils ne peuvent coexister au même potentiel. Ainsi, un mélange de ces ions sera instable et réagira selon la réaction avancée dans le sens direct suivante :



Le calcul de cette constante de réaction donne bien $K^\circ = 10^{20,7} \gg 1$

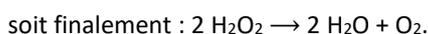
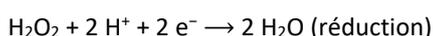
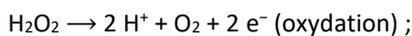
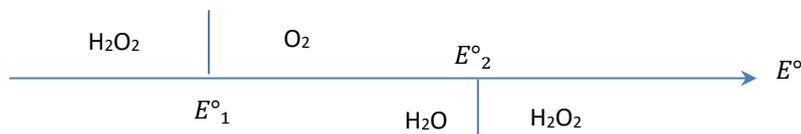
■ **Réactions de dismutation**

Considérons un amphotère redox appartenant à deux couples redox. Si ses domaines de prédominance sont disjoints, il n'est pas stable et réagira avec lui-même selon une réaction quantitative : réaction de dismutation.



⊕ **Exemple :** Eau oxygénée H_2O_2 (ou peroxyde d'hydrogène)

Couples de l'eau oxygénée : $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_2 : E_1^\circ = 0,68 \text{ V}$; $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 : E_2^\circ = 1,78 \text{ V}$;



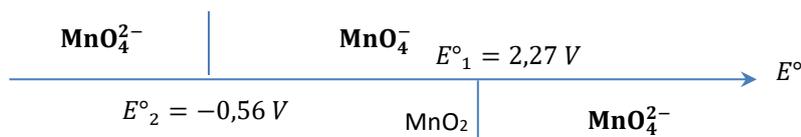
L'eau oxygénée se dismute selon une réaction à la cinétique lente : elle n'est pas stable et ne peut être conservée longtemps.

Exercice 11. Dismutation **

Indiquer si l'espèce commune aux 2 couple est stable ; si ce n'est pas le cas, écrire la réaction de dismutation.

Écrire le nouveau couple à considérer.

Données : $\text{MnO}_4^{2-} / \text{MnO}_2(\text{s}) : E_1^\circ = 2,27 \text{ V}$ $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-} : E_2^\circ = -0,56 \text{ V}$



Domaines de prédominance de MnO_4^{2-} disjoints, espèce instable qui va subir une dismutation.

B) Etude d'une pile en fonctionnement

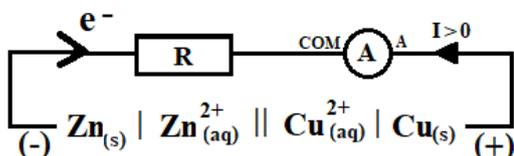
Rigoureusement, le terme de **pile** désigne tout convertisseur d'énergie chimique en énergie électrique non **rechargeable** (le terme de « pile » rechargeable est donc un abus de langage).

On réserve le terme d'**accumulateur** pour désigner un convertisseur d'énergie chimique en énergie électrique (générateur) **rechargeable**.



■ Polarité de la pile

L'électrode dont le potentiel est le plus élevé (respectivement le plus faible) constitue le pôle positif (respectivement le pôle négatif) de la pile. Cette polarité se détermine également expérimentalement.



I circule du « + » vers le « - » à l'extérieur du générateur

Les électrons e^- circulent du « - » vers le « + » à l'extérieur du générateur (de la pile) ; l'intensité est donc positive lorsqu'elle est définie du pôle « + » vers le « - »

■ Capacité d'une pile

La capacité Q d'une pile (ou d'un accumulateur) correspond à la charge électrique totale (ou quantité d'électricité) que peut débiter une pile entre son état initial chargé et l'état final usé de la pile.

Soit I l'intensité débitée et Δt la durée de fonctionnement, on a alors :

$$Q = I\Delta t$$

Unité S.I. : le coulomb C : $1C = 1A \times 1s$.

Unité usuelle : Ampère·Heure A·h, elle est alors définie comme le courant équivalent que peut fournir la pile pendant une décharge complète qui durerait une heure.

$$1 \text{ Ah} = 1A \times 1h = 1A \times 3600 \text{ s} = 3600 \text{ C}$$

Considérons une pile décrite par une équation rédox faisant intervenir un échange de n électrons.

On note ξ_F l'avancement (en mole) final de la réaction chimique. Cette pile peut délivrer le courant électrique I pendant le temps Δt . La capacité Q de la pile s'exprime alors :

$$Q = I\Delta t = n\xi_F F$$

Exercice 12. Guirlande électrique

On alimente une guirlande électrique de 10 LED branchées en parallèle consommant chacune un courant de 20 mA à l'aide d'un bloc d'alimentation constitué de 6 accumulateurs Energizer® ci-dessus branchées en série. Quelle est la durée de fonctionnement de la guirlande ?

Le système complet consomme $10 \times 20 \text{ mA}$ soit 0,2 A. Il est indiqué sur chaque pile une capacité de 700 mAh. La capacité totale de l'alimentation est donc $Q = 6 \times 700 \text{ mAh} = 4,2 \text{ Ah}$. On en déduit une durée de fonctionnement $\Delta t = Q/I = 4,2/0,2 = 21$ heures.



