

Chapitre 8.

Électrochimie : Des réactions redox aux mesures électriques

8.1. Introduction : De la matière à l'énergie

L'électrochimie est la science qui étudie l'interconversion entre l'énergie chimique et l'énergie électrique. Elle repose sur un principe fondamental le **transfert d'électrons**. Alors que dans une réaction chimique classique, ce transfert se fait de manière désordonnée et locale (contact direct entre réactifs), l'électrochimie parvient à **contrôler** ce flux électronique en séparant spatialement l'oxydation de la réduction. Cette séparation force les électrons à emprunter un chemin extérieur, transformant ainsi une réaction chimique en un courant électrique mesurable et exploitable.

Ce chapitre explore les principes thermodynamiques et cinétiques qui gouvernent ces transformations. Avant de détailler les lois quantitatives de **Nernst** et de **Faraday**,⁽⁵³⁾ il est essentiel de comprendre comment l'humanité est passée de l'observation fortuite de phénomènes bioélectriques à la conception de générateurs de haute technologie.

Évolution historique et implications technologiques

La maîtrise de la séparation spatiale des réactions électrochimiques ne s'est pas faite en un jour ; elle est le fruit d'une longue série d'avancées expérimentales et conceptuelles débutée à la fin du siècle des Lumières.

L'étincelle biologique (1780) Tout commence avec les observations de **Luigi Galvani** en 1780.⁽⁵⁴⁾ En étudiant la contraction des muscles de grenouille sous l'effet de décharges électriques, il met en évidence le lien intrinsèque entre phénomènes électriques et excitabilité neuromusculaire. Bien qu'il interprète cela comme une « électricité animale », ses travaux ouvrent la voie à une nouvelle compréhension du vivant et de la matière.

La première source continue (1799) En réponse à Galvani, **Alessandro Volta** propose une interprétation purement physique : l'électricité naît du contact entre deux métaux différents. Il concrétise cette théorie en 1800⁽⁵⁵⁾ avec la première **pile voltaïque**, un empilement alterné de disques de zinc et de cuivre séparés par du carton imbibé de saumure. Cette invention est une rupture technologique majeure : pour la première fois, les scientifiques disposent d'une source de courant continu stable, véritable outil d'exploration pour l'électrolyse et la chimie naissante.

Vers la stabilité et le stockage (19^{ème} siècle) Si la pile de Volta permet des découvertes, elle souffre d'une chute rapide de tension (polarisation). En 1836,⁽⁵⁶⁾ **John Frederic Daniell** résout ce problème en introduisant le concept de **compartiments séparés** : une électrode de cuivre dans du sulfate de cuivre et une de zinc dans du sulfate de zinc, reliées par une barrière poreuse. Cette architecture stabilise la tension et rend possible l'essor de la télégraphie. Quelques décennies plus tard, en 1859,^{Planté 1859} **Gaston Planté** franchit un nouveau cap avec l'accumulateur au plomb. C'est la naissance de la **batterie rechargeable** : un système capable non plus seulement de produire, mais de stocker l'énergie électrique, préfigurant l'électrification de l'automobile.

L'ère moderne Au cours du 20^{ème} siècle, l'optimisation des électrolytes (piles sèches Leclanché) et des matériaux d'électrode a conduit aux technologies actuelles : les piles à combustible (conversion directe hydrogène électricité) et surtout les batteries Lithium-ion, qui alimentent aujourd'hui notre monde numérique. Ce parcours historique illustre parfaitement comment la compréhension fondamentale des réactions redox a transformé de simples curiosités de laboratoire en technologies indispensables à notre société numérique et mobile.

8.2. Piles électrochimiques : Architecture et principes

8.2.1. fondements théoriques et principes opératoires :

Imagine d'abord une expérience très simple : on verse un oxydant et un réducteur dans le même bécher. La réaction démarre, la solution change, parfois un dépôt apparaît ... mais tout se passe au même endroit, et l'énergie libérée se disperse sans qu'on puisse vraiment la "récupérer".

Pour comprendre les piles électrochimiques, il faut suivre le pas suivant dans cette histoire : au lieu de laisser les réactifs se rencontrer directement, on décide de les séparer. On place l'oxydation d'un côté et la réduction de l'autre, chacune sur sa propre électrode, puis on relie les deux électrodes par un fil. À partir de ce moment, les électrons n'ont plus le choix : s'ils veulent passer du réducteur vers l'oxydant, ils doivent emprunter le chemin du circuit externe. Ce détour transforme une réaction chimique en courant électrique mesurable, donc en énergie électrique utilisable.

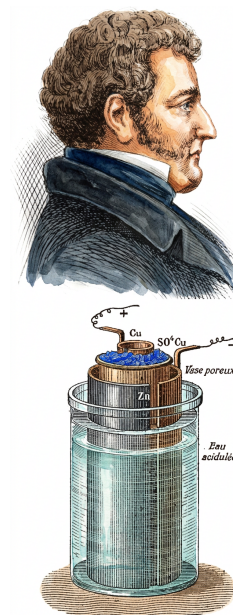
C'est exactement cette idée, passer d'une réaction redox "observée" à une réaction redox "mise en scène et contrôlée", qui marque une étape décisive : la chimie ne se contente plus de décrire une transformation, elle apprend à la piloter et à convertir son énergie de façon utile, base de nombreuses technologies énergétiques.



(a) Luigi Galvani



(b) Alessandro Volta



(c) John F. Daniell

Figure 8.1 Les pères fondateurs de l'électrochimie : Galvani (l'observation), Volta (l'invention) et Daniell (le perfectionnement).

8.2.2. Limites des réactions redox en solution homogène

Dans une solution homogène, un oxydant du premier couple (Ox_1) et un réducteur (Red_2) du second couple, diffusent librement et peuvent entrer en collision. Le transfert d'électron se fait alors *localement*, au contact direct des espèces, sans dispositif imposant un trajet aux électrons ni permettant de régler un débit électronique. La réaction peut être spontanée et visible (changement de couleur, dépôt métallique, dégagement gazeux), mais l'énergie chimique associée à la transformation, quantifiée par $\Delta_r G$, n'est pas convertie de façon contrôlée en travail électrique récupérable dans un circuit externe.

L'idée clé est donc la suivante : lorsque l'oxydation et la réduction se produisent au même endroit, l'électron est échangé « sur place » au sein du mélange, ce qui empêche de créer une circulation électronique orientée et mesurable. Les limitations qui en découlent peuvent être analysées selon quatre angles : (i) flux électronique, (ii) dissipation énergétique, (iii) possibilité de mesure, (iv) sélectivité chimique.

8.2.2.1. Absence de contrôle du flux électronique

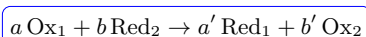
Dans une réaction redox homogène, les **électrons** sont transférés **localement** entre molécules ou ions en contact. Ce processus est microscopique ; il ne force pas les électrons à parcourir un conducteur externe selon une direction unique. Ainsi, même si des échanges d'électrons ont bien lieu, ils ne se traduisent pas par un **courant électrique exploitable** dans un fil, faute de séparation spatiale des sites d'oxydation et de réduction.

Cette limitation peut être illustrée par une analogie hydraulique : un mélange homogène ressemble à une eau qui s'agitte en tous sens dans un bassin ; sans canal, il est impossible d'imposer un flux unidirectionnel capable d'entraîner une roue. La pile, au contraire, correspond à un dispositif qui **canalise** le flux, les électrons doivent passer par le circuit externe.

8.2.2.2. Mécanisme et dissipation énergétique

Lorsqu'un oxydant (Ox_1) et un réducteur (Red_2) sont mélangés dans un même b  cher, le transfert d'électrons survient via des **collisions directes** au sein du milieu réactionnel. Le caractère éventuellement rapide de la transformation (selon les systèmes et les conditions) ne change pas le point essentiel : en l'absence d'un trajet imposé à travers un circuit externe, l'énergie libre de réaction $\Delta_r G$ n'est pas récupérée sous forme de **travail électrique** macroscopique ; elle se dissipe alors de manière **non contrôlée** (le plus souvent sous forme de chaleur, et plus généralement sous forme d'effets dissipatifs).

Pour une réaction redox générique :



La **force motrice** thermodynamique est portée par $\Delta_r G$. Dans une pile, cette force motrice peut se manifester comme une différence de potentiel mesurable entre deux électrodes séparées, ce qui permet (au maximum, en régime réversible) de convertir $\Delta_r G$ en travail électrique ; en milieu homogène, elle ne se traduit pas en tension exploitable entre deux bornes, précisément parce que les demi-réactions ne sont pas spatialement découplées.

8.2.2.3. Manque de capacité de mesure directe

Du point de vue expérimental, une réaction redox homogène se manifeste généralement par des indices indirects :

- ▷ Changements de couleur (ex. réduction de MnO_4^-)
- ▷ Formation de dépôts ou précipités (ex. réduction de Ag^+ en Ag)
- ▷ Dégagement gazeux (selon le système réactionnel)
- ▷ Variation de concentration suivie par titrage ou spectroscopie

Cependant, il n'existe pas de manière propre de mesurer une force électromotrice (FEM) en « branchant un voltmètre sur le bécher ». Sans séparation des demi-réactions sur deux électrodes distinctes, la notion de différence de potentiel entre deux bornes est mal définie expérimentalement : on n'obtient pas une tension stable directement associée aux deux demi-équations.

8.2.2.4. Problèmes de sélectivité et d'interférences

Dans un système contenant plusieurs couples redox, le mélange homogène favorise les réactions concurrentes, plusieurs oxydants peuvent capter les électrons, et plusieurs réducteurs peuvent en céder, au même endroit et au même moment. L'absence de séparation spatiale empêche d'orienter le transfert électronique vers une seule transformation, ce qui conduit à des produits parasites et à une baisse de rendement chimique et énergétique.

Par exemple, si plusieurs espèces oxydantes sont présentes simultanément (ex. Fe^{3+} et Cu^{2+}), un même réducteur peut réagir en parallèle avec plusieurs acceptateurs d'électrons. Cette absence de sélectivité complique l'analyse, la purification, et rend difficile l'optimisation d'un procédé.

Point clé : Pourquoi le redox homogène ne génère pas d'électricité ?

Dans une réaction redox homogène :

- ▷ Les électrons échangés le sont **localement**, sans trajet imposé dans un conducteur externe.
- ▷ L'énergie associée à $\Delta_r G$ se dissipe **sans contrôle** (souvent sous forme de chaleur) au lieu d'être récupérée comme travail électrique.
- ▷ Aucun **courant orienté** n'est imposé dans un circuit extérieur.
- ▷ Une FEM **stable et directement mesurable** n'est pas accessible sans séparation des demi-réactions.

8.2.3. Principe de séparation spatiale des demi-réactions : (fondement de la pile)

La solution conceptuelle permettant de surmonter les limitations des systèmes homogènes est la séparation spatiale systématique des deux demi-réactions constitutives d'un processus redox global. Cette idée, pleinement réalisée dans les piles électrochimiques, repose sur une organisation hiérarchique rigoureuse.

