This work is licensed under a Creative Commons "Attribution-ShareAlike 4.0 International" license.

Chapitre 1 : Oxydoréduction, aspect thermodynamique

I Rappels

A) Oxydant et réducteur

Oxydant : substance susceptible de capter des électrons.
Réducteur : substance susceptible de céder des électrons.
Amphotère redox : substance à la fois oxydante et réductrice.

B) Oxydation et réduction

1) Oxydation : perte d'électron

Le réducteur subit une oxydation/est oxydé/est transformé en oxydant.

2) Réduction : gain d'électron

L'oxydant subit une réduction/est réduit/est transformé en réducteur.

C) Nombre d'oxydation

Si on prend plusieurs espèces
Mn, Mn^{2+}, Mn^{3+}, MnO^{4-}, MnO_4^{2-}, $Mn(OH)_2$, MnO_2, Mn_2O_4,...
Lorsque deux d'entre eux ont un nombre d'oxydation différent, on a un couple redox.

1) Définition

- Pour un ion simple :

C'est le nombre de charge de cet ion.

- Pour un ion :

- On transforme la structure en structure ionique :

Pour une liaison entre deux atomes, on donne le doublet à celui des deux qui est le plus électronégatif (si les deux ont la même électronégativité, chacun récupère son électron)

- On applique ensuite la première règle.

Exemple : PCl_3

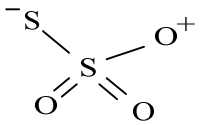
Comme le phosphore est moins électronégatif que le chlore, le phosphore aura un degré d'oxydation +III, alors que chaque atome de chlore aura un degré d'oxydation –I.

Ismaël Bouya http://melusine.eu.org/syracuse/immae/

2) Détermination du nombre d'oxydations d'un élément dans un composé

- Règles :
- La somme totale des nombres d'oxydation est égale à la charge du composé
- O est divalent, très électronégatif : en général, O a le degré d'oxydation –II, sauf s'il est lié à un autre O, ou à un élément plus électronégatif, c'est-à-dire le fluor F.
- H est monovalent, très peu électronégatif : en général, H a pour degré d'oxydation +I, sauf pour une liaison avec un autre H ou avec des alcalins, alcalino-terreux (c'est-à-dire les hydrures : NaH,…)
- Application :
- $Cr_2O_7^{2-}$: on a $2n.o(\mathrm{Cr}) + 7n.o(\mathrm{O}) = -\mathrm{II}$, donc $n.o(\mathrm{Cr}) = +\mathrm{VII}$
- Pour $S_2O_3^{2-}$, on a normalement $n.o(\mathrm{S}) = +\mathrm{II}$

En fait, les deux atomes de soufre n'ont pas le même nombre d'oxydation :



On a donc en fait –I / V

D) Equation bilan d'une réaction d'oxydoréduction

Pour deux couples redox $\mathrm{Ox}A / \mathrm{Red}A$ et $\mathrm{Ox}B / \mathrm{Red}B$
On cherche à équilibrer $\mathrm{Ox}A + \mathrm{Red}B = \mathrm{Ox}B + \mathrm{Red}A$

1) Equilibre des ½ équations redox

Exemple : ClO_3^- / Cl^-, I_2 / I^-

$$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Cl^- + 3H_2O$$

$$I_2 + 2e^- = 2I^-$$

On commence par équilibrer tout ce qui n'est pas O ou H, puis on ajoute des molécules d'eau pour équilibrer O, puis des ions H^+ pour équilibrer H et enfin des électrons pour équilibrer les charges.

