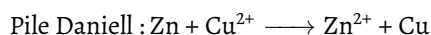


1 Introduction



Cette réaction d'oxydoréduction est quantitative et fait intervenir deux couples oxydant-réducteur.

Définition 1 - Oxydant, réducteur et réactions

- ★ Oxydant : espèce susceptible de capter des électrons
- ★ Réducteur : espèce susceptible de libérer des électrons
- ★ Oxydoréduction : réaction d'échange électronique entre un oxydant et un réducteur. L'équation de la réaction peut être décomposée en deux demi-équations ne faisant intervenir qu'un seul couple oxydant-réducteur.
- ★ Couple oxydant-réducteur : couple d'espèces chimiques reliées par une relation d'échange électronique.

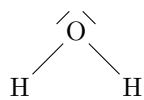
Remarques :

- ★ On utilise la dénomination réaction "redox" et de couple "redox" qui est un mot valise pour respectivement parler de réaction d'oxydoréduction et de couple oxydant-réducteur.
- ★ Une réaction d'oxydoréduction fait intervenir deux couples oxydant-réducteur donc au moins quatre espèces chimiques différentes.
- ▲ Une demi-équation n'est pas une réaction : lorsqu'un exercice fait mention d'une réaction d'oxydoréduction il ne doit pas y avoir d'électrons présents dans l'écriture de celle-ci¹.
- ★ La demi-équation de réduction du couple oxydant-réducteur noté "Ox/Red" s'écrit : $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$, où n est le nombre d'électrons échangés. Par exemple, le couple $\text{H}_{(\text{aq})}^+ / \text{H}_{2(\text{g})}$ admet comme demi-équation de réduction $2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$.

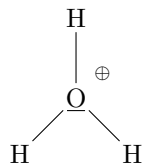
2 Nombre d'oxydation

Déjà abordé dans le chapitre "éléments et molécules", nous avons vu que la structure de Lewis d'une molécule ou d'un ion et la connaissance de l'électronégativité d'éléments présents permettait de déterminer le nombre d'oxydation.

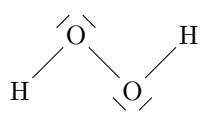
Exemple 



L'eau : l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène ► pour déterminer son nombre d'oxydation on lui attribue les électrons des deux liaisons covalentes avec l'hydrogène. Le nombre d'électrons fictifs que l'oxygène récupère en plus de son nombre d'électron de valence correspond à l'opposé de son état d'oxydation : en récupérant 2 électrons son état est donc -II. Les deux hydrogènes ayant chacun perdu un électron fictif, leur état d'oxydation est de +I. La somme des états d'oxydation de tous les éléments constituant la molécule correspond à la charge de la molécule, ici 0.



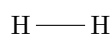
Les ions oxonium : l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène ► pour déterminer son nombre d'oxydation on lui attribue les électrons des trois liaisons covalentes avec l'hydrogène. Le nombre d'électrons fictifs que l'oxygène récupère en plus de son nombre d'électron de valence correspond à l'opposé de son état d'oxydation : en récupérant 3 électrons (3 charges négatives en plus de sa configuration électronique) et étant chargé positivement (une charge négative en moins par rapport à sa configuration électronique) son état est donc -II. Les trois hydrogènes ayant chacun perdu un électron fictif, leur état d'oxydation est de +I. La somme des états d'oxydation de tous les éléments constituant la molécule correspond à la charge de la molécule, ici "+".



Le peroxyde d'hydrogène : l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène mais autant électronégatif qu'un autre oxygène ► on lui attribue l'électron de la liaison covalente avec l'hydrogène et chaque oxygène récupère l'électron qu'il fait intervenir dans la liaison covalente avec l'oxygène voisin. L'état d'oxydation des deux atomes d'oxygène est de -I. L'état d'oxydation des deux hydrogènes est de +I.



Le dioxygène : chaque oxygène récupère les électrons de valence mis en jeu dans la double liaison covalente puisqu'ils ont la même électronégativité. L'oxygène est autant électronégatif qu'un autre oxygène ► chaque oxygène récupère les deux électrons qu'il fait intervenir dans la liaison covalente. L'état d'oxydation des deux atomes d'oxygène est de 0.