8.2.3.1. Concept fondamental : du bécher unique au dispositif bipolaire

Plutôt que de laisser l'oxydant et le réducteur se rencontrer directement dans un même compartiment, on les isole dans deux **demi-pile** distinctes, physiquement séparées mais connectées de manière contrôlée. Chaque demi-pile ou cellule constitue un système électrochimique élémentaire où se déroule exclusivement l'une des deux demi-réactions.

Demi-pile électrochimique est un système constitué de :

- a) Une **électrode** : conducteur électronique (métal, graphite, etc...) servant d'interface pour l'échange d'électrons.
- b) Un **électrolyte** : solution conductrice ionique contenant les espèces oxydée et réduite d'un couple redox spécifique (Ox/Red).
- c) L'**interface électrode électrolyte** : lieu physique où se produit le transfert de charge (demi-réaction).

8.2.3.2. Architecture d'une pile complète : le modèle à deux demi-cellules

Une pile galvanique (ou voltaïque) repose sur l'association de deux demi-cellules distinctes reliées par deux voies de conduction complémentaires :

- (i) Un **circuit extérieur métallique** où circulent les électrons, permettant la conversion d'énergie chimique en travail électrique.
- (ii) Un **pont ionique** (généralement un pont salin) où migrent les ions, assurant la fermeture du circuit interne sans mélange direct des solutions électrolytiques.

Composants essentiels et leurs rôles

Anode (—) : électrode d'**O**xydation

Site où se produit la demi-réaction d'oxydation : $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + ne^-$. C'est l'électrode qui produit les électrons, ces derniers quittent l'électrode vers le circuit extérieur. Dans une pile galvanique, elle constitue la borne **négative**. Physiquement, on observe souvent au niveau de cette électrode une usure (La Corrosion si elle est métallique) ou une augmentation de la concentration en espèces oxydées dans la solution adjacente.

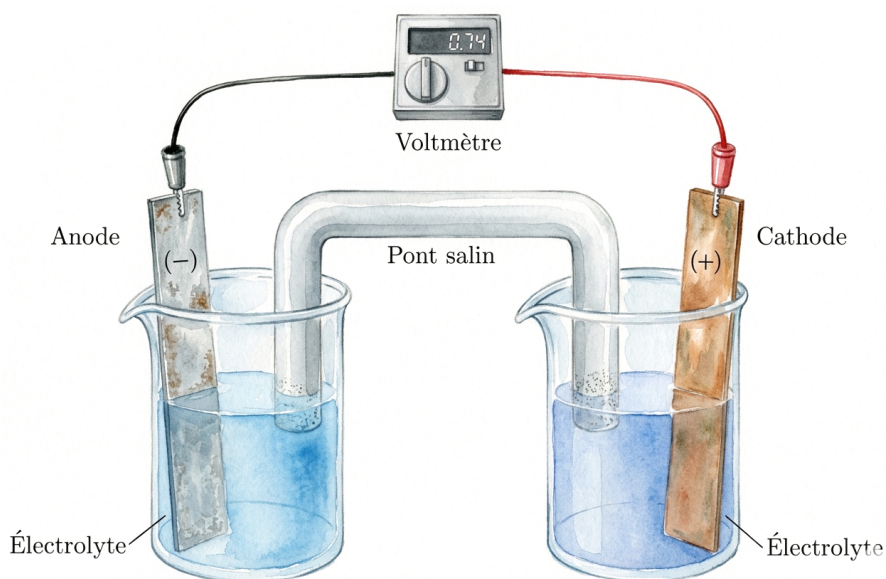


Figure 8.2 Architecture d'une pile

Cathode (+) : électrode de Réduction

Site où se produit la demi-réaction de réduction : $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red}$. C'est l'électrode qui consomme les électrons arrivant par le circuit extérieur en provenance de l'anode. Elle constitue la borne **positive** de la pile.

On peut y observer soit un dépôt métallique (si la réduction conduit à un métal, phénomène appelé électrodéposition ou galvanoplastie), soit une diminution de la concentration en espèces oxydées dans la solution environnante.

Circuit extérieur : voie électronique

Connexion métallique (fils conducteurs) entre l'anode et la cathode. Les électrons y circulent **spontanément** de l'anode (source) vers la cathode (puits). Ce circuit permet de connecter des appareils de mesure (voltmètre) qui convertissent l'énergie électrique en travail utile.

Pont salin : voie ionique

Dispositif (souvent un tube en U inversé contenant un gel d'électrolyte inerte comme KCl ou KNO_3) reliant les solutions des deux demi-cellules. Il assure la conduction ionique nécessaire au maintien de l'électroneutralité dans chaque compartiment :

- Les **cations** migrent vers le compartiment cathodique (où s'accumulent des charges négatives)
- Les **anions** migrent vers le compartiment anodique (où s'accumulent des charges positives)

Sans ce pont, l'accumulation de charges stoppait rapidement la réaction. Il empêche également le mélange direct des solutions, limitant les réactions parasites.

8.2.4. Fonctionnement synergique et continuité des flux dans une pile galvanique

Le fonctionnement durable d'une pile galvanique repose sur un principe central, le **couplage indissociable** entre un transport électronique (dans le circuit externe) et un transport ionique (dans le circuit interne). Tant que la réaction rédox transfère des électrons à l'interface électrode/solution, elle crée simultanément des déséquilibres de charge dans les solutions ; le courant ne peut persister que si ces déséquilibres sont compensés en continu par la migration d'ions.

Tableau 8.1 Évolutions observables dans une pile de Daniell en fonctionnement.

Élément	Évolution	Conséquence observable
Électrode de Zn	$\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	Masse diminue, corrosion visible
Électrode de Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu(s)}$	Masse augmente, dépôt métallique
Solution anodique	Augmentation $[\text{Zn}^{2+}]$	Concentration en Zn^{2+} augmente
Solution cathodique	Diminution $[\text{Cu}^{2+}]$	Solution bleue pâlit (si colorée)
Pont salin	Migration K^+ , Cl^-	Transport de charge, maintien neutralité
Circuit externe	Flux d'électrons e^-	Courant mesurable, travail électrique

Deux voies de conduction complémentaires :

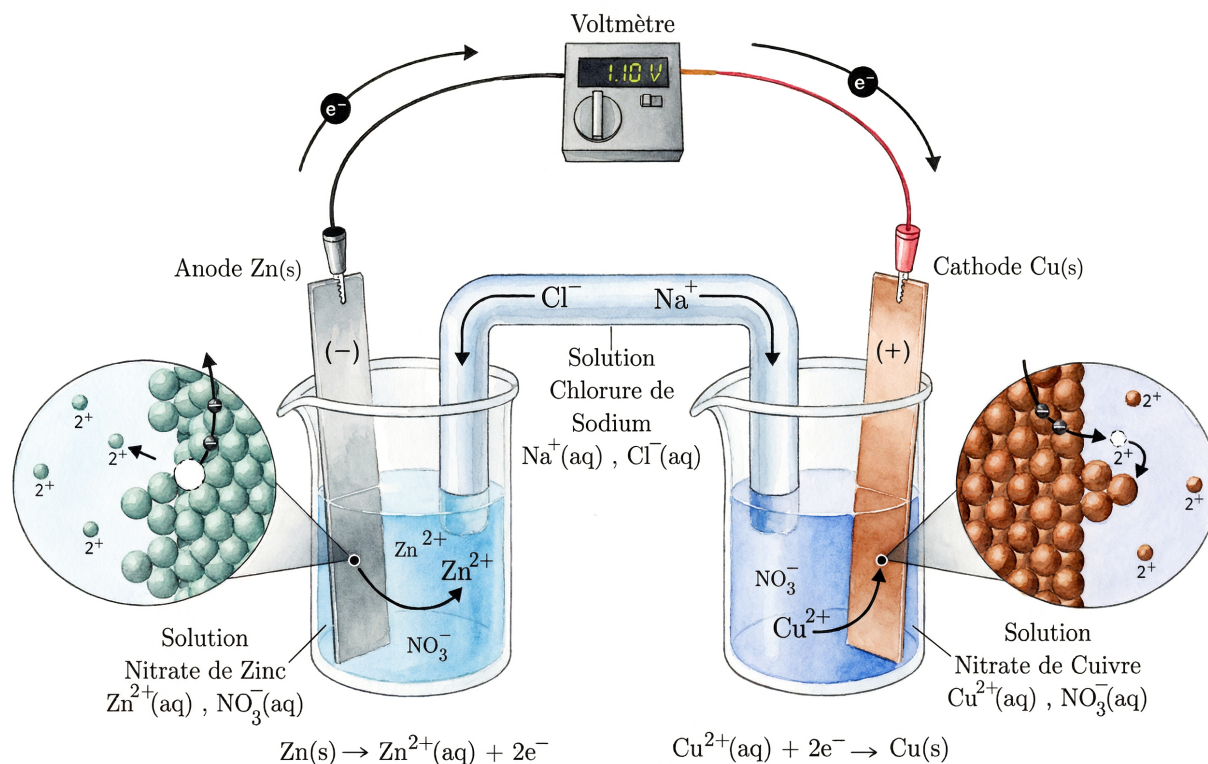


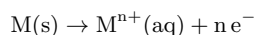
Figure 8.3 Fonctionnement d'une pile

- Flux électronique externe :** conduction métallique dans laquelle les électrons circulent de l'anode vers la cathode à travers le fil Conducteur (rouge et noire dans la figure 8.3), sous l'effet de la force électromotrice de la pile.
- Flux ionique interne :** conduction électrolytique au sein des solutions des deux demi-piles et du pont salin (ou séparateur), assurée principalement par la migration des ions inerts du pont salin. Les **anions** du pont salin migrent vers le compartiment **anodique** (où s'accumulent des cations produits par l'oxydation) et les **cations** du pont salin migrent vers le compartiment **cathodique** (où des cations sont consommés par la réduction), de façon à maintenir l'électroneutralité de chaque compartiment et permettre la continuité du courant.

Attention

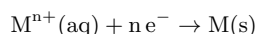
Conséquences d'absence de conduction ionique :

- Accumulation de charges dans les compartiments (excès de charge positive côté anode, excès de charge négative côté cathode).
 - À l'interface anode/solution, l'oxydation produit des électrons qui quittent l'électrode vers le circuit externe, tandis que des cations apparaissent dans la solution :



Ainsi, le **compartiment anodique** tend à devenir globalement **positif** si aucun apport d'ions négatifs ne vient compenser la charge créée en solution.

- À l'interface cathode/solution, la réduction consomme des électrons provenant du circuit externe et, très souvent, des cations de la solution :



La disparition de **cations** laisse alors un excès relatif d'anions spectateurs dans le **compartiment cathodique**, qui tend à devenir globalement **négatif** en l'absence de compensation.

- Apparition d'une différence de potentiel interne opposée à la FEM (polarisation), qui freine puis annule le transfert net d'électrons.
- Chute rapide du courant, même si les réactifs ne sont pas encore épuisés.