Exercice 13. Etude d'une pile étain mercure

On considère la pile étain/mercure schématisée comme suit



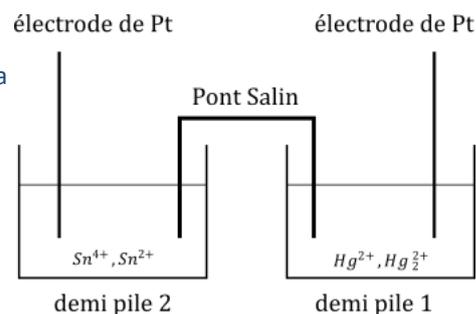
Les solutions de chacune des deux demi-piles ont le même volume $V = 50,0 \text{ mL}$, avec les concentrations suivantes :

$$[\text{Hg}_2^{2+}]_0 = c_0 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{Hg}_2^{2+}]_0 = c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{Sn}^{4+}]_0 = c_1, [\text{Sn}^{2+}]_0 = c_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On donne $E_1^\circ = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$ et $E_2^\circ = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$.

1. Faire un schéma de la pile.
2. Déterminer la polarité de la pile et l'équation de sa réaction de fonctionnement, en indiquant l'anode et la cathode.
3. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est « usée ».
4. Déterminer le potentiel de chaque électrode à l'état final.
5. En déduire quantité d'électricité qui a traversé le circuit depuis le début. Comment appelle-t-on cette grandeur ? L'exprimer dans son unité classique.

- 1) Le schéma de principe de la pile est le suivant. Remarque : les demi-piles sont dites de seconde espèce car c'est un métal inerte (le platine) qui constitue la jonction entre les solutions et le circuit électrique, dans chaque béccher se trouvent les deux membres de chaque couple.
- 2) Pour déterminer la polarité de la pile, il faut déterminer quelle électrode a le potentiel le plus élevé.



D'après la formule de Nernst, en utilisant les quantités de matière initiales fournies, le potentiel initial $E_{1,0}$ de la demi-pile 1 est :

$$E_{1,0} = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]_0^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]_0 c^\circ}$$

A.N. : $E_{1,0} = 0,91 + 0,03 \log 50 = \mathbf{0,96 \text{ V}} = E_{1,0}$



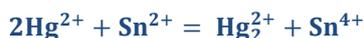
D'après la formule de Nernst, en utilisant les quantités de matière initiales fournies, le potentiel initial $E_{2,0}$ de la demi-pile 2 est :

$$E_{2,0} = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]_0}{[\text{Sn}^{2+}]_0}$$

A.N. : $E_{2,0} = 0,15 + 0,03 \log 10^{-1} = \mathbf{0,12 \text{ V}} = E_{2,0}$

On a donc $E_{1,0} > E_{2,0}$: **la demi pile au mercure constitue la borne positive** de la pile, lieu d'arrivée des électrons, donc de la réduction : il s'agit de la **cathode**. **La demi-pile au sélénium constitue sa borne négative**, lieu de départ des électrons, donc de l'oxydation : il s'agit de **l'anode**.

En fonctionnement, la réaction de la pile est



- 3) Sachant que les potentiels standard des deux couples sont très différents, on peut en déduire que la constante de réaction de la pile est très grande, cette réaction est très avancée. Comme la réaction est quasiment totale et que les quantités de matière des deux réactifs sont très différentes, on peut émettre l'hypothèse que l'usure de la pile correspond à la disparition du réactif en défaut, ici Sn^{2+} (voir tableau ci-dessous). L'avancement de cette réaction est donc $\xi_f \approx [\text{Sn}^{2+}]_0 V = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Bilan en moles	2Hg_2^{2+}	+	Sn^{2+}	=	Hg_2^{2+}	+	Sn^{4+}
E.I.	$c_0 V$		$c_2 V$		$c_1 V$		$c_1 V$
	$2,5 \cdot 10^{-2}$		$5 \cdot 10^{-3}$		$5 \cdot 10^{-4}$		$5 \cdot 10^{-4}$
Etat quelconque	$c_0 V - 2\xi$		$c_2 V - \xi$		$c_1 V + \xi$		$c_1 V + \xi$
	$2,5 \cdot 10^{-2} - 2\xi$		$5 \cdot 10^{-3} - \xi$		$5 \cdot 10^{-4} + \xi$		$5 \cdot 10^{-4} + \xi$

E.F.	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
------	---------------------	---	---------------------	---------------------

Remarque : attention, les volumes des demi-piles peuvent être différents, il est préférable de réaliser systématiquement des bilans matière en nombre de mole.

- 4) Le potentiel final des deux électrodes est le même, on le calcule en exploitant la formule de Nernst dans la demi pile au mercure afin de ne pas chercher la valeur exacte de $[\text{Sn}^{2+}]_f$

$$E_{1,f} = E_{2,f} = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]_f^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]_f c^\circ}$$

$$\text{A.N. } E_{1,f} = E_{2,f} = 0,91 + 0,03 \log \frac{\left(\frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{50 \cdot 10^{-3}}\right)^2}{\frac{5,5 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}}} = \mathbf{0,907 \text{ V}}$$

- 5) Nombre d'électrons échangés dans la réaction rédox : 2 électrons par réaction. Durant tout le fonctionnement, il a circulé $2\xi_f$ moles d'électrons, soit une charge

$$Q = 2\xi_f N_A e = 2\xi_f F = \mathbf{963 \text{ C}}$$

Il s'agit de la **capacité de la pile** que l'on exprime en A·h, sachant que $1 \text{ A}\cdot\text{h} = 3600 \text{ C}$. On obtient ici une capacité $Q = \mathbf{268 \text{ mA}\cdot\text{h}}$.