Le dihydrogène : chaque atome d'hydrogène est dans l'état d'oxydation 0.

1. Il existe néanmoins des réactions en présence d'électrons solvatés : l'ajout d'un métal alcalin dans de l'ammoniac forme une solution métastable d'électrons solvatés (la réduction de Birch fait intervenir ce type de solution). Ce type de réaction est bien trop insolite pour un étudiant en classe préparatoire pour qu'il soit mis dans un exercice sans vous avertir de cette subtilité.

Remarques :

- ★ L'oxygène et l'hydrogène peuvent avoir des états d'oxydation variés. On rencontrera cependant très souvent l'état d'oxydation +I pour l'hydrogène et -II pour l'oxygène. La raison provient du fait que l'électronégativité de l'oxygène est supérieure à l'ensemble des éléments du tableau périodique, excepté lui-même et le fluor. Par exemple, l'état d'oxydation des oxygènes présents dans tout oxyde métallique (formule générale $O_x M_y$ avec M le métal) sera donc de -II, ce qui permet de connaître rapidement l'état d'oxydation du métal ($+II \times \frac{x}{y}$). L'hydrogène est peu électronégatif² et les liaisons covalentes usuelles rencontrées avec cet élément le sont avec des éléments plus électronégatifs comme le carbone, l'azote et l'oxygène.
- ★ Du point de vue d'une réaction d'oxydoréduction, l'hydrogène et l'oxygène présents dans les ions oxoniums, les molécules d'eau et les ions hydroxydes sont équivalents. Dans un couple oxydant-réducteur où l'eau intervient, du point de vue de l'équation de demi-réaction d'oxydoréduction, l'eau est remplaçable par sa version acide ou basique : la demi équation $2 H_2O + 2 e^- = H_2 + 2 HO^-$ est équivalente à la demi équation $2 H^+ + 2 e^- = H_2$. Cette dernière est par ailleurs plus représentative des espèces présentes dans l'eau en milieu acide. La réaction d'autoprotolyse a lieu en milieu aqueux indépendamment des réactions d'oxydoréduction.

Exercice 11.1

Donner le nombre d'oxydation de l'azote dans les molécules et ions suivants et les placer sur une échelle en fonction de ce nombre : monoxyde d'azote, ion nitrite (NO_2^-), acide nitreux, dioxyde d'azote, ion nitrate (NO_3^-). *Remarque : le suffixe "ate" correspond au nombre d'oxydation le plus élevé.*

Méthode

Pour équilibrer une demi-équation d'oxydoréduction en milieu aqueux exécuter cette procédure dans l'ordre :

1. Déterminer le nombre d'oxydation des éléments présents dans les deux espèces du couple oxydant-réducteur.
2. Écrire l'équation en commençant par mettre l'espèce oxydante (nombre d'oxydation le plus élevé) à droite du signe égal et le réducteur à gauche.
3. Équilibrer le nombre des éléments autres que O et H.
4. Ajouter le nombre d'électrons échangés du côté de l'oxydant : il est égal à la différence entre le nombre d'oxydation de l'élément subissant un changement de nombre d'oxydation sous forme oxydée et ce même élément sous forme réduite, multipliée par le nombre de cet élément présent dans l'équation.
5. Équilibrer les O avec H_2O
6. Équilibrer les H avec H^+ .
7. Vérifiez l'équilibre des charges : s'il n'est pas bon, le nombre d'oxydation a été mal calculé ou un autre élément subissant une oxydation ou une réduction n'a pas été pris en compte.

Exemple



Pour le couple H^+/H_2 ,

1. L'état d'oxydation correspond à +I pour l'hydrogène de l'ion H^+ et 0 pour les hydrogènes présents dans H_2 .
2. $H_2 = H^+$
3. $H_2 = 2 H^+$
4. $H_2 = 2 H^+ + 2 e^-$
5. -
6. -
7. -

Remarque : les couples redox sont bien écrits dans l'ordre "Ox/Red".