8.2.4.1. Le rôle crucial du pont salin :

Si les électrons circulaient uniquement dans le circuit extérieur, un problème fondamental surviendrait rapidement à l'intérieur de la pile :

- À l'**anode** (siège de l'oxydation) : les électrons quittent l'électrode, laissant derrière eux un excès de charges positives.
- À la **cathode** (siège de réduction) : les électrons arrivent en grand nombre, créant un excès de charges négatives.

Ces accumulations de charges opposées généreraient un champ électrique interne qui s'opposerait rapidement au transfert d'électrons. En pratique, sans dispositif correcteur, la pile cesserait de fonctionner presque instantanément.

C'est précisément pour résoudre ce problème que l'on introduit un **pont salin** (ou tout autre dispositif assurant une conduction ionique). Ce composant permet aux ions de migrer entre les deux demi-piles, rétablissant ainsi l'équilibre des charges et maintenant la pile en fonctionnement.

Le pont salin remplit ainsi plusieurs rôles essentiels :

- a) **Maintenir l'électroneutralité** : en compensant les charges créées par le transfert d'électrons.
- b) **Assurer la continuité du courant** : en dissipant les accumulations de charges.
- c) **Isolement chimique partiel** : entre les solutions pour éviter les réactions parasites.
- d) **Prévention de la polarisation** : en maintenant l'équilibre des concentrations ioniques.

Mécanisme de compensation Le fonctionnement repose sur une migration ionique directionnelle :

- **Cations** (comme K^+) migrent vers le compartiment cathodique pour compenser l'excès d'électrons.
- **Anions** (comme Cl^-) migrent vers le compartiment anodique pour compenser le déficit d'électrons.

Cette double circulation crée un équilibre dynamique où chaque électron circulant dans le circuit externe est compensé par le mouvement d'ions dans le pont.

Technologies disponibles Différents dispositifs peuvent assurer cette fonction, chacun adapté à des applications spécifiques :

Tableau 8.2 Différents types de ponts ioniques et leurs caractéristiques.

Type	Composition typique	Rôle et mécanisme
Pont salin classique	Gel de KCl ou KNO_3 dans agar-agar (gélatine Végétale)	Fournit des ions spectateurs (K^+ , Cl^-) qui migrent pour neutraliser les charges accumulées
Membrane poreuse	Céramique, verre fritté	Barrière physique permettant la diffusion lente d'ions tout en empêchant le mélange rapide des solutions
Membrane échangeuse d'ions	Résine sulfonée (cationique) ou ammonium quaternaire (anionique)	Permet la migration sélective de cations ou d'anions spécifiques
Séparateur polymère	Polyéthylène, polypropylène microporeux	Structure poreuse imbibée d'électrolyte, utilisée dans les piles commerciales

Le pont salin n'est donc pas un simple accessoire, mais un élément constitutif indispensable qui permet à la pile de maintenir un fonctionnement continu en équilibrant les flux électroniques et ioniques.

Migration compensatoire (cas typique) :

- Les **anions** du pont salin migrent vers l'**anode** afin de neutraliser l'excès de charges positives dû à la formation de cations par oxydation.
- Les **cations** du pont salin migrent vers la **cathode** afin de compenser la disparition de charges positives liée à la réduction.

Bilan global : Dans un régime de fonctionnement continu, chaque transfert d'électrons dans le circuit externe doit être compensé par un transfert de charge ionique dans le circuit interne, c'est cette synergie qui assure la **conservation de la charge** à l'échelle du système et empêche la polarisation bloquante.

8.2.4.2. Représentation (notation) d'une pile :

Une pile électrochimique est souvent décrite par une **notation abrégée** (notation de pile), qui résume les deux demi-piles et leur connexion ionique. Pour la pile Daniell, on écrit par exemple :



Par **convention**, la demi-pile écrite à gauche de la double barre est l'**anode** (où se produit l'oxydation) et celle écrite à droite est la **cathode** (où se produit la réduction).

Signification des séparateurs.

- La barre simple | représente une **frontière de phase** (par exemple entre un solide métallique et une solution aqueuse).
- La double barre || représente la **jonction électrolytique** (pont salin, diaphragme) : elle permet la conduction ionique entre les deux compartiments et évite l'accumulation de charges qui bloquerait la pile.

Alors d'une façon générale c'est :

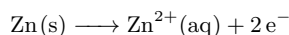


Exemples de notations :

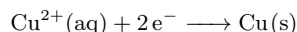
- Pile avec électrode à hydrogène** : $\text{Pt} \mid \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ bar}) \mid \text{H}^+(\text{aq}, 1 \text{ M}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ M}) \mid \text{Cu}$
- Pile avec concentrations différentes** : $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+(\text{aq}, 0,1 \text{ M}) \parallel \text{Ag}^+(\text{aq}, 0,01 \text{ M}) \mid \text{Ag}$

Lecture physico-chimique de gauche à droite.

- À gauche : $\text{Zn(s)} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ correspond à l'électrode de zinc plongée dans une solution contenant Zn^{2+} ; c'est l'**anode** et la demi-équation (écrite en oxydation) est :



- À droite : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Cu(s)}$ correspond à l'électrode de cuivre plongée dans une solution contenant Cu^{2+} ; c'est la **cathode** et la demi-équation (écrite en réduction) est :



Conséquences expérimentales. Les électrons circulent dans le circuit extérieur **de l'anode vers la cathode** (ici du zinc vers le cuivre), tandis que les ions du pont salin se déplacent pour maintenir l'électroneutralité (anions vers l'anode, cations vers la cathode). La force électromotrice mesurée en circuit ouvert s'écrit alors :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

8.2.4.3. Relations quantitatives fondamentales

Le fonctionnement d'une pile électrochimique est gouverné par des relations thermodynamiques précises qui relient la **force électromotrice** (FEM) aux grandeurs d'état — énergie libre de Gibbs, quotient réactionnel, constante d'équilibre — et permettent de prévoir l'influence de la température et de la composition du milieu (activités) sur le potentiel mesuré.

a. Lien entre énergie libre et force électromotrice

Pour une réaction d'oxydoréduction globale mettant en jeu un transfert de n électrons, la variation d'énergie libre de Gibbs $\Delta_r G$ est reliée à la FEM de la pile E_{pile} par :

$$\Delta_r G = -nFE_{\text{pile}}$$

où $F = 96485 \text{ C/mol}$ est la **constante de Faraday** (charge d'une mole d'électrons).

- Si $E_{\text{pile}} > 0$, alors $\Delta_r G < 0$: la réaction globale est **spontanée**.
- Si $E_{\text{pile}} < 0$, alors $\Delta_r G > 0$: la réaction n'est pas spontanée dans ce sens (cas d'une **électrolyse**).

FEM et potentiels d'électrode. La FEM d'une pile se calcule à partir des potentiels des deux électrodes :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

La cathode est le siège de la réduction, l'anode celui de l'oxydation. Une FEM positive confirme la spontanéité dans le sens choisi.

À l'équilibre. Lorsque la pile est complètement déchargée, $E_{\text{pile}} = 0$ et $\Delta_r G = 0$. La composition du milieu correspond alors à la constante d'équilibre thermodynamique K° . En combinant les relations fondamentales :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = -nF E_{\text{pile}}^\circ$$

on obtient :

$$E_{\text{pile}}^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K^\circ$$

soit, à 25°C :

$$\log_{10} K^\circ = \frac{n E_{\text{pile}}^\circ}{0,06}$$

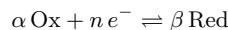
Ces relations permettent de calculer K° à partir des potentiels standards tabulés, ou inversement.

b. Du potentiel standard à l'équation de Nernst

Le potentiel standard E° d'un couple redox caractérise sa tendance intrinsèque à se réduire, mesurée dans les conditions de référence (activités unitaires, 1 bar, 298 K). En conditions réelles, le potentiel E dépend de la composition du milieu à travers l'**équation de Nernst**.

Convention fondamentale. On écrit *toujours* la demi-réaction dans le **sens de la réduction**. Cette convention fixe une fois pour toutes le signe dans l'équation de Nernst et évite les erreurs.

Pour une demi-réaction générale :

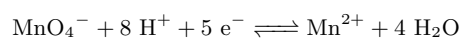


le quotient réactionnel est :

$$Q = \frac{a_{\text{Red}}^\beta}{a_{\text{Ox}}^\alpha}$$

où les électrons et les espèces d'activité unitaire (solides purs, liquides purs, solvant) n'apparaissent pas. Lorsque d'autres espèces participent (protons, eau, etc.), elles figurent dans Q avec leur coefficient stœchiométrique en exposant.

Exemple. Pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ en milieu acide :



$$Q = \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8} = \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8} \quad (\text{solution diluée})$$

L'eau liquide, solvant, a une activité de 1 et n'apparaît pas dans Q .

Dérivation thermodynamique. Pour toute réaction :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

En électrochimie, le travail électrique maximal donne $\Delta_r G = -nFE$ et $\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$. En substituant :

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q \implies E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Forme opérationnelle à 25 °C. En passant au logarithme décimal ($\ln x = 2,303 \log_{10} x$) et en évaluant le préfacteur, on obtient :

$$\frac{RT}{F} = \frac{8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 298,15 \text{ K}}{96485 \text{ C/mol}} = 0,02569 \text{ V}$$

Par conséquent, la constante de Nernst (pour $n = 1$) vaut :

$$\frac{2,303 RT}{F} = 2,303 \times 0,02569 \text{ V} = 0,05916 \text{ V}$$

Cette valeur est souvent arrondie à 0,059 V dans les calculs précis,^{(57),(58)} ou à 0,06 V pour simplifier les calculs (page 316). On obtient la formule de travail, valable à 25 °C :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log_{10} Q$$

Activités et concentrations. En solution suffisamment diluée, le coefficient d'activité $\gamma \approx 1$ et l'on assimile l'activité à la concentration donc $a \approx C$. Pour un couple simple $\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$, cela donne :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log_{10} \left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \right)$$

Interprétation physique. Le potentiel E d'un couple redox mesure sa tendance à capter des électrons. L'équation de Nernst formalise cette idée :

— **Excès d'oxydant** $\left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \ll 1 \right)$:

Le logarithme est négatif, le terme correctif $-\frac{0,06}{n} \log_{10} \left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \right)$ devient **positif**. Ainsi $E > E^\circ$: la réduction est favorisée.

— **Excès de réducteur** $\left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \gg 1 \right)$:

Le logarithme est positif, le terme correctif est négatif. Ainsi $E < E^\circ$: l'oxydation est favorisée.