2) Elimination des électrons entre les deux équations

$$ClO_3^- + 6H^+ + 6I^- = Cl^- + 3H_2O + 3I_2$$

Autre exemple :

$SO_3^- / S_2O_3^{2-}$ (thiosulfate/sulfite) et $S_2O_3^{2-} / S$

Les ½ équations s'écrivent

$S_2O_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2SO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^-$ et $S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \rightarrow 2S + 3H_2O$

Donc $S_2O_3^{2-} \rightarrow S + SO_3^{2-}$ (constante de réaction $K >> 1$)
Le thiosulfate est instable en solution aqueuse (dismutation)
(Mais la réaction est très lente)

II Electrodes et piles

A) Etude qualitative

1) Electrode

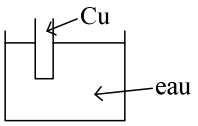
- Définition :

C'est un conducteur électronique (métal, graphite, semi-conducteur : dont les porteurs de charge sont des électrons) en contact avec un conducteur ionique (solution ionique, sel fondu, solide ionique)

L'électrode, c'est *l'ensemble* des deux conducteurs. Parfois, on parle d'électrode pour le conducteur électronique.

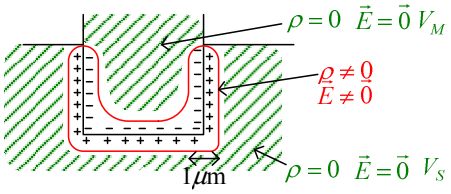
- Tension métal–électrolyte :

- Electrode active :



On peut avoir des atomes de cuivre qui passent dans l'eau $Cu \rightarrow Cu_{aq}^{2+} + 2e^-_{métal}$ (ils sont plus stables en solution)

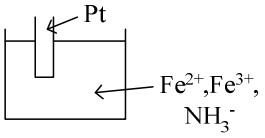
On aboutit ainsi à un état d'équilibre (c'est de plus en plus dur de partir à cause du champ créé)



Comme le potentiel décroît le long d'une ligne de champ, on a $V_M - V_S < 0$; on a $|\Delta V| \sim 1\text{V}$, donc $|\vec{E}| \sim 10^6 \text{V.m}^{-1}$

Si maintenant on ajoute des ions Cu^{2+} en solution, des ions vont retourner sur le métal ; on a donc $V_M - V_S = f([Cu^{2+}])$

- Electrode passive :



Le platine ne va pas réagir pour aller en solution.

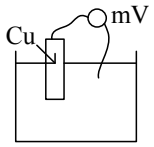
Mais on aura la réaction $Fe_{aq}^{3+} + e^-_{métal} = Fe_{aq}^{2+}$

Donc $V_M - V_S = f([Fe^{2+}],[Fe^{3+}]) \neq 0$

- Conclusion :

On a une tension métal–électrolyte

- Impossibilité de la mesure de la tension métal–électrolyte :



Comment prendre les cosses pour mesurer la tension ?

Si on les prend en cuivre, on aura un phénomène analogue à chacune des cosses, donc on n'aura pas la tension

Si on les prend en fer, on aura en plus une différence de potentiel entre le cuivre et le fer pour la cosse de gauche et un phénomène analogue à celui du cuivre pour celle de droite, donc on n'obtient toujours pas la tension voulue…

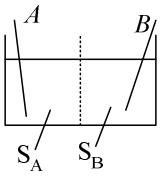
2) Piles

- Définition :

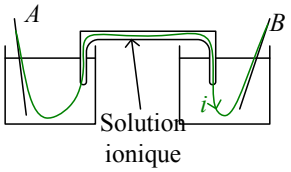
C'est un ensemble de deux électrodes dont les parties ioniques sont en contact électrique, c'est-à-dire que les ions peuvent passer d'un électrolyte à l'autre.

- Réalisation :

- Paroi poreuse :



- Pont salin :



Remarques :

Un pont salin s'use

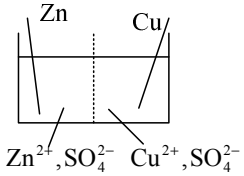
Il ne faut pas que les ions du pont salin interagissent avec les ions des solutions

On admet que le contact ionique permet aux électrodes d'être au même potentiel (approximatif)

- Principe de fonctionnement d'une pile :

Pile Daniell :

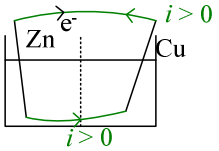
- En circuit ouvert :



On a $V_{Zn} < V_{Cu}$. Donc le zinc est plus réducteur que le cuivre.