Pour le couple MnO_4^-/Mn^{2+} :

1. L'état d'oxydation correspond à +VII pour le manganèse de l'ion MnO_4^- et +II dans Mn^{2+} .
2. $Mn^{2+} = MnO_4^-$
3. -
4. $Mn^{2+} = MnO_4^- + 5 e^-$
5. $Mn^{2+} + 4 H_2O = MnO_4^- + 5 e^-$
6. $Mn^{2+} + 4 H_2O = MnO_4^- + 5 e^- + 8 H^+$
7. -

2. La formation d'hydrures H^- , d'état d'oxydation -I (donc très réducteur par rapport à sa forme habituelle -I) est possible : ces ions réagissent au contact de l'eau pour former du H_2 gazeux.

Exercice 11.2 - Éthylotest

La réaction entre le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_{7(s)}$ de couleur orange et l'éthanol (CH_3CH_2OH) incolore produit en milieu aqueux de l'acide éthanoïque incolore et des ions chromiques Cr^{3+} de couleur verte : le changement de couleur indique la présence d'alcool, ce qui est le principe de l'éthylotest. Cette réaction est une réaction d'oxydoréduction.

1. Écrire les deux couples oxydant-réducteur intervenant dans la réaction sachant que l'ion potassium, formé par dissolution du dichromate de potassium dans l'eau, est un ion spectateur dans cette réaction.
2. Donner le nombre d'oxydation des espèces chimiques de chaque couple.
3. Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction en suivant la méthode adéquate.
4. En déduire l'écriture de la réaction d'oxydoréduction entre les ions dichromates et l'éthanol.

3 Potentiel d'un couple oxydant-réducteur

Le but de cette partie est de connaître la différence de potentiel qu'il peut exister entre deux demi-piles et donc la force électromotrice d'une pile

3.1 Formule de Nernst

Le cours de thermochimie de deuxième année permettra de démontrer la loi suivante :

Formule de Nernst

Pour un couple oxydant réducteur dont la demi-équation d'oxydoréduction s'écrit **dans le sens de l'oxydation et en milieu acide** :

$$0 = \sum_i^N \nu_i A_i + n e^- ,$$

avec A_i les espèces chimiques intervenant dans la demi-équation, ν_i les coefficients stœchiométriques algébriques et n le nombre d'électrons échangés, alors le potentiel du couple vérifie :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\prod_i^N a_i^{\nu_i} \right) ,$$

avec E° le potentiel standard du couple exprimé en Volt et à la température T qui est égal au potentiel du couple lorsque les activités des espèces présentes valent 1 (état standard), $\mathcal{F} = e\mathcal{N}_A = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ la constante de Faraday (correspond à la charge que représente une mole d'électrons).

Exemple



Déterminons l'expression du potentiel en milieu aqueux associé à la demi-équation $MnO_4^- + 5 e^- + 8 H^+ = Mn^{2+} + 4 H_2O$. Écrivons le bilan dans le sens de l'oxydation : $0 = -Mn^{2+} - 4 H_2O + MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^-$. Le potentiel du couple MnO_4^- / Mn^{2+} noté $E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}$ vérifie d'après la formule de Nernst :

$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^\circ + \frac{RT}{5\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[H^+]^8 [MnO_4^-]}{C^\circ{}^8 [Mn^{2+}]} \right)$$

▲ Remarquons que l'écriture se fait bien en milieu acide : l'équation $0 = -Mn^{2+} - 8 HO^- + MnO_4^- + 4 H_2O + 5 e^-$ est identique du point de vue du couple redox mis en jeu mais donne une formule de Nernst différente. Le potentiel standard est défini par convention pour un pH nul (activité des ions oxoniums égale à 1).

Propriété 1

Aux températures usuelles $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$, le terme $\frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} \simeq 0,059 \text{ V}$. La formule de Nernst s'utilise en pratique sous la forme :

$$E \simeq E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\prod_i^N a_i^{\nu_i} \right)$$

3.2 Pile et demi-pile

Définition 2

Une **demi-pile** est l'ensemble des constituants permettant de mettre en contact l'oxydant et le réducteur d'un couple oxydant-réducteur. Une **électrode** désigne communément un conducteur métallique au contact d'un électrolyte (solution conductrice). Par abus de langage, les électrodes suivantes, classées par espèce, désignent des demi-piles :

- ★ **Électrode de première espèce** : le métal est en présence d'un de ses ions en solution (exemple : Zn et Zn²⁺) ou l'électrode est au contact d'un gaz et d'un ion correspondant à la forme oxydée ou réduite de ce gaz (exemple : électrode standard à hydrogène (ESH)).
- ★ **Électrode de deuxième espèce** : le métal est en présence d'un de ses ions de concentration fixée par la présence d'un composé peu soluble (électrode au calomel saturé ECS, l'électrode au sulfate mercurieux, l'électrode au chlorure d'argent saturé).
- ★ **Électrode de troisième espèce** : le métal inerte et en présence d'un couple redox constitué de deux espèces solubles.