IV) TITRAGE REDOX (AVEC REACTION D'OXYDO-REDUCTION)

On peut utiliser une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser un titrage :

– La réaction support du titrage doit être spécifique de l'espèce titrée, rapide et quantitative.

- La quantité inconnue est déterminée à l'équivalence du titrage, qui se produit lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

A) Suivi potentiométrique

1) Principe général des mesures potentiométriques

- **Potentiométrie :** mesure à l'aide d'un voltmètre de la différence de potentiel U (ou fém e de la pile) entre **2 électrodes** : une **électrode de référence** et une **électrode de mesure (ou électrode indicatrice)**.
- **Electrode de référence :** de potentiel **constant** et connu noté $E_{réf}$ (ESH, électrode au calomel saturé ECS, etc. : voir ci-dessous)
- **Electrode de mesure (ou électrode indicatrice) :** demi-pile à étudier, qui correspondra à une électrode sensible à la concentration de l'espèce chimique dont on souhaite connaître la concentration ou suivre l'évolution.
- fém U de la pile : $e = U = E_{mesure} - E_{réf}$ si $E_{réf}$ est prise comme pôle – (U est algébrique, et est positive si la demi-pile de référence constitue *effectivement* le pôle négatif).

2) Suivi potentiométrique

La courbe expérimentale $e = \Delta E = f(V)$ reflète l'évolution du potentiel E de la solution à une constante près. Dans le cas d'un titrage rédox, l'équivalence est repérée par un saut de tension (croissant ou décroissant selon les cas) correspondant au changement brutal de système chimique à l'équivalence. La pH-métrie étant un cas particulier de potentiométrie, les sauts de potentiel ont l'allure usuelle des sauts de pH.

Attention ! les coefficients stœchiométriques des réactions redox sont généralement différents de 1, les relations à l'équivalence sont donc souvent plus complexes que pour les titrages acido-basiques.

⊕ Exemples

Fe^{2+} ($c_0 = 0,109 \text{ mol. L}^{-1}$, $V_0 = 20,0 \text{ mL}$) titré par $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($c = 6.10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$; V) Couples : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($c_0 = 6.10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $V_0 = 20,0 \text{ mL}$) titré par Fe^{2+} ($c = 0,132 \text{ mol. L}^{-1}$; V) Couples : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$
Le potentiel E augmente car on verse un oxydant	Le potentiel E diminue car on verse un réducteur
Réaction de dosage : $2\text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	
Relation à l'équivalence : $\frac{c_0 V_0}{2} = c V_{\text{éq}}$	Relation à l'équivalence : $c_0 V_0 = \frac{c V_{\text{éq}}}{2}$

3) Les électrodes

a) Les trois catégories d'électrodes

■ Electrode de première espèce

L'un des composés du couple redox est sous forme de **métal ou de gaz**.

Cette dénomination regroupe 2 types d'électrodes :

- Electrode constituée par un métal plongeant dans une solution contenant un de ses cations, formant la demi-pile M^{n+}/M

Ex : lame de cuivre dans une solution contenant Cu^{2+} , lame d'argent Ag dans une solution d'ions Ag^+ , etc.

- Electrode constituée d'une lame de platine platiné plongeant dans une solution contenant soit la forme oxydée soit la forme réduite du couple, l'autre forme étant un gaz barbotant dans la solution (*Ex : ESH*).

■ Electrode de seconde espèce.

Métal en contact avec un **composé ionique peu soluble** contenant l'un de ses ions, et ce par l'intermédiaire d'une solution.

Ex : Electrode d'argent plongeant dans une solution contenant un précipité de chlorure d'argent : $\text{AgCl}_{(s)}$

■ Electrode de troisième espèce.

Oxydant et réducteur sont en solution.

Electrode constituée d'un métal inerte, généralement le platine, plongeant dans une solution contenant l'oxydant et le réducteur du couple. Le potentiel de l'électrode dépend alors des concentrations des 2 composantes du couple redox mais aussi de la nature du métal de l'électrode.

Ex : Platine dans une solution $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, ou $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, etc.

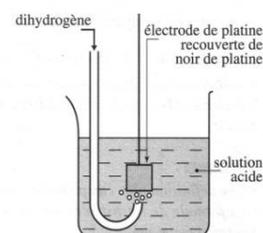
b) Principales électrodes de référence

■ L'Electrode à hydrogène :

Electrode constituée d'un fil de platine platiné plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique, un courant permanent de dihydrogène étant établi au contact du métal.

Couple mis en jeu : H^+/H_2 de demi-équation redox : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

Potentiel redox du couple : $E \approx \underbrace{E^o}_{=0} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} \approx -0,06\text{pH} - 0,03 \log p_{\text{H}_2}$ ($[\text{H}^+]$ en mol. L^{-1} et p_{H_2} en bar)



Electrode standard à hydrogène (ESH) : $p_{\text{H}_2} = 1$ bar et $\text{pH} = 0$ (conditions standard), soit $E_{\text{réf}} = 0$ puisqu'on a posé $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$.