Ainsi, $Zn \rightarrow Zn_{aq}^{2+} + 2e^-_{métal}$ s'est plus réalisé que $Cu \rightarrow Cu_{aq}^{2+} + 2e^-_{métal}$

- En court–circuit :



(1) La réaction $Zn \rightarrow Zn^{2+}_{aq} + 2e^{-}_{métal}$ peut continuer, et on aura aussi la réaction $Cu^{2+}_{aq} + 2e^{-}_{métal} \rightarrow Cu$ (il y a des électrons en plus sur l'électrode)

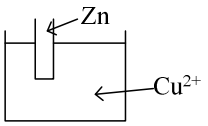
On a donc globalement la réaction $Zn + Cu^{2+}_{aq} \rightarrow Cu + Zn^{2+}_{aq}$

(2) En solution :

Les ions Zn^{2+}_{aq} vont se diriger vers l'électrode de droite, SO_4^{2-} vers celle de gauche (ce sont principalement les ions SO_4^{2-} qui se déplacent)

- Intérêts :

On aurait pu avoir la réaction plus simplement :



(1) Avec la pile, on oblige les électrons à passer par l'extérieur, et on peut donc leur faire fournir un travail électrique.

(2) Avec un contre–générateur, on peut recharger la pile, ou effectuer des réactions en sens inverse du sens spontané (électrolyse)

B) Etude thermodynamique d'une pile

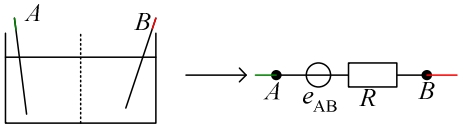
1) Notations

On écrit les espèces dans l'ordre dans lequel elles sont rencontrées par le courant, séparées par « | » si elles sont dans deux phases différentes, « || » si elles sont dans deux électrolytes, « , » si elles sont dans la même phase. Exemple :

$Zn|Zn^{2+},SO_4^{2-}||Cu^{2+},SO_4^{2-}|Cu$ (On ne met pas toujours les ions SO_4^{2-}, qui n'interviennent pas dans la réaction)

2) Conventions

- Force électromotrice algébrique E :



On a $Ri_{AB} = e_{AB} + u_{AB}$.

On définit $E = e_{AB} = \int_A^B \vec{E}_m \cdot d\vec{l}$

En circuit ouvert, on a ainsi $e_{AB} = -u_{AB} = V_B - V_A$

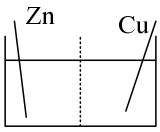
Donc e_{AB} est aussi le potentiel de B – celui de A quand la pile est en circuit ouvert.

- Réaction associée à une pile :

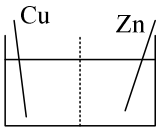
$\mathrm{Ox}_B + \mathrm{Red}_A = \mathrm{Ox}_A + \mathrm{Red}_B$

(On met le réducteur de la pile de gauche à gauche dans l'équation)

- Exemple :

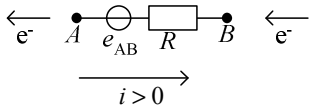


On a $E = V_{1,m} - V_{2,m} > 0$, la réaction associée est $\mathrm{Zn} + \mathrm{Cu}^{2+}_{\mathrm{aq}} = \mathrm{Cu} + \mathrm{Zn}^{2+}_{\mathrm{aq}}$



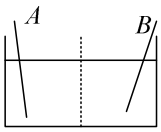
On a $E = V_{2,m} - V_{1,m} < 0$, la réaction associée est $\mathrm{Cu} + \mathrm{Zn}^{2+}_{\mathrm{aq}} = \mathrm{Zn} + \mathrm{Cu}^{2+}_{\mathrm{aq}}$

- Lien entre les conventions :



Les réactions qui se font dans ce cas là sont $\mathrm{Ox}_B + e^- \rightarrow \mathrm{Red}_B$ et $\mathrm{Red}_A \rightarrow \mathrm{Ox}_A + e^-$, c'est-à-dire $\mathrm{Ox}_B + \mathrm{Red}_A \rightarrow \mathrm{Ox}_A + \mathrm{Red}_B$ qui est la réaction de la pile.

3) Relation fondamentale électro–thermodynamique



La pile a une force électromotrice *E*.