Le formalisme mis en place pour une pile de concentration s'applique en particulier au cas du couple H⁺ / H₂. Une pile constituée d'une électrode standard à hydrogène, d'une part, et d'une électrode à hydrogène baignant dans une solution d'activité a_x en ions H⁺ affichera une force électromotrice :

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_x \quad \text{avec: } \Delta E^0 = E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$$

$$\text{Comme } \ln x = 2.303 \log x \text{ et } n = 1 :$$

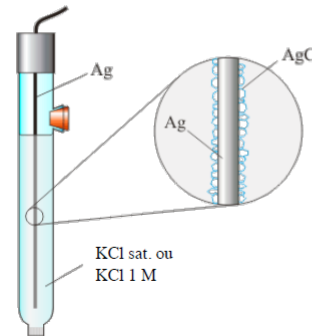
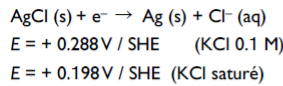
$$\Delta E = + \frac{2.303 RT}{F} (-\log a_x)$$

$$\Delta E = + 59.2 \text{ mV} \cdot pH$$

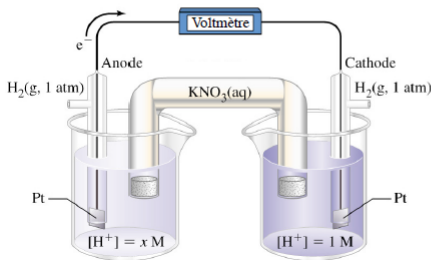
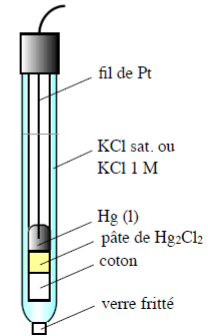
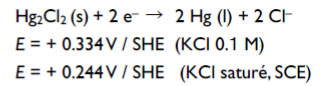
L'électrode standard à hydrogène peut être remplacée par une autre demi-pile de potentiel standard E⁰_{réf.} connu. La f.é.m. mesurée sera alors :

$$\Delta E = E^0_{\text{réf.}} + 59.2 \text{ mV} \cdot pH$$

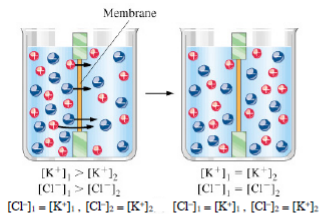
Electrode AgCl/Ag



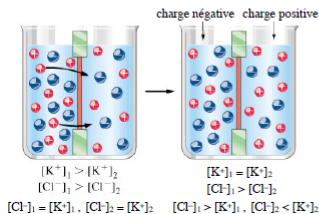
Electrode au calomel (Hg₂Cl₂)



a) Membrane perméable à K⁺ et Cl⁻



b) Membrane perméable à K⁺ uniquement

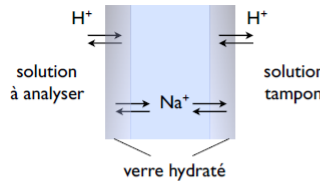


Certaines membranes biologiques, ou artificielles (polymères, verres, céramiques) ont pour propriété de n'être perméables qu'à un seul type d'ions.

Imaginons deux compartiments contenant deux concentrations différentes c₁ et c₂ d'un même sel en solution, séparés par une telle membrane, perméable à un seul des ions. Ce dernier diffusera à travers la membrane jusqu'à établissement d'un équilibre de concentration, tandis que le déséquilibre subsistera pour l'autre ion. Le résultat est l'apparition d'une charge électrique nette de signe opposé dans les deux compartiments.