Electrode très difficile à réaliser : on emploie en pratique d'autres électrodes dites **de référence**, de potentiel connu et constant par rapport à l'ESH.

■ Electrodes de référence usuelles : généralement des électrodes de 2^{ème} espèce

✗ **Electrode de référence la plus utilisée** : électrode au calomel saturé ou ECS ;

✗ **Autres électrodes de référence usuelles** : électrode au chlorure d'argent, électrode au sulfate mercurieux.

⊕ **Remarque** : si les ions de la solution à étudier peuvent réagir avec ceux de l'électrolyte, il faut **protéger l'électrode** en la plongeant dans un « doigt » contenant une solution ionique assurant la jonction entre électrolyte et solution, sans réagir avec aucun d'eux.

c) Principales électrodes de mesure

Elles dépendent des couples mis en jeu dans les mesures effectuées.

■ Cas particulier de la pH-métrie : l'électrode de verre

Le pHmètre d'usage courant est une pile constituée de deux électrodes qui plongent dans la solution dont on veut mesurer le pH (elles sont parfois combinées, voir annexe) :

- une **électrode de référence** (au calomel saturé ou une électrode d'argent) (borne moins)
- une **électrode de mesure** (borne plus) : **l'électrode de verre** (voir annexe).

B) Suivi colorimétrique

1) Cas où l'un des réactifs (espèce titrée ou titrante) est coloré

⊕ **Exemple 1** : titrage du diiode par le thiosulfate : $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

L'équivalence est repérée par la disparition de la couleur brune due au diiode I_2

⊕ **Exemple 2** : titrage des ions nitrite par le permanganate : $5\text{NO}_2^- + 2 \text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 2 \text{Mn}^{2+} + 5\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$

L'équivalence est repérée par la persistance de la couleur violette due au permanganate MnO_4^-

⊕ **Remarque** : Le permanganate étant de plus un très bon oxydant, il est très utilisé comme agent titrant des titrages rédox. On parle alors de manganimétrie.

2) Utilisation d'un indicateur coloré redox

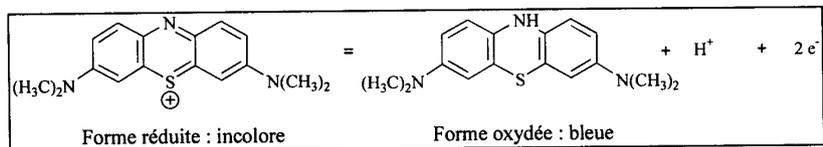
Les indicateurs colorés d'oxydoréduction sont constitués de couples *Ox/Red* tels que les formes *Ox* et *Red* n'ont pas la même couleur. Ainsi, en fonction du potentiel de la solution, la couleur de l'indicateur coloré varie.

Un indicateur rédox est caractérisé par son potentiel standard E° . En première approximation, un tel indicateur, ajouté à une solution colore celle-ci différemment si le potentiel de la solution est au-dessous ou au-dessus du potentiel standard E° de l'indicateur.

Selon le même raisonnement que pour les dosages acido-basiques, un indicateur coloré rédox permet de mettre en évidence l'équivalence d'un titrage rédox si le potentiel standard E° de l'indicateur coloré est compris dans le saut de potentiel E du titrage.

Indicateur	Couleur de l'oxydant	Couleur du réducteur	Potentiel standard E° (V)
Rouge neutre	rouge	incolore	0,24
Bleu de méthylène	bleue	incolore	0,53
Iode - amidon	bleue	incolore	0,65
Diphénylamine	violet	incolore	0,76
Orthophénantroline ferreuse (ferroïne)	bleue	rouge	1,06

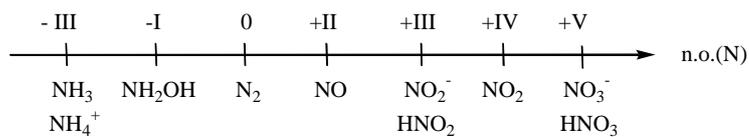
Quelques indicateurs colorés d'oxydo-réduction



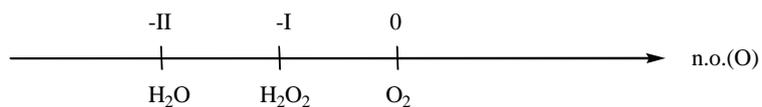
le bleu de méthylène : indicateur coloré d'oxydo-réduction

ANNEXE 1 : ECHELLES DES N.O. POUR QUELQUES ELEMENTS

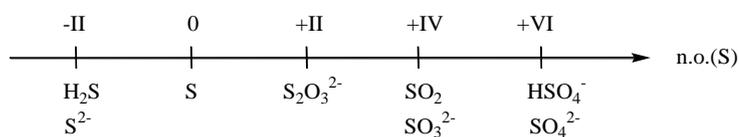
Elément azote ($2s^2 2p^3$)



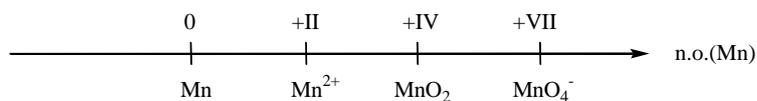
Elément oxygène ($2s^2 2p^4$)



Elément soufre ($3s^2 3p^4$)



Elément manganèse ($3d^5 4s^2$)



ANNEXE 2 : QUELQUES POTENTIELS STANDARDS

Remarque importante : les potentiels standard E° sont fournis, sauf mention expresse du contraire par l'énoncé, pour un état standard à $[H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (soit $\text{pH} = 0$). Pour exprimer la relation de Nernst relative au couple Ox/Red en utilisant le E° fourni, il convient donc d'équilibrer la demi-équation redox correspondante avec des protons H^+ et non avec des HO^- .