La réaction $\mathrm{Ox}_B + \mathrm{Red}_A = \mathrm{Ox}_A + \mathrm{Red}_B$ donne $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$

On va montrer que $\boxed{E = \dfrac{-\Delta_r G}{n\mathfrak{F}}}$ où :

$\mathfrak{F}$ est le Faraday $= N_a \times e \sim 96450\mathrm{C.mol}^{-1}$

n le nombre d'électrons transférés au cours de la réaction.

- Discussion :
- C'est homogène
- Algébrique
- Si on multiplie l'équation par 2, *E* ne change pas, donc déjà le résultat n'est pas impossible
- Démonstration :

On envisage que la pile débite réversiblement dq_{AB} à *T* et *P* constants

- Point de vue électrocinétique :

Le travail reçu par le dipôle est $\delta W' = Pdt = u_{AB} i_{AB} dt = -E dq_{AB}$

- Point de vue thermodynamique :

$dU = \delta q + \delta W_p + \delta W' = TdS - PdV + \delta W'$

Donc $\delta W' = dU - TdS + PdV = dG = \Delta_r G d\xi$

(On a $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT = 0$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP = 0$ car $dP = 0$ et $dT = 0$)

- Relation entre dq_{AB} et $d\xi$:

$\mathrm{Ox}_B + \mathrm{Red}_A = \mathrm{Ox}_A + \mathrm{Red}_B$

Pour $\Delta\xi = 1\mathrm{mol}$, on a $\Delta q_{AB} = n\mathfrak{F}$

Et donc $\frac{d\xi}{dq_{AB}} = \frac{\Delta\xi}{\Delta q_{AB}} = \frac{1}{n\mathfrak{F}}$

D'où le résultat.

4) Force électromotrice standard d'une pile

- Définition :

C'est $E^0 = E$ lorsque tous les constituants sont dans leur état standard.

- Relation avec les grandeurs standard de réaction :

- On a $E = \frac{-\Delta_r G}{n\mathfrak{F}}$, donc $\boxed{E^0 = \frac{-\Delta_r G^0}{n\mathfrak{F}}}$

- $\Delta_r S^0 = -\frac{d\Delta_r G^0}{dT}$, donc $\boxed{\frac{dE^0}{dT} = \frac{\Delta_r S^0}{n\mathfrak{F}}}$ (de l'ordre de $10^{-4}\,\mathrm{V.K^{-1}}$)

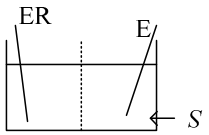
$\frac{dE^0}{dT}$ s'appelle coefficient de température

- $\Delta_r H^0 = \Delta_r G^0 + T\Delta_r S^0$; on peut donc ensuite accéder à $\Delta_r H^0$ en connaissant E^0.

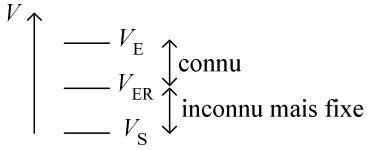
Avec la relation de Gibbs–Helmholtz, $\frac{d\left(E^0/T\right)}{dT} = \frac{1}{n\mathfrak{F}}\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$

C) Formule de Nernst

1) Nécessité d'une électrode de référence



On ne peut pas mesurer le potentiel de l'électrode, mais ce qu'on veut, c'est les variations de ce potentiel. On prend donc une électrode de référence, dont le potentiel ne changera pas :



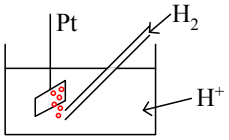
2) Electrode standard à hydrogène

- Electrode à hydrogène :

- C'est une électrode pour le couple H^+/H_2 :

½ équation redox : $H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2$

- Réalisation :



- Electrode standard (normale) à hydrogène (ESH/ENH)

C'est l'électrode à hydrogène lorsque H_2 et H^+ sont dans l'état standard.

- H^+ est à la concentration c^0, H_2 à la pression P^0, fixés. Donc $V_{ESH} - V_S$ est fixé.

- H_2 doit être un gaz parfait à la pression P^0, H^+ en solution idéale à la concentration c^0.