En d'autres termes : plus un couple est riche en forme oxydée, plus son potentiel est élevé et plus il « réclame » des électrons. Inversement, un excès de réducteur abaisse le potentiel et favorise l'oxydation. **Application : les**

piles de concentration. Deux demi-piles contenant le *même* couple redox, mais à des concentrations différentes, possèdent des potentiels E différents (d'après Nernst). La FEM de la pile provient alors **uniquement** du gradient de composition, sans qu'aucune réaction chimique globale nouvelle n'intervienne.

c. FEM de la pile et évolution avec l'avancement

Une pile est constituée de deux demi-cellules. Sa force électromotrice est la différence de potentiel entre la cathode (siège de la réduction) et l'anode (siège de l'oxydation) :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{\oplus} - E_{\ominus}$$

En appliquant l'équation de Nernst à chaque électrode (à 298 K) :

$$E_{\text{pile}} = \left(E_{\oplus}^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log_{10} Q_{\oplus} \right) - \left(E_{\ominus}^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log_{10} Q_{\ominus} \right)$$

où $Q_{\oplus}$ et $Q_{\ominus}$ sont les quotients des demi-réactions écrites en réduction. En regroupant les termes :

$$E_{\text{pile}} = (E_{\oplus}^{\circ} - E_{\ominus}^{\circ}) - \frac{0,06}{n} \log_{10} \left(\frac{Q_{\oplus}}{Q_{\ominus}} \right)$$

On reconnaît la forme compacte de l'équation de Nernst pour la pile :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{pile}}^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log_{10} Q$$

avec :

— $E_{\text{pile}}^{\circ} = E_{\oplus}^{\circ} - E_{\ominus}^{\circ}$: FEM standard de la pile.

— $Q = \frac{Q_{\oplus}}{Q_{\ominus}} = \frac{\prod a_{\text{produits}}^{\nu}}{\prod a_{\text{réactifs}}^{\nu}}$: quotient réactionnel de la réaction globale équilibrée.

— n : nombre d'électrons échangés dans la réaction globale (après égalisation des demi-réactions).

Équilibre et constante d'équilibre. Lorsque la pile se décharge, les réactifs sont consommés et Q augmente. Le potentiel E_{pile} diminue progressivement jusqu'à s'annuler à l'équilibre thermodynamique ($E_{\text{pile}} = 0$, $Q = K$). On retrouve ainsi l'expression déjà établie en (a) :

$$E_{\text{pile}}^{\circ} = \frac{0,06}{n} \log_{10} K$$

Contexte historique

L'équation porte le nom du chimiste allemand **Walther Hermann Nernst** (1864–1941), prix Nobel de chimie en 1920^{(59),(60)}. Établie en 1889, elle a unifié thermodynamique et électrochimie en montrant comment le potentiel d'une électrode dépend quantitativement de la concentrations ou activités des espèces. À une époque où ces domaines étaient encore distincts, Nernst a introduit une relation fondamentale reliant force électromotrice et énergie libre, ouvrant la voie à l'électrochimie moderne.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$



Transition vers la pratique. Si les lois thermodynamiques fixent la FEM théorique et le sens d'évolution d'une pile, les performances réelles (tension en charge, courant délivrable, durée de vie) dépendent fortement de la conception matérielle : nature des électrodes, architecture de la cellule, conductivité de l'électrolyte, gestion des produits de réaction, etc. Pour aborder les générateurs usuels et leurs domaines d'application, il est donc nécessaire de les classer non plus seulement par leurs grandeurs électrochimiques, mais selon leur structure et leur mode de fonctionnement.

8.2.4.4. Classification des piles selon leur conception

Comme le montre le tableau 8.3, les différentes familles de piles ne se distinguent que par la manière dont elles organisent l'espace réactionnel, l'électrolyte et l'acheminement des réactifs. Derrière cette diversité apparente se cachent en réalité quelques idées directrices simples, qui gouvernent le fonctionnement de toute pile électrochimique et que l'on peut formuler de façon générale.

Principes conceptuels d'une pile électrochimique Le fonctionnement d'une pile repose sur trois idées structurantes,

Tableau 8.3 Classification des piles selon leur conception et leur structure électrochimique. L'équation de Nernst est le fondement théorique de plusieurs de ces catégories, notamment des piles de concentration.

Type de pile	Caractéristiques structurelles	Exemple typique
Pile à liquides séparés	Deux compartiments contenant des solutions électrolytiques distinctes, mis en contact ionique par un pont salin ou une membrane poreuse, afin de permettre la circulation des ions tout en empêchant le mélange direct des solutions.	Pile de Daniell : $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Cu}$
Pile à électrolyte commun	Les deux électrodes sont plongées dans le même électrolyte, ce qui simplifie la structure de la pile ; la séparation des demi-réactions repose alors uniquement sur la nature et le potentiel des électrodes solides.	Pile $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ag}^{+}(\text{aq}) \mid \text{Ag}$ dans une solution contenant l'anion inerte NO_3^- .
Pile de concentration	Les deux demi-piles mettent en jeu le même couple redox , mais à des concentrations ioniques différentes ; la force électromotrice provient alors exclusivement du gradient de concentration, conformément à l'équation de Nernst qui prédit à 25 °C : $E_{\text{pile}} = \frac{0,06}{n} \log_{10} \left(\frac{a_2}{a_1} \right)$	$\text{Ag} \mid \text{Ag}^{+}(c_1) \parallel \text{Ag}^{+}(c_2) \mid \text{Ag}$ avec $c_1 \neq c_2$.
Pile à combustible	Les réactifs (souvent gazeux) sont fournis en continu depuis une source externe, ce qui permet un fonctionnement prolongé tant que l'alimentation en combustible et en comburant est maintenue ; la pile fonctionne ainsi comme un réacteur électrochimique ouvert.	Pile hydrogène-oxygène (H_2/O_2) avec électrolyte aqueux alcalin ou acide et électrodes catalytiques (Pt).
Pile sèche	L'électrolyte est immobilisé sous forme de pâte ou de gel, ce qui rend la pile compacte, transportable et peu sujette aux fuites de liquide ; ce principe est à la base de nombreuses piles primaires usuelles.	Pile Leclanché (Zn–C) à électrolyte pâteux NH_4Cl et ZnCl_2 .

qui se retrouvent dans toutes les architectures précédemment décrites :

- Séparation spatiale des demi-réactions** : La réaction d'oxydoréduction globale est décomposée en deux demi-réactions physiquement séparées (anode et cathode), ce qui empêche le transfert direct d'électrons entre réducteur et oxydant et rend possible la récupération de ce flux électronique sous forme de courant électrique utilisable.
- Circulation imposée des électrons** : Les électrons libérés à l'anode sont contraints de circuler à travers un circuit externe (conducteur métallique, charge, dispositif électronique), où ils effectuent un travail électrique avant d'être consommés à la cathode ; c'est ce chemin imposé qui donne à la pile son rôle de générateur.
- Compensation ionique et neutralité électrique** : Pour que la circulation des électrons se poursuive sans accumulations de charges, le milieu doit conserver sa neutralité globale ; cette condition est assurée par la migration d'ions dans l'électrolyte et, le cas échéant, à travers un pont salin ou une membrane échangeuse d'ions, qui ferment le circuit ionique.

Cette trinité conceptuelle transforme ainsi une réaction chimique spontanée, qui serait naturellement dissipative, en un générateur électrochimique capable de délivrer un travail électrique contrôlé et exploitable.

8.2.5. Classification fondamentale : piles galvaniques et électrolytiques

8.2.5.1. Principe de classification thermodynamique

La différence fondamentale entre les deux grandes familles de cellules électrochimiques repose sur la spontanéité de la réaction rédox globale et sur le sens de la conversion énergétique. Sur le plan thermodynamique, le critère est donné par la relation

$$\Delta G = -nFE$$

Le signe de la force électromotrice E_{cell} reflète directement le caractère spontané ($\Delta G < 0$) d'une pile galvanique, ou non spontané ($\Delta G > 0$) de la réaction de cellule électrolytique.

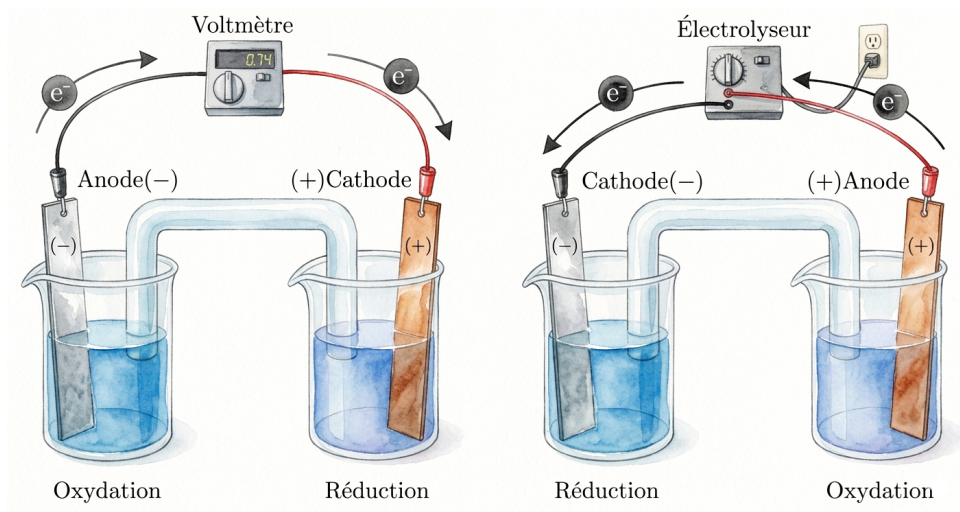


Figure 8.4 Comparaison entre une pile galvanique (à gauche) et une électrolytique (à droite)

1. Cellules galvaniques (ou voltaïques)

- Une **pile galvanique** est une cellule électrochimique dans laquelle une réaction rédox globale **spontanée** ($\Delta G < 0$) se produit, ce qui se traduit par une force électromotrice **positive** $E > 0$.
- Une partie de l'énergie libérée par la réaction est convertie en travail électrique utile, le reste est perdu en chaleur.
- La pile (le **système**) effectue un **travail sur l'environnement** : elle fournit un courant qui peut alimenter une charge (lampe, moteur, circuit électronique, etc.), tant que les réactifs ne sont pas épuisés.
- Du point de vue du flux de charges, les électrons sont produits à l'**anode** (oxydation) et se déplacent, via le circuit externe, vers la **cathode** (réduction), tandis que les ions circulent dans l'électrolyte et/ou le pont salin afin de maintenir la neutralité électrique.

Remarque : le courant conventionnel circule en sens opposé au flux d'électrons.

- Toutes les piles et batteries commerciales usuelles (pile Daniell, pile alcaline, accumulateur plomb acide, batteries Li-ion, Ni-MH, etc.) reposent sur des cellules galvaniques, éventuellement assemblées en série ou en parallèle.

2. Cellules électrolytiques

- Une **cellule électrolytique** est une cellule électrochimique dans laquelle une source d'énergie électrique externe impose une réaction rédox **non spontanée** ($\Delta G > 0$), ce qui correspond à une force électromotrice de cellule **négative** si l'on écrit la réaction dans le sens imposé ($E < 0$).