E°/V	<i>Oxydant le plus fort</i>	\rightleftharpoons	<i>Réducteur le plus faible</i>	E°/V
	$F_2 + 2e^-$	\rightleftharpoons	$2F^-$	2,87
	$S_2O_8^{2-} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$2SO_4^{2-}$	2,010
	$H_2O_2 + 2e^- + 2H_{aq}^+$	\rightleftharpoons	H_2O	1,776
	$MnO_4^- + 3e^- + 4H_{aq}^+$	\rightleftharpoons	$MnO_2(s) + 2H_2O$	1,679
	$MnO_4^- + 5e^- + 8H_{aq}^+$	\rightleftharpoons	$Mn^{2+} + 4H_2O$	1,507
	$BrO_3^- + 5e^- + 6H_{aq}^+$	\rightleftharpoons	$\frac{1}{2}Br_2(g) + 3H_2O$	1,482
	$Cl_2 + 2e^-$	\rightleftharpoons	$2Cl^-$	1,358
	$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H_{aq}^+$	\rightleftharpoons	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,232
	$O_2(g) + 2e^- + 4H_{aq}^+$	\rightleftharpoons	$2H_2O(l)$	1,229
	$MnO_2(s) + 2e^- + 4H_{aq}^+$	\rightleftharpoons	$Mn^{2+} + 2H_2O$	1,224
	$Br_2(l) + 2e^-$	\rightleftharpoons	$2Br^-$	1,087
	$Ag^+ + e^-$	\rightleftharpoons	$Ag(s)$	0,799
	$O_2(g) + 2e^- + 2H_{aq}^+$	\rightleftharpoons	H_2O_2	0,695
	$MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O$	\rightleftharpoons	$MnO_2(s) + 4HO^-$	0,595
	$I_2(s) + 2e^-$	\rightleftharpoons	$2I^-$	0,535
	$O_2(g) + 4e^- + 2H_2O$	\rightleftharpoons	$4HO^-$	0,401
	$Cu^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	Cu	0,342
	$S_4O_6^{2-} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$2S_2O_3^{2-}$	0,08
	$2H_{aq}^+ + 2e^-$	\rightleftharpoons	$H_2(g)$	0,000
	$Pb^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$Pb(s)$	-0,126
	$Sn^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$Sn(s)$	-0,137
	$Ni^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$Ni(s)$	-0,257
	$Co^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$Co(s)$	-0,28
	$Fe^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$Fe(s)$	-0,447
	$Cr^{3+} + 3e^-$	\rightleftharpoons	$Cr(s)$	-0,744
	$Zn^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$Zn(s)$	-0,762
	$Mn^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$Mn(s)$	-1,185
	$Al^{3+} + 3e^-$	\rightleftharpoons	$Al(s)$	-1,662
	$Na^+ + e^-$	\rightleftharpoons	$Na(s)$	-2,71
	$Ca^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$Ca(s)$	-2,868
	$K^+ + e^-$	\rightleftharpoons	$K(s)$	-2,931
	$Li^+ + e^-$	\rightleftharpoons	$Li(s)$	-3,040
	<i>Oxydant le plus faible</i>		<i>Réducteur le plus fort</i>	

	Reduction Half-Reaction	E° (V)		
Stronger oxidizing agent 	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	2.87	Weaker reducing agent 	
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78		
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51		
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36		
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33		
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23		
	$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09		
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80		
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77		
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70		
	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54		
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40		
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34		
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15		
	<hr/>			
	$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0		
	<hr/>			
Weaker oxidizing agent	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13		
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.26		
	$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40		
	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.45		
	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76		
	$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83		
	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66		
	$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37		
	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71		
	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.04		

ANNEXE 3 : DIAGRAMMES DE PREDOMINANCE ET/OU D'EXISTENCE

Il s'agit de définir sur une échelle de potentiel E la zone de potentiel correspondant à l'oxydant et celle correspondant au réducteur. Ces 2 zones seront délimitées par une frontière, et correspondront selon les cas à des domaines de prédominance ou d'existence de l'espèce ; leur définition nécessitera d'imposer des conventions de frontière. Cette convention de frontière sera différente selon l'état physique (en solution, solide, gaz) des différentes espèces mises en jeu.

Résultat général : L'espèce de N.O. le plus élevé (l'oxydant) prédomine dans la zone de potentiel E élevé, celle de N.O. le plus faible (le réducteur) dans la zone de potentiel E faible.