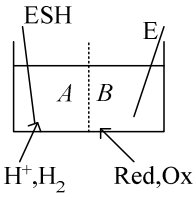
L'électrode normale à hydrogène est donc plutôt théorique.

- On a $a_{H^+} = 1$, donc $[H^+] = 1$

et $a_{H_2} = 1$, donc $P_{H_2} = P^0$

3) Potentiel d'oxydoréduction d'une électrode (potentiel d'électrode)

- Définition :



On définit le potentiel d'oxydoréduction $\boxed{E = V_E - V_{ESH}}$ $(\forall T)$

- Formule de Nernst :

On a les réactions :

$aOx + ne^- = bRed$, $H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2$

Donc $aOx + \frac{n}{2}H_2 = bRed + nH^+$

On a $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$, avec $Q = \frac{a_{Red}^b}{a_{Ox}^a}$

Donc $E = \frac{-\Delta_r G}{n\mathfrak{F}} = -\frac{\Delta_r G^0}{n\mathfrak{F}} + \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{Ox}^a}{a_{Red}^b}$

Soit $\boxed{E = E^0(T) + \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{Ox}^a}{a_{Red}^b}}$ où $E^0(T) = \frac{-\Delta_r G^0}{n\mathfrak{F}}$

Remarque :

A $T = 25°\text{C}$, $E = E^0 + \frac{0,059}{n}\log\frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b}$

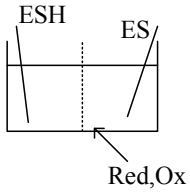
Ceci est valable lorsque la pile *ne débite pas*.

- Potentiel standard d'oxydoréduction d'un couple redox :

- Définition :

$E^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{n\mathfrak{F}}$ pour la réaction $a\text{Ox} + \frac{n}{2}\text{H}_2 = b\text{Red} + n\text{H}^+$

- Correspond au potentiel de la pile :



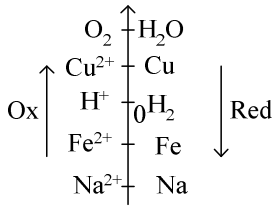
Avec $a_{\text{Ox}} = 1$, $a_{\text{Red}} = 1$.

- On a $E = E^0 + \frac{0,059}{n}\log\frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b}$

Donc E dépend de E^0, de a_{Red}, a_{Ox}, c'est-à-dire de l'électrode.

E^0 lui ne dépend que du couple redox (d'où le nom de potentiel standard *d'un couple redox*)

-



(1) Si $E^0 < 0$, on a alors $\Delta_r G^0 > 0$, donc $K^0 < 1$

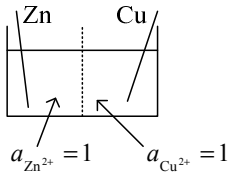
Donc la réaction $\text{Ox} + \frac{n}{2}\text{H}_2 = \text{Red} + n\text{H}^+$ « se fait mal »

Donc H^+ est meilleur oxydant que Ox, Red meilleur réducteur que H_2.

(2) Si $E^0 > 0$, on inverse

(3) On peut comparer deux couples redox de la même façon.

- Force électromotrice standard d'une pile :



On a alors

$$V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}} = V_{\text{Cu}} - V_{ESH} - (V_{\text{Zn}} - V_{ESH})$$
$$= E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10\text{V}$$

4) Electrode de référence secondaire

Electrode au calomel saturée (ECS) :

- Electrode au calomel (simple) :

- Couple redox : Hg_2Cl_2 / Hg

(Hg_2Cl_2 : Chlorure mercureux ou calomel)

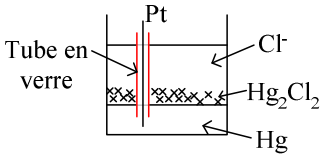
½ équation redox : $Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + Cl^-$

(Le couple devrait donc être $Hg_2Cl_2 / Hg, Cl^-$, mais en fait Cl a le même degré d'oxydation dans Hg_2Cl_2 et Cl^-)

- Formule de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{1}{a_{Cl^-}^2} = E^0 + \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{1}{[Cl^-]^2}$$

On peut donc modifier le potentiel d'électrode en ajoutant du Cl^- .