- L'alimentation externe fournit du travail électrique qui est converti en **augmentation d'énergie libre chimique** : on transforme des réactifs thermodynamiquement défavorisés en produits à plus haute énergie (par exemple séparation de composés, dépôt de métal, décomposition de l'eau).
- Dans ce cas, c'est l'environnement (générateur, alimentation) qui effectue un **travail sur le système** (la cellule), en forçant un courant à circuler en sens opposé à celui qu'il prendrait spontanément.
- Les électrons sont toujours transférés de l'**anode** vers la **cathode**, mais ici leur mouvement est **forcé** par la source externe : l'anode est reliée au pôle positif et la cathode au pôle négatif du générateur.
- De nombreuses opérations industrielles reposent sur des cellules électrolytiques : électrodéposition (placage de métaux sur des objets), raffinage électrolytique (Cu, Al), production de Cl_2 , NaOH, électrolyse de l'eau, formation ou régénération de certains accumulateurs.

Attention

Signe des électrodes et inversion de polarité

Il est crucial de noter que les définitions d'anode et de cathode sont **indépendantes du signe électrique** : la règle immuable est **Oxydation = Anode** et **Réduction = Cathode**. Le courant conventionnel circule en sens opposé au flux d'électrons.

En revanche, la polarité s'inverse selon le mode de fonctionnement :

- ▷ **Pile galvanique (Générateur)** : L'anode est le pôle **négatif** (−) car c'est la source d'électrons (libérés par l'oxydation spontanée) qui alimente le circuit externe. La cathode est le pôle **positif** (+).
- ▷ **Cellule électrolytique (Récepteur)** : L'anode est reliée au pôle **positif** (+) du générateur externe (elle reçoit les électrons), et la cathode au pôle **négatif** (−) (elle fournit les électrons). L'anode devient donc **positive** et la cathode **négative**.

Tableau 8.4 Comparaison systématique des piles galvaniques et des cellules électrolytiques.

Aspect	Pile galvanique (voltaïque)	Cellule électrolytique
Nature de la réaction	Spontanée ($\Delta G < 0$)	Non spontanée ($\Delta G > 0$)
Signe de la FEM	$E_{\text{pile}} > 0$	$E_{\text{pile}} < 0$ (pour la réaction écrite dans le sens imposé)
Conversion énergétique	Chimique → Électrique	Électrique → Chimique
Sens du travail	Système → Environnement	Environnement → Système
Polarité anode	Négative	Positive
Polarité cathode	Positive	Négative
Sens des électrons	De l'anode vers la cathode (courant spontané)	De l'anode vers la cathode (courant imposé par la source)
Architecture typique	Deux demi-cellules reliées par un pont salin	Souvent deux électrodes dans le même électrolyte, ou montage analogue
Exemples courants	Pile Daniell, pile alcaline, batteries Li-ion, accumulateur plomb-acide	Électrolyse de l'eau, production de Cl_2 /NaOH, électrodéposition, raffinage électrolytique des métaux

8.2.6. Grandeurs caractéristiques d'une pile

Trois grandeurs fondamentales caractérisent le comportement électrique et énergétique d'une pile : la force électromotrice (FEM), qui représente sa « tension idéale » ; le courant et la puissance qu'elle peut délivrer en charge ; et sa capacité, qui mesure sa réserve totale de *charge* (et donc l'énergie récupérable via la tension). Leur compréhension permet de relier la thermodynamique des réactions redox aux performances pratiques d'un générateur électrochimique.

8.2.6.1. Force électromotrice (FEM) :

définition, conditions de mesure et interprétation :

La Force ÉlectroMotrice (notée E ou FEM) est la grandeur thermodynamique clé qui quantifie la tendance d'une pile à faire circuler des électrons dans un circuit.

La FEM est la **différence de potentiel maximale** entre les bornes de la pile lorsqu'elle ne débite **aucun courant** (circuit ouvert). C'est donc la tension « à vide » du générateur, déterminée par les couples redox mis en jeu et l'état du

milieu (activités, souvent assimilées aux concentrations), où chaque potentiel d'électrode obéit à l'équation de **Nernst** (au moins en première approximation dans les solutions diluées).

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{\oplus} - E_{\ominus}$$

8.2.6.2. Courant, puissance et capacité : régime de décharge réel

En pratique, lorsqu'une pile alimente un circuit fermé, ses performances sont régies non seulement par la thermodynamique (la FEM), mais aussi par des facteurs **ohmiques** (résistances) et **cinétiques** (polarisation, limitations de transport).

Courant débité : pourquoi la tension baisse ? (modèle simplifié) Une pile peut être vue comme :

- une **source idéale** de tension E (la FEM, tension « à vide »),
- **en série** avec une **résistance interne** r (électrolyte, électrodes, contacts, interfaces).

Dès qu'on branche une charge et qu'un courant I circule, une partie de la tension est « consommée » à l'intérieur de la pile. C'est exactement une chute de tension de type ohmique : rI . Donc la tension réellement mesurée aux bornes devient :

$$U_{\text{bornes}} = E - rI$$

Si la charge est une résistance R_{charge} , l'ensemble vu par la source vaut $R_{\text{charge}} + r$, donc :

$$I = \frac{E}{R_{\text{charge}} + r}$$

Attention

Le paradoxe de la pile « fatiguée »

Au voltmètre, une pile peut sembler « bonne » car le voltmètre demande un courant quasi nul : $I \approx 0$, donc $U_{\text{bornes}} \approx E$.

Mais dès qu'on branche un appareil (courant non nul), la tension chute : $U_{\text{bornes}} = E - rI$.

Une pile en fin de vie a souvent un r plus grand (et/ou des pertes de polarisation), donc la chute rI devient très importante et la tension **s'effondre en charge**.

Puissance délivrée : ce que reçoit la charge La charge reçoit la puissance :

$$P = U_{\text{bornes}} I = (E - rI)I.$$

Deux idées importantes :

- Si I est très faible : $U_{\text{bornes}} \approx E$ mais la puissance P est faible (car $P \approx EI$).
- Si I est très grand : la chute rI devient importante, U_{bornes} baisse, et la puissance utile peut rediminuer.

Dans le modèle ohmique simple, la puissance transférée à la charge est maximale lorsque :

$$R_{\text{charge}} = r.$$

Mais ce n'est **pas** le meilleur choix pour le rendement, car une fraction importante de la puissance part en pertes internes.

Pertes internes (échauffement) :

$$P_{\text{perdue}} = rI^2.$$

Rendement énergétique :

$$\eta = \frac{W_{\text{réel}}}{W_{\text{max}}} = \frac{\int_0^t U_{\text{bornes}} I dt}{\int_0^t E I dt} < 1.$$

Interprétation : l'énergie maximale correspond à « E multiplié par la charge transférée », alors que l'énergie réellement récupérée est limitée par la tension en charge U_{bornes} .

Capacité : la réserve de charge (et l'énergie récupérable) La **capacité** C (en A·h ou C) est la **quantité totale de charge** que la pile peut fournir avant d'être considérée comme déchargée.

- **Capacité théorique** C_{th} (**chimie idéale**) : elle dépend de la quantité de réactifs réellement disponibles. Si l'avancement maximal est ξ_{max} (mol) pour le réactif limitant, alors la charge totale transférable vaut :

$$C_{\text{th}} = nF \xi_{\text{max}}.$$

- **Capacité pratique (réalité)** : elle est plus faible que C_{th} parce qu'une partie de la chimie n'est pas exploitée totalement :
 - ▷ autodécharge (réactions parasites),
 - ▷ réactifs partiellement inaccessibles (porosité, passivation),

▷ limitations à fort courant (diffusion, polarisation).

- **Pourquoi la capacité dépend du courant de décharge** : à courant élevé, la tension en charge baisse davantage (chute rI + polarisation), on atteint plus vite la tension de coupure, donc la capacité « mesurée » diminue. C'est pour cela que les fabricants annoncent une capacité pour un régime donné (ex. « C/10 »).

Synthèse : de l'idéal (chimie) au réel (usage). On peut comprendre une pile en trois « étages » :

- a) **Ce que la chimie peut donner (idéal thermodynamique).** La réaction redox fixe une **tension idéale** appelée **FEM** E (tension à vide, sans courant) et une **quantité totale d'électricité** possible appelée **capacité théorique** (C_{th}).

Idée-clé : c'est le **maximum** que la pile pourrait fournir si tout était parfait.

- b) **Ce que la pile donne quand on tire du courant (réel électrique).** Dès qu'on branche un appareil, un courant I circule. Alors une partie de la tension est « perdue » à cause de la **résistance interne** r (chute rI) et de la **polarisation** (pertes liées aux réactions lentes, au transport des ions, etc.). La tension mesurée aux bornes devient donc une **tension en charge** U_{bornes} , plus petite que E .
- c) **Ce qu'on récupère vraiment (pratique utilisable).** Comme il y a des pertes, la **capacité pratique** est inférieure à C_{th} , la **puissance délivrée** est limitée, et le **rendement** est $< 100\%$.

Idée-clé : ce sont les performances **effectives** pendant l'utilisation.

Conclusion : l'idéal (chimie) fixe un plafond, le réel (électrique) impose des pertes, et le pratique (usage) décrit ce que l'on obtient effectivement.

8.2.7. Le potentiel d'électrode : une grandeur relative

L'une des difficultés conceptuelles fondamentales en électrochimie est que le **potentiel d'électrode** d'un couple redox ne peut pas être mesuré de manière absolue. Cette limitation n'est pas technique mais physique, elle découle de la nature même de l'interface électrode électrolyte. Comprendre cette relativité est essentiel pour interpréter correctement les tables de potentiels standard et leurs applications.

8.2.7.1. L'impossibilité physique de mesurer un potentiel absolu

Lorsqu'une électrode métallique **M** est plongée dans une solution contenant ses ions M^{n+} , une différence de potentiel s'établit à l'interface électrode/solution. Cette différence, souvent notée **potentiel de Galvani** $\Delta\phi$, résulte d'une séparation de charges jusqu'à l'établissement d'un équilibre dynamique.

Le dilemme expérimental : mesurer une tension exige toujours **deux bornes**.

- a) La première borne est l'électrode **M**.
- b) La seconde borne doit être en contact électrique avec la solution, ce qui impose d'y introduire un **second conducteur** (une autre électrode).
- c) Or cette seconde électrode crée inévitablement **sa propre interface** électrode/solution, donc son propre $\Delta\phi$, non contrôlé a priori.

Ainsi, un voltmètre ne peut jamais donner « le potentiel de **M** » : il mesure une **différence de potentiels** entre deux électrodes (à laquelle peuvent s'ajouter des potentiels de jonction).

Attention

Analogie (une seule phrase). Comme pour une altitude, on ne mesure pas une valeur absolue sans référence : on ne mesure que des **différences** entre deux points.

8.2.7.2. La solution, l'électrode à hydrogène (ESH) comme référence universelle :

Face à l'impossibilité de mesurer un potentiel d'électrode de manière isolée, la communauté scientifique a adopté une convention internationale : définir un **zéro conventionnel** pour l'échelle des potentiels. Ce zéro est fixé par l'**Électrode Standard à Hydrogène** (ESH), dont le potentiel standard est arbitrairement défini comme :

$$E_{ESH}^{\circ} \equiv 0,0 \text{ V} \quad \text{à toute température.}$$

Cela signifie que l'ESH sert de *référence* (origine) pour l'échelle des potentiels, et non que toute mesure électrochimique serait indépendante de la température : dès que les conditions ne sont pas rigoureusement standards (activités, pressions, etc.), l'équation de Nernst introduit une dépendance explicite en T via le terme $\frac{RT}{nF}$.