A) Oxydants et réducteurs en solution

■ 1^{er} cas : les deux éléments ont la même atomicité

● **Convention de frontière** : Sur le domaine frontière, il y a égalité des concentrations des 2 espèces mises en jeu : $[Ox] = [Red]$.

■ 2^{ème} cas : Les deux éléments ont des atomicités différentes

● **Convention 1** : On fixe arbitrairement une concentration totale $c_{tracé}$ en élément étudié, avec équipartition sur le domaine frontière de l'élément chimique sous les 2 N.O. mis en jeu.

● **Convention 2** : Sur le domaine frontière, il y a égalité des concentrations des 2 espèces mises en jeu : $[Ox] = [Red] = c_{tracé}$.

Remarque : La valeur du potentiel frontière dépend du choix de $c_{tracé}$; cependant, bien souvent, au vu de la sensibilité des appareils de mesure, le choix arbitraire de $c_{tracé}$ n'a pas de réelle influence.

B) Une seule espèce en solution

■ 3^{ème} cas : Une espèce solide et l'autre en solution

Il n'est alors plus possible de définir de domaine de prédominance ; on définit donc un domaine d'existence du solide ainsi qu'un domaine de non existence.

Convention de frontière : limite d'existence du solide, la concentration de tracé $c_{tracé}$ représentant la concentration maximale de l'espèce en solution seule (concentration en l'absence de solide).

Remarque : La valeur du potentiel frontière dépend alors du choix de $c_{tracé}$ de manière notable.

■ 4^{ème} cas : une espèce gazeuse et l'autre en solution

Il est alors nécessaire de fixer arbitrairement une concentration de tracé $c_{tracé}$ mais aussi une pression de tracé $P_{tracé}$.

Convention de frontière : espèce en solution à la concentration de tracé $c_{tracé}$ et espèce gazeuse à la pression de tracé $P_{tracé}$.

Remarque : La valeur du potentiel frontière dépend alors du choix de $c_{tracé}$ de manière notable.

ANNEXE 4 : ELECTRODES USUELLES

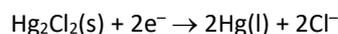
A) Electrodes de référence

■ Electrode au calomel saturée (ECS)

C'est l'électrode de référence la plus utilisée.

Elle est constituée d'un fil de platine plongeant dans du mercure métallique liquide, en présence de calomel solide $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ (chlorure mercurieux = solide blanc) au contact d'une solution saturée de chlorure de potassium KCl.

Couple redox mis en jeu : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})$, demi-équation rédox :

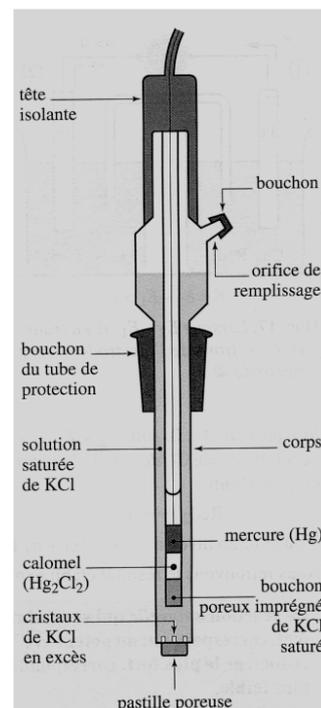


Le calomel et le mercure étant des phases condensées pures, leur activité est égale à 1.

Potentiel de cette électrode : $E \approx E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \approx E^\circ - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$ ($[\text{Cl}^-]$ en mol.L^{-1})

Cas d'une solution utilisée saturée en chlorure de potassium : $[\text{Cl}^-]$ donc E sont constants, d'où l'utilisation de cette électrode comme **électrode de référence** secondaire.

A 25°C, $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0,244$ V si $[\text{Cl}^-]$ est fixée par une solution saturée de KCl.



■ Electrode au chlorure d'argent

Couple redox mis en jeu : $\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$, de demi-équation rédox : $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$

Le chlorure d'argent et l'argent étant des phases condensées pures, leur activité est égale à 1.

Potentiel de cette électrode : $E \approx E^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]} \approx E^\circ - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$ ($[\text{Cl}^-]$ en mol.L^{-1})

Si la solution utilisée est saturée en chlorure de potassium, la concentration en ions Cl^- est fixée par le produit de solubilité de KCl, et $E(\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})\text{ saturée}) = 197$ mV à 25 °C.

■ Electrode au sulfate mercurieux

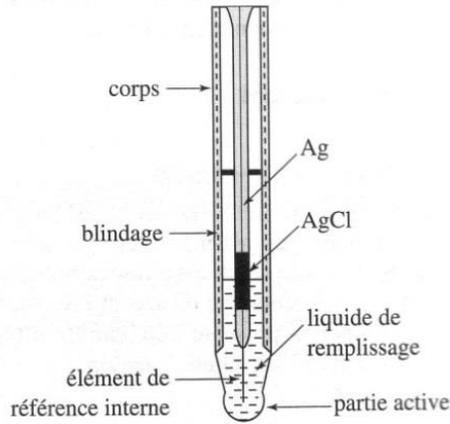
Couple redox mis en jeu : $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})$, de demi-équation rédox : $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-}$

Le sulfate mercurieux et le mercure étant des phases condensées pures, leur activité est égale à 1.