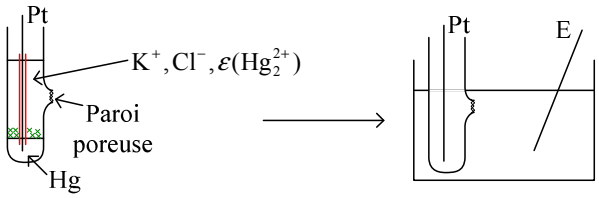
Hg_2Cl_2 va se dissoudre selon la réaction $Hg_2Cl_2 = Hg_2^{2+} + 2Cl^-$, mais très peu. L'électrode va donc prendre rapidement son potentiel d'équilibre.

- Electrode au calomel saturée (ce n'est pas le calomel qui est saturé !) :

On sature la solution en ions Cl^- (avec KCl par exemple)

Ainsi, a_{Cl^-} est aussi fixé par la saturation en KCl .

Réalisation :



Remarque : on a le même principe avec $AgCl / Ag^+$

- Mesure d'un potentiel d'oxydoréduction :

On veut mesurer $V_E - V_{ESH}$

On mesure $V_E - V_{ECS}$, puis $V_E - V_{ESH} = V_E - V_{ECS} + (V_{ESC} - V_{ESH})$

Avec $V_{ESC} - V_{ESH} = E_{ECS} = 0{,}2438 - 0{,}0065(t - 25)$ où t est en °C.

(E_{ECS} exprimé en volts)

III Equilibre redox

La donnée de E^0 est équivalente à celle de K^0 :

A) Calcul de la constante d'un équilibre redox

On considère deux couples Ox_1 / Red_1, Ox_2 / Red_2

On cherche la constante de réaction K^0 de $\mathrm{Ox}_1 + \mathrm{Red}_2 = \mathrm{Ox}_2 + \mathrm{Red}_1$

1) Méthodes

- Méthode 1 :

$\mathrm{Ox}_1 + \frac{n_1}{2}\mathrm{H}_2 = \mathrm{Red}_1 + n_1\mathrm{H}^+$, avec $\Delta_r G_1^0 = -n_1 \mathfrak{F} E_1^0$

$\mathrm{Ox}_2 + \frac{n_2}{2}\mathrm{H}_2 = \mathrm{Red}_2 + n_2\mathrm{H}^+$, $\Delta_r G_2^0 = -n_2 \mathfrak{F} E_2^0$

Donc pour $n_2\mathrm{Ox}_1 + n_1\mathrm{Red}_2 = n_1\mathrm{Ox}_2 + n_2\mathrm{Red}_1$,

$\Delta_r G^0 = n_2 \Delta_r G_1^0 - n_1 \Delta_r G_2^0 = -n_1 n_2 \mathfrak{F}(E_1^0 - E_2^0)$

Ainsi, $K^0 = e^{\frac{n_1 n_2 \mathfrak{F}}{RT}(E_1^0 - E_2^0)}$

A 25°C, $K^0 = 10^{\frac{n_1 n_2}{0,059}(E_1^0 - E_2^0)}$

On a donc un résultat cohérent : $E_1^0 > E_2^0$, Ox_1 est le meilleur oxydant et Red_2 le meilleur réducteur, donc la réaction « se fait bien »

On peut faire le calcul plus rapidement :

$\mathrm{Ox}_1 + n_1 e^- \rightarrow \mathrm{Red}_1$, $\Delta_r G_1^0 = -n_1 \mathfrak{F} E_1^0$

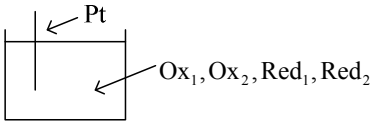
$\mathrm{Ox}_2 + n_2 e^- \rightarrow \mathrm{Red}_2$, $\Delta_r G_2^0 = -n_2 \mathfrak{F} E_2^0$

(Attention : c'est en fait $\Delta_r G_1^0$ de la réaction $\mathrm{Ox}_1 + \frac{n_1}{2}H_2 = \mathrm{Red}_1 + n_1\mathrm{H}^+$, mais on arrive au même point après)