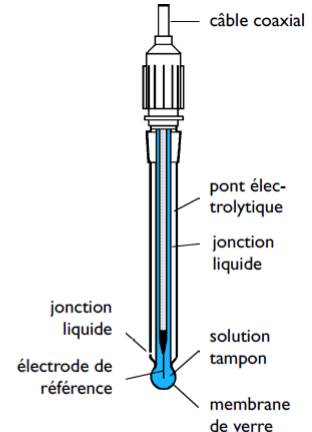
La différence de potentiel entre les deux compartiments sera alors :

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} \approx \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2}$$



Une membrane de verre, perméable en surface aux ions H⁺ et permettant le transport au centre des ions Na⁺, fera apparaître de part et d'autre une différence de potentiel proportionnelle au pH de la solution à analyser.

Cette électrode de verre peut être combinée à une électrode de référence (voir p. suivante) pour constituer une pile compacte, beaucoup plus pratique à utiliser que deux électrodes à hydrogène pour mesurer le pH d'une solution aqueuse.



Exemple

Calcul du potentiel de la demi-pile que constitue l'ECS. Le couple redox associé est Hg₂²⁺ / Hg. La demi-équation redox s'écrit 2 Hg(l) = Hg₂²⁺ + 2 e⁻ tandis que l'équation de précipitation s'écrit Hg₂²⁺ + 2 Cl⁻ = Hg₂Cl_{2(s)}. Comme le solide est peu soluble, Hg₂²⁺ est peu présent : le couple redox représentatif est Hg₂Cl₂ / Hg. $E = E^0 - \frac{RT}{2nF} \ln ([\text{Cl}^-]^2 / C^{\circ 2})$ avec [Cl⁻] fixé par la dissolution de KCl $\simeq C^{\circ} \sqrt{K_s}$

3.3 Pile et force électromotrice

Définition 3

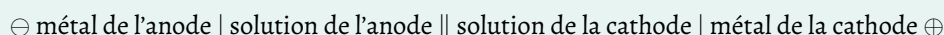
- ☆ Une **cellule électrochimique** est un ensemble de deux demi-piles connectées par un électrolyte appelé **pont salin**.
- ☆ On appelle cette cellule une **pile** lorsque des électrons circulent spontanément d'une demi-pile à l'autre lorsqu'une connexion électrique est formée entre celles-ci : une pile génère du courant.
- ☆ On appelle cette cellule un électrolyseur lorsque la réaction d'oxydoréduction doit être forcée par le passage d'un courant.
- ☆ La **cathode** est l'électrode où se produit la réduction, et l'**anode** l'oxydation.
- ☆ La **force électromotrice d'une pile** est sa tension à vide, c'est à dire sa tension lorsqu'elle ne débite pas de courant.

Propriété 2

Le potentiel de la cathode est supérieur au potentiel de l'anode pour une pile mais est inférieur dans le cas d'un électrolyseur. La cathode est donc la borne \oplus dans le cas d'une pile, et est la borne \ominus dans le cas d'un électrolyseur.

Convention 1 - Représentation d'une pile

Une pile est représentée comme suit :



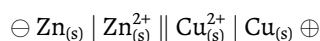
Les conventions sont les suivantes :

- ☆ Le changement de phase est symbolisé par un trait simple |
- ☆ Le changement de compartiment est symbolisé par un trait double ||.
- ☆ S'il n'y a pas de changement de phase entre les espèces du couple oxydant-réducteur *Ox/Red*, les espèces présentes dans la solution du côté anode seront séparées par une virgule en respectant le sens "Red, Ox" et du côté cathode "Ox, Red".
- ☆ Les conditions de concentration ou de pression peuvent être indiquées entre parenthèse ou après une virgule.

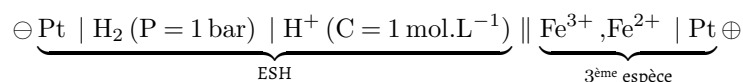
Exemple



- ☆ La pile Daniell est schématisée :



- ☆ Une électrode standard à hydrogène permettant de mesurer le pH d'une solution contenant des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} :



Propriété 3

La force électromotrice d'une pile notée e dont l'équation d'oxydoréduction est notée dans le sens thermodynamiquement favorable vérifie :

$$e = E_{\oplus} - E_{\ominus} = E_{\oplus}^{\circ} - E_{\ominus}^{\circ} - \frac{RT \ln(10)}{n\mathcal{F}} \log(Q_r),$$

avec Q_r le quotient de réaction.