Ainsi, tout potentiel standard tabulé E° se lit comme une différence de potentiel mesurée par rapport à l'ESH.

- a) **Convention** : $E_{H^{+}/H_2}^{\circ} \equiv 0,0 \text{ V}$ (zéro de l'échelle)
- b) **Conditions standard** : $a_{H^{+}} = 1$, $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$, électrode de platine platiné, 25°C
- c) **Signification** : Un $E^{\circ} = +0,80 \text{ V}$ signifie "0,80 V plus oxydant que H^{+} sous conditions standard"

Construction et conditions rigoureuses : Une ESH fonctionnelle requiert des conditions expérimentales très contrôlées :

- a) **Électrode de platine platiné** : Fil (ou lame) de Pt inerte recouvert par électrodéposition d'une couche de **platine noir** (Pt finement divisé et poreux). Cette structure augmente considérablement la surface réelle de contact par rapport à la surface géométrique, améliorant la cinétique du transfert électronique. Elle abaisse la surtension d'activation du couple H^{+}/H_2 , ce qui favorise un comportement (quasi) réversible et un potentiel reproductible.

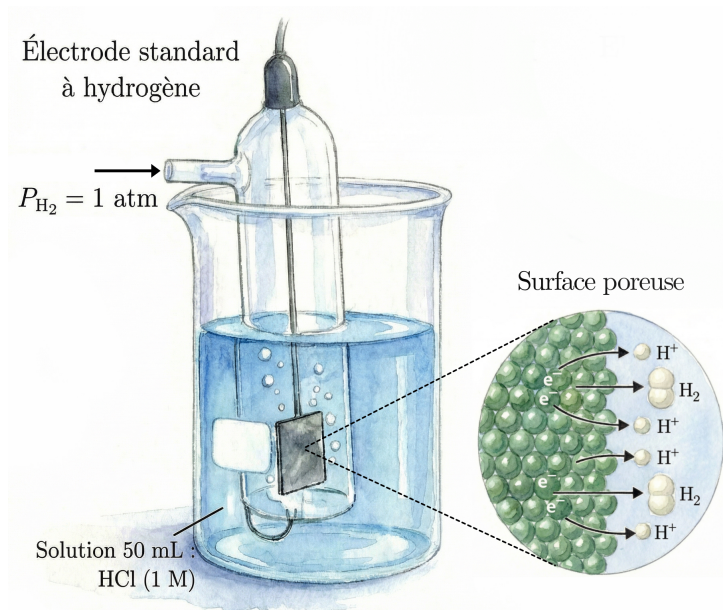
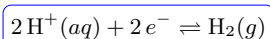


Figure 8.5 Schéma détaillé de l'électrode standard à hydrogène (ESH)

- b) **Solution acide standard** : Une solution aqueuse où l'activité thermodynamique des protons est fixée à $a_{H^+} \approx 1$ (souvent assimilée à une solution acide $\approx 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ en conditions diluées). On choisit un électrolyte-support aussi *inerte* que possible vis-à-vis de l'interface Pt/solution, afin de limiter les perturbations du potentiel et de préserver la réversibilité de l'électrode.
- c) **Gaz hydrogène standard** : Du dihydrogène $H_2(g)$ de haute pureté maintenu à une pression partielle standard de $P^\circ = 1 \text{ bar}$ (10^5 Pa). Le barbotage continu assure deux fonctions critiques : il impose l'activité de H_2 au voisinage de l'électrode (dans l'expression de Nernst) et chasse l'oxygène dissous susceptible d'induire des réactions parasites.
- d) **Température contrôlée** : Le système doit être thermostaté, généralement à $T = 298,15 \text{ K}$. Bien que le potentiel standard de l'ESH soit défini comme nul par convention, le terme $\frac{RT}{nF}$ de la loi de Nernst dépend de T ; une variation thermique non contrôlée peut donc affecter la reproductibilité des mesures.

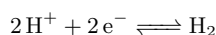
Une électrode de platine platiné (platine noir, surface poreuse) est immergée dans une solution acide telle que $a(H^+) = 1$. Du $H_2(g)$ ultra-pur barbote à $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$ pour établir l'équilibre à l'interface. Le zoom ou l'agrandissement sur la figure ci-dessus (8.5) illustre un sens net donné ; la demi-réaction $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ est réversible.

Fonctionnement et équilibre électrochimique La demi-réaction à l'interface platine/solution est :



Le platine ne participe pas à la réaction redox ; il sert de conducteur inerte et de catalyseur pour établir rapidement l'équilibre dynamique.

Pourquoi $E^\circ(\text{ESH}) = 0 \text{ V}$: une convention Pour le couple H^+/H_2 , écrit dans le sens réduction :



l'équation de Nernst donne à 298 K :

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^\circ - \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{a_{H_2}}{a_{H^+}^2} \right)$$

Pour un gaz idéal, l'activité est assimilée à la pression relative :

$$a_{H_2} \simeq \frac{P_{H_2}}{P^\circ} \quad \text{avec} \quad P^\circ = 1 \text{ bar},$$

d'où :

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^\circ - \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{P_{H_2}/P^\circ}{a_{H^+}^2} \right)$$

Par **convention**, on définit le potentiel standard de l'électrode standard à hydrogène (ESH) par :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ \equiv 0 \text{ V}$$

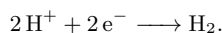
Ainsi, en conditions standards ($a_{\text{H}^+} = 1$ et $P_{\text{H}_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$), l'expression de Nernst conduit à :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}.$$

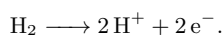
Hors conditions standards, le potentiel de l'ESH s'écarte de zéro selon l'équation de Nernst.

L'ESH peut fonctionner dans les deux sens L'ESH n'est pas intrinsèquement une cathode ou une anode : son rôle dépend du couple auquel elle est associée.

— Si elle **reçoit** des électrons : elle est **cathode** (réduction) :



— Si elle **cède** des électrons : elle est **anode** (oxydation) :



Le sens dépend du couple auquel elle est associée dans la pile de mesure.

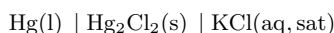
Pourquoi avoir choisi l'hydrogène ? Justifications Le couple H^+/H_2 a été retenu comme base de l'échelle des potentiels car il définit une réaction simple, bien caractérisée, et pouvant être rendue proche de l'équilibre sur une surface de platine adaptée.

- **Réversibilité** : Sur le platine platiné, la cinétique d'échange du couple H^+/H_2 est élevée, ce qui minimise la polarisation et favorise un potentiel de référence stable.
- **Simplicité et universalité** : Le proton intervient dans une grande partie des équilibres acido-basiques et rédox en milieu aqueux, ce qui rend la référence très générale.
- **Reproductibilité** : La mise en contact contrôlée entre $\text{H}_2(\text{g})$ et une solution acide permet de fixer des activités/-pressions définies, améliorant la comparabilité inter-laboratoires.
- **Données bien établies** : Les grandeurs thermodynamiques associées à H_2 et H^+ sont parmi les plus documentées, ce qui a facilité son adoption comme étalon.

Limites pratiques et électrodes de référence secondaires Bien que fondamentale pour la définition de l'échelle, l'ESH est lourde à mettre en œuvre (nécessité d'une bouteille d'hydrogène (H_2), risque d'explosion, empoisonnement facile du Pt). Au laboratoire, on privilégie des **électrodes de référence secondaires**, plus robustes et simples d'emploi, dont le potentiel est stable et connu par rapport à l'ESH.

À 25°C, les plus courantes sont :

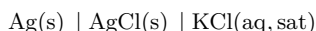
— **Électrode au Calomel Saturée (ECS)** :



Constituée de mercure liquide en contact avec du calomel (Hg_2Cl_2 , chlorure mercureux solide) et une solution saturée de KCl. C'était la référence historique la plus courante, très stable, mais aujourd'hui délaissée en raison de la toxicité du mercure.

$E_{\text{ECS}} \approx +0,244 \text{ V}$ par rapport ESH (à 25°C).⁽⁶¹⁾

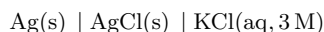
— **Électrode Argent-Chlorure d'Argent (KCl saturé)** :



Composée d'un fil d'argent chloruré (AgCl) plongeant dans une solution interne de KCl saturé. C'est l'électrode de référence moderne standard : robuste, non toxique et compacte.

$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} \approx +0,197 \text{ V}$ par rapport ESH (à 25°C)

— **Électrode Argent-Chlorure d'Argent (KCl, 3M)** :



Variante de la précédente utilisant une concentration de KCl non saturée (3 mol/L). Elle évite la cristallisation du sel au niveau de la jonction (fritté) lors des variations de température, offrant une meilleure stabilité thermique.

$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} \approx +0,210 \text{ V}$ par rapport ESH (à 25°C)

Note : Ces valeurs dépendent de la température et de la concentration exacte de l'électrolyte interne.

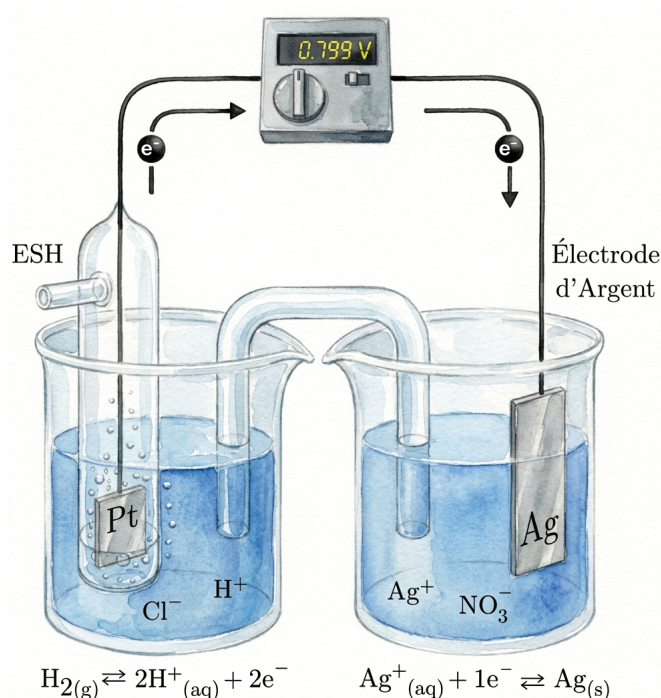


Figure 8.6 Montage expérimental pour la détermination du potentiel standard du couple Ag^+/Ag .

Récapitulation : Le potentiel d'électrode est une grandeur **relative** car :

- On ne peut mesurer que des **différences de potentiel** entre deux électrodes.
- La communauté a attribué la valeur **zéro** au potentiel standard de l'ESH. $E_{\text{ECS}} \approx +0,241 \text{ V/ESH}$
- Le **potentiel standard** E° d'un couple = FEM de la pile :
[couple étudié (conditions standard)] || ESH
- Cette convention transforme une impossibilité de mesure absolue en un système de référence **cohérent, universel et exploitable**.