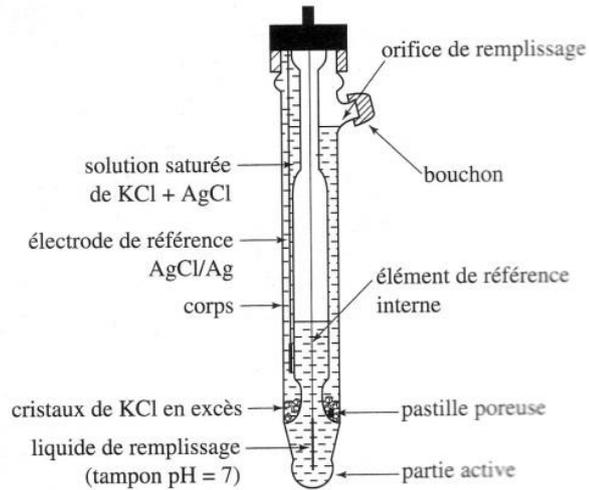
Potentiel de cette électrode : $E \approx E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]} \approx E^\circ - 0,03 \log [\text{SO}_4^{2-}]$ (en exprimant $[\text{SO}_4^{2-}]$ en mol.L^{-1})

Pour une solution saturée en sulfate de potassium, la concentration en ions SO_4^{2-} est fixée par le produit de solubilité de K_2SO_4 , et $E(\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})\text{ saturée}) = 658$ mV à 25 °C.

B) Mesures de pH : Electrode de verre



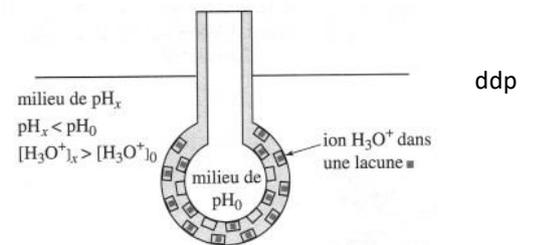
Électrode de verre



Électrode combinée

Au niveau de la partie active (boule de verre), il y a un échange minime par diffusion des ions H_3O^+ de l'électrode de verre et ceux de la solution étudiée. Cet échange très faible ne modifie pas les concentrations mais fait apparaître une fonction de la différence de pH entre les deux solutions acides.

Cette ddp se répercute sur la fém de la pile et permet la mesure des pH.



ANNEXE 5 : QUELQUES EXEMPLES DE PILES ET ACCUMULATEURS

(JULIEN)

→ Les piles polarisables

La première pile électrique fut mise au point par Volta en 1800 qui réalisa un empilement de disques de cuivre et de zinc séparés par des feutres imbibés de solution aqueuse de chlorure de sodium. Vinrent ensuite, suivant le même principe, les piles voltaïques (à deux métaux). Ces piles polarisables présentent l'inconvénient de voir apparaître un dégagement de dihydrogène gazeux H_2 au niveau de la cathode par réduction des ions H^+ de l'électrolyte, bloquant progressivement le passage du courant (d'où le qualificatif de polarisable).

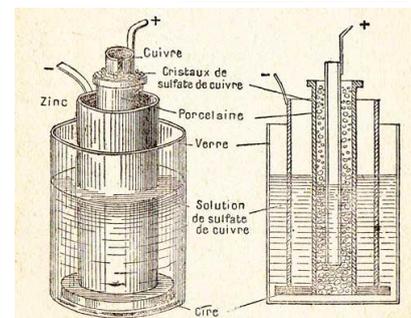


Le comte **Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta**, né à Côme le 18 février 1745 et mort dans cette même ville le 5 mars 1827, est un physicien lombard. Il est connu pour ses travaux sur l'électricité et pour l'invention de la première pile électrique, appelée pile voltaïque



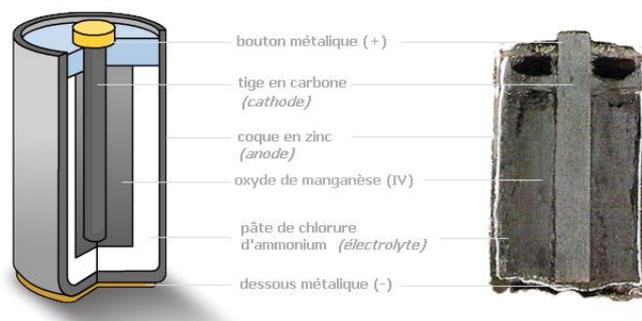
→ Les piles impolarisables

La pile Daniell, inventée en 1836 par **John Frederic Daniell** (12 mars 1790-13 mars 1845, chimiste et physicien britannique), est une des premières piles impolarisables (du H_2 se dégage mais s'évacue facilement). Elle possède une durée de vie relativement limitée et présente l'inconvénient de contenir des liquides.



→ Les piles à dépolarisant (cf. TD)

La pile Leclanché (1867) est la première pile à dépolarisant solide (MnO_2) dont la fonction est d'éliminer les produits formés à la cathode qui pourraient bloquer le fonctionnement ultérieur de la pile. Les piles salines ou alcalines appartiennent à cette famille.