Exercice II.3

Déterminer la force électromotrice d'une pile Daniell pour des concentrations initiales en ion zinc et cuivre de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
Données : $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ V}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34 \text{ V}$

Propriété 4

À l'équilibre, la pile ne débite plus, la force électromotrice est nulle $e = 0$ et $Q_r = K$. Ces conditions permettent de remonter au pK de la réaction :

$$pK = -\frac{n(E_{\oplus}^{\circ} - E_{\ominus}^{\circ})}{0,06}$$

Exercice II.4

Déterminer la constante d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction de la pile Daniell.

Propriété 5

La charge totale notée $Q(t)$ débitée par une pile est donnée par le nombre de moles échangées $n\xi(t)$ de la réaction d'oxydoréduction avec $\xi(t)$ l'avancement de la réaction multiplié par la constante de Faraday \mathcal{F} :

$$Q(t) = n\xi(t)\mathcal{F}$$

Remarque : le point crucial des exercices à ce sujet est la valeur de l'intensité débitée par la pile au cours du temps ► celle-ci est souvent mesurée et peut faire l'objet d'une modélisation plus ou moins proche de la réalité. La charge totale débitée par la pile après une durée T en prenant le début de l'équation d'oxydoréduction pour origine des temps vérifie :

$$Q(T) = \int_0^T \frac{dQ}{dt} dt = \int_0^T I(t) dt$$
$$Q(T) = n\xi(T)\mathcal{F}$$

1. Hypothèse $I = cte$ jusqu'à l'arrêt de la pile ($\xi_f = \xi_q$ si l'arrêt correspond à $e = 0$). Dans ce cas la durée T de fonctionnement de la pile vérifie :

$$T = \frac{n\xi_f\mathcal{F}}{I}$$

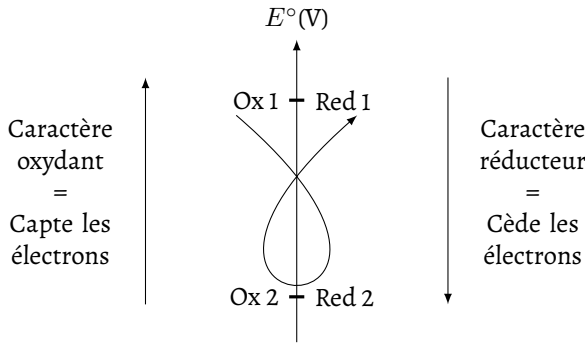
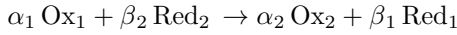
2. Hypothèse $I(t) = at + b$ jusqu'à l'arrêt de la pile. C'est une "linéarisation" du comportement de $I(t)$ plus proche du cas réel, avec $a < 0$ et $b > 0$ des constantes qui peuvent être données ou extraites à partir d'un graphe. Dans ce cas la durée T de fonctionnement de la pile vérifie une équation polynômiale d'ordre 2 à résoudre :

$$aT^2 + 2bT - 2n\xi_f\mathcal{F} = 0.$$

3.4 Échelle de potentiel standard et diagramme de prédominance

Échelle de potentiel standard

L'échelle des potentiels standards des couples redox rend compte du caractère thermodynamiquement favorable d'une réaction d'oxydoréduction à la manière d'une échelle d'acidité. Pour deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 , de potentiel standard vérifiant $E^\circ_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} > E^\circ_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}$, la réaction sera *a priori* favorable dans le sens :



En effet, d'après la propriété précédente, le pK du couple est directement proportionnel à l'écart de potentiel standard entre les couples et sera alors négatif si la règle du gamma est appliquée correctement. La constante d'équilibre de cette réaction sera donc plus grande que 1.

		E°		
MnO_4^-		1.51 V		Mn^{2+}
O_2		1.23 V		H_2O
Fe^{3+}		0.77 V		Fe^{2+}
Cu^{2+}		0.34 V		Cu
H_2O		0 V		H_2
Zn^{2+}		-0.76 V		Zn
Na^+		-2.71 V		Na

3.5 Diagramme de prédominance et d'existence en terme de potentiel

Le diagramme de prédominance ou d'existence écrit en terme de potentiel pour un couple oxydant-réducteur utilise des conventions de tracé identiques à celles utilisées pour les précipités et les couples acido-basiques. Il faudra être cependant prudent quand à l'interprétation de ces frontières : il n'y a pas de réaction possible sans autre couple redox. Ces frontières n'ont un sens que si on étudie conjointement la frontière d'un autre couple.