8.2.7.3. Définition et détermination du potentiel standard E°

Le **potentiel standard** E° d'un couple redox est défini de manière opérationnelle.

Le potentiel standard $E_{\text{Ox/Red}}^\circ$ d'un couple redox est la **Force Électromotrice** (FEM) de la pile formée par :

- Une demi-cellule contenant le couple étudié **dans ses conditions standard** (toutes les espèces à activité 1, température spécifiée, généralement 298 K).
- Une **Électrode Standard à Hydrogène** (ESH) comme autre demi-cellule.

La pile est assemblée de telle sorte que la réduction se produise sur l'électrode du couple étudié (si $E^\circ > 0$) ou sur l'ESH (si $E^\circ < 0$).

Montage expérimental pour déterminer E° : La figure 8.6 illustre très bien l'outil expérimental pour déterminer la valeur du potentiel standard, le montage est constitué de deux demi-piles reliées par un pont salin (typiquement une solution concentrée de KCl gélifié dans de l'agar-agar). La demi-pile de gauche est l'Électrode Standard à Hydrogène (ESH), qui sert de référence universelle. Elle est maintenue dans des conditions rigoureuses : une électrode de platine plonge dans une solution acide où $a_{\text{H}^+} = 1$, tandis qu'un barbotage continu d'hydrogène ultra-pur à la pression de 1 bar ($P_{\text{H}_2} = 1$) assure l'équilibre à l'interface. La demi-pile de droite est l'électrode de travail, ici une électrode d'argent métallique ($\text{Ag}_{(\text{s})}$) plongeant dans une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) dont l'activité en ions Ag^+ est exactement 1 ($a_{\text{Ag}^+} = 1$). Un voltmètre à très haute impédance mesure la force électromotrice (FEM) de la pile en circuit ouvert, évitant tout courant qui perturberait l'équilibre. Par convention de schéma (souvent adoptée en électrochimie), l'électrode standard à hydrogène (ESH), prise comme référence, est représentée à gauche. Dans ce montage de mesure, la tension lue au voltmètre s'écrit alors :

$$E_{\text{mes}} = E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}}.$$

Cette écriture **droite–gauche** dépend donc de la convention de dessin (placement de l'ESH) et ne définit pas à elle seule la nature des électrodes.

La relation physique générale à retenir est :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}},$$

avec **Oxydation à l'anode** et **Réduction à la cathode**. Ainsi, dans l'exemple où l'électrode d'argent possède un potentiel standard $E^\circ > 0$, l'ESH joue le rôle d'anode (oxydation) face à ce couple ; ce rôle s'inverserait face à un couple de potentiel standard négatif.

Démonstration thermodynamique et calcul : La tension mesurée E_{mes} correspond à la différence de potentiel entre la cathode et l'anode. En appliquant la loi de Nernst à chaque demi-pile sous leurs conditions respectives, on obtient :

$$E_{\text{mes}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - E_{\text{ESH}}$$

$$= \left[E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag(s)}}} \right) \right] - \left[\underbrace{E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ}_0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{(a_{\text{H}^+})^2}{\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ}} \right) \right]$$

Sous les conditions standard imposées ($T = 298,15 \text{ K}$, $a_{\text{Ag}^+} = 1$, $a_{\text{Ag(s)}} = 1$, $a_{\text{H}^+} = 1$, $P_{\text{H}_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$), tous les termes logarithmiques deviennent nuls ($\ln(1) = 0$). L'équation se réduit alors à :

$$E_{\text{mes}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - 0$$

Ainsi, la force électromotrice mesurée en circuit ouvert donne directement accès au potentiel standard du couple étudié :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = E_{\text{mes}} = +0,799 \text{ V}$$

Signification et échelle des potentiels standard Le signe et la valeur de E° sont des grandeurs thermodynamiques intrinsèques qui quantifient la tendance relative d'un couple oxydant/réducteur à capter des électrons par rapport au couple de référence H^+/H_2 . Cette échelle permet une classification prévisionnelle des propriétés redox :

- $E^\circ > 0$: Le couple est **plus oxydant** que H^+/H_2 . L'espèce oxydée (ex : Ag^+) a une plus forte affinité pour les électrons que H^+ . Son réducteur (ex : Ag(s)) est donc un réducteur **plus faible** que H_2 et ne réagit pas avec les acides non oxydants pour dégager du dihydrogène. C'est le cas des métaux dits **nobles**.
- $E^\circ < 0$: Le couple est **plus réducteur** que H^+/H_2 . Le réducteur (ex : Zn(s)) cède ses électrons plus facilement que H_2 et peut donc réduire H^+ en H_2 . Ces métaux sont attaqués par les acides avec dégagement gazeux.

Le classement de tous les couples par E° décroissant constitue l'**échelle des potentiels standard**, une véritable échelle de pouvoir oxydant. Elle permet d'appliquer la **règle du gamma** (ou règle des diagonales) pour prédire le sens spontané des réactions d'oxydoréduction : l'oxydant du couple ayant le E° le plus élevé réagit avec le réducteur du couple ayant le E° le plus faible.

Limites et précautions d'usage

- a) **Relativité** : Un $E^\circ = +0,80 \text{ V}$ pour Ag^+/Ag ne signifie pas que le potentiel absolu de l'argent est de $0,80 \text{ V}$, mais qu'il est de $0,80 \text{ V}$ **par rapport à l'ESH**.
- b) **Conditions standard** : E° est défini pour des activités unité, ce qui diffère des concentrations 1 M pour les solutions non-idéales.
- c) **Dépendance en pH** : Pour les couples impliquant H^+ ou OH^- , E° dépend du pH. On définit alors souvent un potentiel standard formel à pH donné.
- d) **Références secondaires** : En pratique, l'ESH est encombrante et peu pratique. On utilise des électrodes de référence plus stables comme l'électrode au calomel saturée (ECS, $E \approx +0,24 \text{ V /ESH}$) ou l'électrode Ag/AgCl , dont le potentiel par rapport à l'ESH est parfaitement connu.

Résumé : Le potentiel d'électrode est une grandeur **relative** car :

- a) On ne peut mesurer expérimentalement qu'une **différence de potentiel** entre deux électrodes.
- b) La communauté a conventionnellement attribué la valeur **zéro** au potentiel de l'Électrode Standard à Hydrogène (ESH).
- c) Le **potentiel standard** E° d'un couple est donc la FEM de la pile formée par ce couple (dans ses conditions standard) et une ESH.
- d) Cette convention permet d'établir une **échelle cohérente et universelle** des pouvoirs oxydants, indispensable pour prédire le sens et l'équilibre des réactions d'oxydoréduction.

Cette relativité n'est pas une faiblesse mais une force : elle transforme une impossibilité de mesure absolue en un système de référence pratique et universellement accepté.

8.2.7.4. Prédiction du sens des réactions :

La règle du gamma (ou règle des diagonales) est un outil graphique simple permettant de prévoir le sens spontané d'une réaction d'oxydoréduction à partir des potentiels standard des couples impliqués.

Le principe de la règle du gamma est simple, Sur un axe vertical des potentiels croissants (du bas vers le haut), on place les deux couples redox concernés. On relie ensuite par une diagonale l'oxydant le plus fort (potentiel le plus élevé) au réducteur le plus fort (potentiel le plus bas). Cette diagonale forme un " γ " avec l'axe des potentiels et indique le sens spontané de la réaction : l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort.

Tableau 8.5 Échelle des potentiels standards E° à 25 °C (par rapport à l'ESH). Données issues de. ^{(62),(63)}

N°	Élément	Couple redox	Demi-équation de réduction	E° (V)
Oxydants extrêmement Forts ($E^\circ > +1,8$ V)				
1	F	F_2/F^-	$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2,866
2	O	O_3/O_2	$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	+2,075
3	S	$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2,010
4	Ag	Ag^{2+}/Ag^+	$Ag^{2+} + e^- \rightleftharpoons Ag^+$	+1,980
5	Co	Co^{3+}/Co^{2+}	$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,920
6	Pb	Pb^{4+}/Pb^{2+}	$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
Oxydants Forts ($+1,2 < E^\circ < +1,8$ V)				
7	Mn	MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,507
8	Au	Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au(s)$	+1,498
9	Ce	Ce^{4+}/Ce^{3+}	$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1,440
10	Cl	Cl_2/Cl^-	$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,358
11	Cr	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,332
12	Mn	MnO_2/Mn^{2+}	$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,224
13	O	O_2/H_2O	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,229
Oxydants modérés ($+0,8 < E^\circ < +1,2$ V)				
14	Br	Br_2/Br^-	$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,087
15	N	NO_3^-/NO	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O$	+0,957
16	Hg	Hg_2^{2+}/Hg	$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	+0,796
17	Ag	Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0,799
18	Fe	Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771
19	O	O_2/H_2O_2	$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,695
Oxydants faibles ($0 < E^\circ < +0,8$ V)				
20	I	I_2/I^-	$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,536
21	Cu	Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,342
22	Ag	$AgCl/Ag$	$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+0,222
23	S	SO_4^{2-}/SO_2	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SO_2(aq) + 2H_2O$	+0,158
24	Cu	Cu^{2+}/Cu^+	$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0,153
25	Sn	Sn^{4+}/Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,151
26	S	S/H_2S	$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	+0,142
27	H	H^+/H_2	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0
Réducteurs faibles ($0 < E^\circ < -0,8$ V)				
28	Pb	Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	-0,126
29	Sn	Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	-0,138
30	Ni	Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	-0,257
31	Co	Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	-0,277
32	Cd	Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	-0,403
33	Fe	Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0,440
34	Cr	Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	-0,740
35	Zn	Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0,762
Réducteurs Forts ($-0,8 < E^\circ < -2,5$ V)				
36	Mn	Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	-1,185
37	V	V^{2+}/V	$V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V(s)$	-1,175
38	Ti	Ti^{2+}/Ti	$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti(s)$	-1,630
39	Al	Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-1,662
40	Be	Be^{2+}/Be	$Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be(s)$	-1,847
41	U	U^{3+}/U	$U^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons U(s)$	-1,789
42	Mg	Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	-2,372
Réducteur extrêmement Forts ($E^\circ < -2,5$ V)				
43	Na	Na^+/Na	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	-2,714
44	Ca	Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	-2,868
45	Sr	Sr^{2+}/Sr	$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr(s)$	-2,899
46	Ba	Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	-2,912
47	K	K^+/K	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	-2,936
48	Li	Li^+/Li	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	-3,040

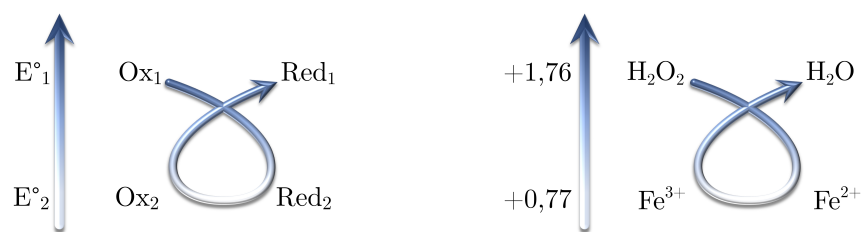


Figure 8.7 Prédiction du sens des réactions avec la règle de gamma

Exemple pratique : Peut-on oxyder Fe^{2+} en Fe^{3+} avec du H_2O_2 ?