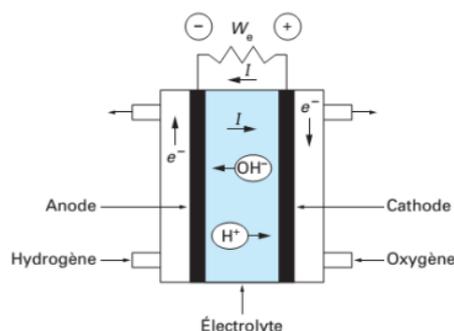
→ Les piles au lithium

Les piles au lithium apparaissent dans les années 1970. On remplace le zinc par un métal plus réducteur ; le lithium. On obtient ainsi des fém plus importantes et des piles de moindre encombrement. Demi équations $Li(s) = Li^+(aq) + e^-$ et $MnO_2(s) + H^+(aq) + e^- = MnO(OH)(s)$. Fém $e = 3 V$, énergie massique de 135 à 330 Wh/kg, énergie volumique de 305 à 710 Wh/dm³.



→ Les piles à combustibles

Pile à hydrogène ou au méthanol (cf. manipulation et TD) qui sont les combustibles, le dioxygène étant le comburant.



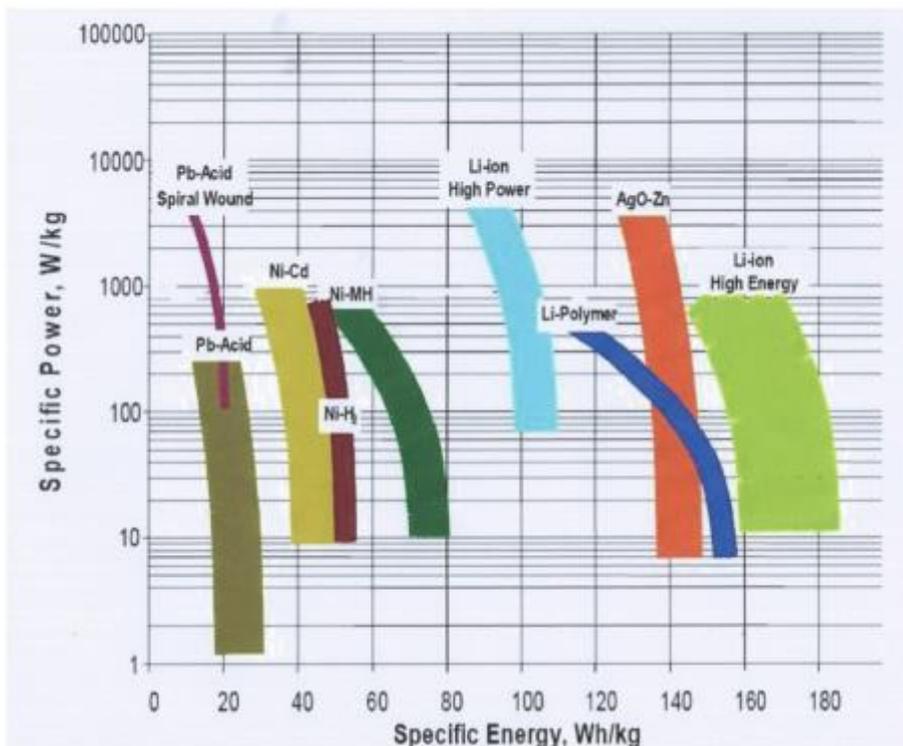
4) Les accumulateurs (dispositif rechargeable)

- Les **accumulateurs au plomb** : batterie de voiture.
- Les **accumulateurs au lithium** (Li-ion) qui équipent presque toute l'électronique portable.



actuellement

En plus de leur capacité, les piles et accumulateurs possèdent deux caractéristiques essentielles qui vont déterminer leur utilisation ; leur puissance massique et leur énergie volumique.



ANNEXE 6 : ORIGINE DE LA DIFFERENCE DE POTENTIEL (HORS PROGRAMME) JULIEN

Un métal peut être considéré comme formé d'un réseau d'ions positifs et d'un nuage d'électrons pouvant se déplacer globalement par rapport à ces ions. Si on plonge un métal M dans un solvant ionisant, comme l'eau, les ions superficiels M^{n+} tendent à passer dans la phase liquide, en abandonnant dans le métal une charge négative $-ne$.

Mais les charges négatives ainsi laissées à la surface du métal maintiennent les ions à courte distance et il se constitue une couche d'ions positifs parallèle à la surface du métal. Les charges $+$ des ions en solution et les charges $-$ du métal forment la double couche de Helmholtz.

Le métal se trouve, de ce fait, porté par rapport à la solution à un potentiel plus faible qu'on appelle potentiel d'électrode $E(M^{n+}/M)$ du couple M^{n+}/M . En plus de dépendre de la nature du métal, la valeur du potentiel dépend de la concentration des ions M^{n+} déjà présents dans la solution ; c'est ce que confirme la formule de Nernst. Deux métaux différents prennent donc, par rapport à des solutions de même concentration de leurs ions respectifs, des potentiels différents. Si les deux solutions sont au même potentiel, ce qui est le cas dans une pile, les deux métaux ne le sont donc pas. Il existe entre eux une différence de potentiel, qu'on peut mesurer aux bornes de la pile. En circuit ouvert, la valeur de cette différence est maximale ; c'est la force électromotrice de la pile.