- Si une seule espèce sur les deux est soluble et que l'autre est seule dans sa phase (généralement solide) il faut alors fixer arbitrairement une concentration de l'espèce en solution appelée concentration de tracé : une concentration typique est de l'ordre de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Si l'espèce seule dans sa phase est gazeuse il faudra fixer arbitrairement la pression (généralement à 1 bar). La délimitation entre les deux espèces sera une frontière d'existence en terme de potentiel.
- Si les deux espèces du couple sont solubilisées à l'équilibre alors la frontière de prédominance sera tracée pour $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$. Dans certains cas il faudra aussi fixer une concentration de tracé, dans ce cas $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = C_{\text{tracé}}$ à la frontière.

Exemple



- Les ions ferriques Fe^{3+} et ferreux Fe^{2+} sont solubles dans l'eau. Le potentiel standard du couple à 25 °C vaut 0,77 V. La formule de Nerst s'écrit pour ce couple :

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

La frontière de **prédominance** est obtenue pour $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ soit $E_{\text{frontière}} = E^\circ$.

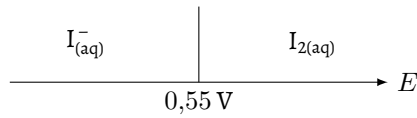


- Le diiode et l'ion iodure sont des espèces solubles dans l'eau. Le potentiel standard du couple à 25 °C vaut 0,54 V. La formule de Nerst s'écrit pour ce couple :

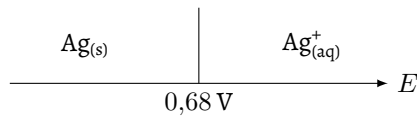
$$E = E^\circ + 0,03 \log \left(\frac{[\text{I}_2]C^\circ}{[\text{I}^-]^2} \right)$$

La frontière de **prédominance** est obtenue pour $[\text{I}^-] = [\text{I}_2] = C_{\text{tracé}}$ soit $E = E^\circ - 0,03 \log \left(\frac{C_{\text{tracé}}}{C^\circ} \right) = E^\circ + 0,03 \text{p}C_{\text{tracé}}$.

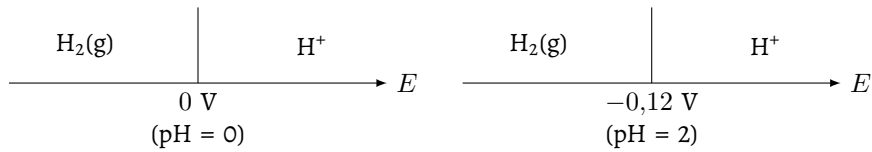
Pour $C_{\text{tracé}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, le potentiel frontière vérifie $E_{\text{frontière}} \simeq 0,55 \text{ V}$.



3. Le couple $\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(\text{s})}$ a un potentiel standard de 0,80 V. La formule de Nernst s'écrit $E = E^\circ + 0,06 \log([\text{Ag}^+]/C^\circ)$. En prenant $C_{\text{tracé}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, le potentiel frontière $E_{\text{frontière}} = E^\circ - 0,06 \text{p}C_{\text{tracé}} = 0,68 \text{ V}$.



4. Le couple $\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})$ a un potentiel standard de 0 V **quelque soit la température et pour un pH nul** : ce potentiel est fixé par convention, il est exactement égal à 0. C'est ce potentiel qui intervient dans l'électrode standard à hydrogène (ESH). La formule de Nernst du couple s'écrit $E = E^\circ - 0,06 \text{pH}$. En prenant $C_{\text{tracé}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, on aura $\text{pH} = 0$ et le potentiel frontière sera $E_{\text{frontière}} = 0 \text{ V}$.



Pour ce dernier exemple, nous constatons que le pH a une influence sur le pH et il sera plus aisé de la représenter dans un diagramme $E(\text{pH})$: c'est l'objet du chapitre suivant.