Puis $n_2\mathrm{Ox}_1 + n_1\mathrm{Red}_2 = n_1\mathrm{Ox}_2 + n_2\mathrm{Red}_1$, $\Delta_r G^0 = n_2 \Delta_r G_1^0 - n_1 \Delta_r G_2^0$

- Méthode 2 :

On considère l'électrode suivante à l'équilibre :



Ainsi, $E = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 \mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\mathrm{Ox}_1}}{a_{\mathrm{Red}_1}} = E_2^0 + \frac{RT}{n_2 \mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\mathrm{Ox}_2}}{a_{\mathrm{Red}_2}}$

Donc $Q = \exp\left(\frac{n_1 n_2 \mathfrak{F}}{RT}(E_1^0 - E_2^0)\right)$

Et comme on est à l'équilibre, $Q = K^0$

2) Application à l'étude de la dismutation

- Exemple de Fe^{2+} :

$\mathrm{Fe}^{2+} + 2e^- = \mathrm{Fe}$, $E_1^0 = -0,44\mathrm{V}$

$\mathrm{Fe}^{3+} + e^- = \mathrm{Fe}^{2+}$, $E_2^0 = 0,77\mathrm{V}$

Pour la réaction $3\mathrm{Fe}^{2+} = 2\mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{Fe}$:

On a à l'équilibre $E_1^0 + 0,03\log[\mathrm{Fe}^{2+}] = E_2^0 + 0,06\log\frac{[\mathrm{Fe}^{3+}]}{[\mathrm{Fe}^{2+}]}$

Donc $0{,}03\log\underbrace{\frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^3}}_{K^0} = E_1^0 - E_2^0$, soit $K^0 = 10^{-40}$

- Pour Cu^+ :

$Cu^+ + e^- = Cu$, $E_1^0 = 0{,}52V$

$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$, $E_2^0 = 0{,}16V$

Donc pour $2Cu^+ = Cu + Cu^{2+}$, $K^0 = 10^6$

B) Potentiels standard non indépendants

1) Trois couples redox non indépendants

Cl_2 / Cl^-, $E_1^0 = 1{,}36V$

$HClO / Cl^-$, $E_2^0 = 1{,}50V$ ($HClO$: acide hypochloreux)

$HClO / Cl_2$, $E_3^0 = ?$

On considère les réactions :

$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$, $\Delta_r G_1^0 = -2\mathfrak{F}E_1^0$

$HClO + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$, $\Delta_r G_2^0 = -2\mathfrak{F}E_2^0$

$HClO + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$, $\Delta_r G_3^0 = -\mathfrak{F}E_3^0$

Donc $\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_2^0 - \frac{1}{2}\Delta_r G_1^0$, soit $E_3^0 = 2E_2^0 - E_1^0$

2) Couples redox liés par acido–basicité

- Exemple :

$HClO + H_3O^+ + 2e^- = Cl^- + 2H_2O$, $\Delta_r G_1^0, E_1^0$

$2H_2O = H_3O^+ + HO^-$, $\Delta_r G_e^0, K_e$

$HClO + 2e^- = Cl^- + HO^-$, $\Delta_r G_2^0, E_2^0$

$HClO$ est un acide : $HClO + H_2O = ClO^- + H_3O^+$, $\Delta_r G_a^0, K_a^0$

$ClO^- + H_2O + 2e^- = Cl^- + 2HO^-$, $\Delta_r G_3^0, E_3^0$

(Et on a $\Delta_r G_3^0 = -\Delta_r G_a^0 + \Delta_r G_1^0 + 2\Delta_r G_e^0$)

Donc $E_2^0 = E_1^0 + \frac{RT}{2\mathfrak{F}}\ln K_e = E_1^0 - 0{,}03\,pK_e$

Et $E_3^0 = E_2^0 + 0{,}03(pK_a - pK_e)$

- Conclusion :

- Pour le couple $HClO / Cl^-$:

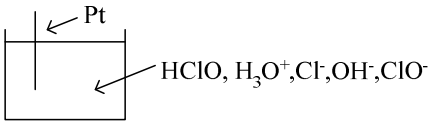
On a $E = E_1^0 + 0{,}03\log\frac{[HClO]h}{[Cl^-]}$ avec $h = [H_3O^+]$

(E_1^0 : s'appelle aussi 'potentiel standard à pH 0')

Ou $E = E_2^0 + 0{,}03\log\frac{[\mathrm{HClO}]}{[\mathrm{Cl}^-]\omega}$ avec $\omega = [\mathrm{HO}^-]$

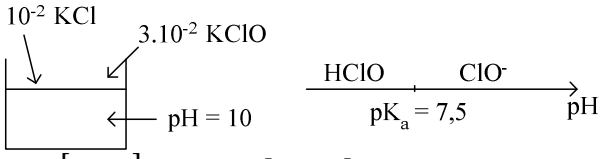
(E_2^0 : 'potentiel standard à pH 14')

-



On peut écrire les formules de Nernst des trois réactions pour n'importe quel pH (toutes les espèces sont présentes)

Si on a une solution de la forme :



On a $[\mathrm{ClO}^-] \approx 3.10^{-2}$, $[\mathrm{HClO}] \sim \varepsilon$

Pour éviter d'avoir à calculer « ε », il vaut mieux utiliser

$$E = E_3^0 + 0{,}03\log\frac{[\mathrm{ClO}^-]}{[\mathrm{Cl}^-]\omega^2}$$

3) Couples redox liés par précipitation ou complexation

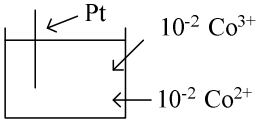
$$\mathrm{Co}^{3+} + e^- = \mathrm{Co}^{2+},\ E_1^0 = 1{,}84\mathrm{V}$$

$$\mathrm{Co}^{3+} + 6\mathrm{NH}_3 = \underbrace{\mathrm{Co(NH_3)_6^{3+}}}_{\mathrm{C}^{3+}},\ pK_d = 35{,}2$$

$$\mathrm{Co}^{2+} + 6\mathrm{NH}_3 = \underbrace{\mathrm{Co(NH_3)_6^{2+}}}_{\mathrm{C}^{2+}},\ pK_{d'} = 4{,}4$$

Pour la réaction $\mathrm{C}^{3+} + e^- = \mathrm{C}^{2+}$, on trouve après calcul que $E_2^0 = 0{,}02\mathrm{V}$.

Application :



On a $E = E_1^0 + 0{,}06\log\frac{[\mathrm{Co}^{3+}]}{[\mathrm{Co}^{2+}]} = E_1^0$

Si on ajoute du NH_3 à $1\mathrm{mol.L}^{-1}$, tout les ions vont réagir et donc on aura 10^{-2}mol de C^{3+} et 10^{-2}mol de C^{2+}. On aura alors $E = E_2^0$

4) Importance de l'état physique des espèces

Les couples $Cl_{2(g)}/Cl^-$ et $Cl_{2(aq)}/Cl^-$ sont différents :

Les réactions s'écrivent $Cl_{2(g)} + 2e^- = 2Cl^-$, $Cl_{2(aq)} + 2e^- = 2Cl^-$

Mais avec les formules de Nernst :

$$E = E_1^0 + 0{,}03\log\frac{P_{Cl_2}}{P^0[Cl^-]^2}$$

$$E = E_2^0 + 0{,}03\log\frac{[Cl_{2(aq)}]}{[Cl^-]^2}$$

Les deux équations sont liées :

On a en plus l'équilibre $Cl_{2(g)} = Cl_{2(aq)}$,

Avec une constante $K_S = [Cl_{2(aq)}]\frac{P^0}{P_{Cl_2}}$

Ainsi, à l'équilibre :

$$E = E_1^0 + 0{,}03pK_S + 0{,}03\log\left(\frac{[Cl_{2(aq)}]}{[Cl^-]^2}\right)$$

$$= E_2^0 + 0{,}03\log\left(\frac{[Cl_{2(aq)}]}{[Cl^-]^2}\right)$$

Donc $E_2^0 = E_1^0 + 0{,}03pK_S$