- Couple 1 : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E^\circ = +0,77 \text{ V}$
- Couple 2 : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = +1,76 \text{ V}$

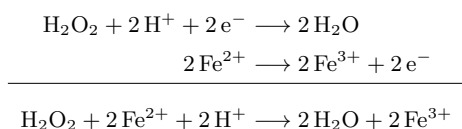
Analyse comparative des potentiels : En comparant les valeurs des potentiels standard, on constate que :

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,76 \text{ V} > E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

Cette différence de potentiel nous permet d'identifier :

- **L'oxydant le plus fort :** H_2O_2 car son potentiel est le plus élevé, donc il a la plus grande tendance à capter des électrons.
- **Le réducteur le plus fort :** Fe^{2+} car le potentiel de son couple est le plus faible, donc il a la plus grande tendance à céder des électrons.

Réaction spontanée : Puisque H_2O_2 est l'oxydant le plus fort et Fe^{2+} le réducteur le plus fort, leur réaction est thermodynamiquement favorisée. Le peroxyde d'hydrogène peut donc oxyder les ions fer(II) en ions fer(III) selon la réaction :



Vérification thermodynamique : La force motrice de cette réaction peut être quantifiée par le calcul de la force électromotrice standard de la pile correspondante :

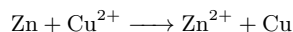
$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{oxydant}) - E^\circ(\text{réducteur}) = 1,76 - 0,77 = 0,99 \text{ V} > 0$$

Une valeur positive de ΔE° confirme que la réaction est bien spontanée dans le sens écrit.

Exemple 2 : Réduction Cu^{2+} par Zn (électrochimie de base). Couples :

- Cu^{2+}/Cu : $+0,34 \text{ V}$
- Zn^{2+}/Zn : $-0,76 \text{ V}$

$\Delta E^\circ = 0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ V}$. Diagonale : Cu^{2+} oxydant fort oxydant Zn (réducteur fort). Réaction :



Conventions :

- **Potentiels tabulés :** les E° sont des **potentiels standards de réduction**.
- **Nernst (à 25°C) :** pour une demi-équation écrite en réduction $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$,

$$E = E^\circ - \frac{0,05916}{n} \log Q, \quad Q = \frac{a(\text{produits})}{a(\text{réactifs})}.$$

- **Activités :** en solution diluée,

$$a_i \approx \frac{[i]}{c^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol/L}.$$

Donc si $[i]$ est exprimée en mol/L, on peut écrire numériquement $a_i \simeq [i]$.

- **Phases condensées pures :** solides purs et eau liquide ont $a = 1$ et n'apparaissent pas dans Q .

Exercices corrigés :

Exercice

Électrode Ag^+/Ag (Nernst + interprétation)

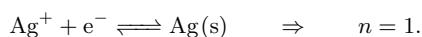
Énoncé On plonge une électrode d'argent Ag(s) dans une solution de nitrate d'argent AgNO_3 . On suppose une solution diluée : $a_{\text{Ag}^+} \approx [\text{Ag}^+]/c^\circ$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et $a_{\text{Ag(s)}} = 1$.

- Calculer E pour $[\text{Ag}^+] = 10^{-2} \text{ mol/L}$.
- Calculer E pour $[\text{Ag}^+] = 10^{-6} \text{ mol/L}$.
- Interpréter : que se passe-t-il si on **dilue** la solution en Ag^+ ?

Donnée : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,799 \text{ V}$.

Solution

Demi-équation (réduction) :



Quotient réactionnel (produits / réactifs) :

$$Q = \frac{a_{\text{Ag(s)}}}{a_{\text{Ag}^+}} = \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}}.$$

Nernst à 25°C :

$$E = E^\circ - 0,059 \log\left(\frac{1}{a_{\text{Ag}^+}}\right) = E^\circ + 0,059 \log(a_{\text{Ag}^+}).$$

En solution diluée, $a_{\text{Ag}^+} \approx [\text{Ag}^+]/c^\circ$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (avec c° est la concentration standard de référence utilisée pour définir une activité sans dimension), donc :

$$E \simeq 0,799 + 0,059 \log [\text{Ag}^+].$$

$$\text{a) } [\text{Ag}^+] = 10^{-2} \rightarrow \log(10^{-2}) = -2$$

$$E = 0,799 + 0,059(-2) = 0,6807 \text{ V}.$$

$$\text{b) } [\text{Ag}^+] = 10^{-6} \rightarrow \log(10^{-6}) = -6$$

$$E = 0,799 + 0,059(-6) = 0,4440 \text{ V}.$$

- c) **Interprétation** : en diluant, $[\text{Ag}^+]$ diminue $\Rightarrow a_{\text{Ag}^+}$ diminue $\Rightarrow Q = 1/a_{\text{Ag}^+}$ augmente $\Rightarrow E$ diminue (Nernst). L'électrode devient **moins oxydante** (potentiel de réduction plus faible).

Exercice

Règle du gamma (spontanéité) : Fe^{2+} et H_2O_2

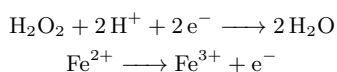
Énoncé Peut-on oxyder Fe^{2+} en Fe^{3+} avec H_2O_2 en milieu acide ?

- Couple A : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E^\circ = +0,77 \text{ V}$
- Couple B : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = +1,76 \text{ V}$
- a) Utiliser **uniquement** la règle du gamma pour prévoir le sens spontané.
- b) Écrire les deux demi-équations dans le sens spontané.
- c) Écrire l'équation-bilan.
- d) Calculer ΔE° et conclure.

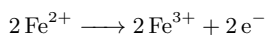
Solution

- a) **Gamma** : comme $E^\circ_{(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} > E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}$, l'oxydant le plus fort est H_2O_2 (il se **réduit**) et le réducteur le plus fort est Fe^{2+} (il s'**oxyde**).

- b) Demi-équations (milieu acide) :



Multiplication de la seconde par 2 :



- c) Équation-bilan :



d) Validation par ΔE° :

$$\Delta E^\circ = E_{\text{cathode}}^\circ - E_{\text{anode}}^\circ = 1,76 - 0,77 = +0,99 \text{ V} > 0,$$

donc la réaction est spontanée dans le sens écrit.

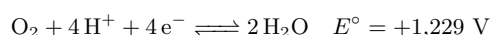
Exercice

pH d'égalité : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

Énoncé À 25 °C, on suppose $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$ et $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 1$.
Déterminer le pH pour lequel :

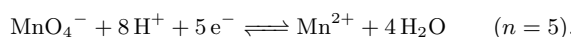
$$E_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} = E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}.$$

Données :



Solution

1) **Couple permanganate.** Demi-équation de réduction :



Quotient réactionnel :

$$Q_{\text{Mn}} = \frac{a_{\text{Mn}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}^4}{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8} \approx \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}.$$

Donc :

$$E_{\text{Mn}} = 1,51 - \frac{0,059}{5} \log \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \right).$$

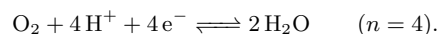
Avec $[\text{Mn}^{2+}] = [\text{MnO}_4^-] = 1$:

$$E_{\text{Mn}} = 1,51 - \frac{0,059}{5} \log \left(\frac{1}{[\text{H}^+]^8} \right).$$

Or $\log \left(\frac{1}{[\text{H}^+]^8} \right) = 8 \text{ pH}$, donc :

$$E_{\text{Mn}} = 1,51 - \frac{0,059}{5} \cdot 8 \text{ pH} = 1,51 - 0,094656 \text{ pH}.$$

2) **Couple dioxygène.**



$$Q_{\text{O}_2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4} \approx \frac{1}{(P_{\text{O}_2}/P^\circ)[\text{H}^+]^4}.$$

Avec $P_{\text{O}_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$:

$$E_{\text{O}_2} = 1,229 - \frac{0,059}{4} \log \left(\frac{1}{[\text{H}^+]^4} \right) = 1,229 - 0,059 \text{ pH}.$$

3) **Égalité des potentiels.**

$$\begin{aligned} 1,51 - 0,094656 \text{ pH} &= 1,229 - 0,059 \text{ pH} \\ 0,281 &= 0,035496 \text{ pH} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} \approx 7,92. \end{aligned}$$

Lecture gamma (commentaire) Quand le pH augmente, $[\text{H}^+]$ diminue, donc Q augmente et les potentiels de réduction diminuent (Nernst). Le permanganate décroît plus vite, il perd plus rapidement son caractère oxydant en milieu moins acide.

Exercice

Pile Daniell : $\Delta_r G^\circ + K^\circ$

Énoncé Soit la pile (à 25 °C) :



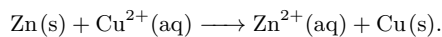
Données :

$$E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^\circ = +0,340 \text{ V}, \quad E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^\circ = -0,763 \text{ V}.$$

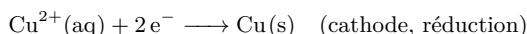
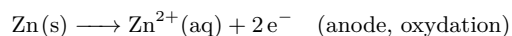
- Utiliser la **règle du gamma** pour prédire le sens spontané.
- Identifier anode/cathode et écrire les demi-équations.
- Calculer E_{pile}° .
- Déduire $\Delta_r G^{\circ}$ puis la constante d'équilibre K° .

Solution

- a) **Gamma** : $0,340 > -0,763$. L'oxydant le plus fort est Cu^{2+} et le réducteur le plus fort est Zn(s) . Réaction spontanée :



- b) Demi-équations :



- c) Potentiel standard de pile :

$$E_{\text{pile}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} = 0,340 - (-0,763) = 1,103 \text{ V}.$$

- d) Thermodynamique :

$$\Delta_r G^{\circ} = -nFE_{\text{pile}}^{\circ}, \quad n = 2.$$

$$\Delta_r G^{\circ} \approx -2 \times 96485 \times 1,103 \approx -2,13 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Relation avec l'équilibre :

$$\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K^{\circ} \Rightarrow \ln K^{\circ} = \frac{nFE_{\text{pile}}^{\circ}}{RT}$$

Numériquement à $T = 298,15 \text{ K}$:

$$\ln K^{\circ} \approx \frac{2 \times 96485 \times 1,103}{8,314 \times 298,15} \approx 85,9, \quad K^{\circ} \approx 10^{37,3}.$$

Conclusion : K° est énorme, la réaction est pratiquement totale vers la droite.

Exercice

Méthode gamma et équation de Nernst

Énoncé À 25°C , on mélange :

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{I}_2]_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{I}^{-}]_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Données :

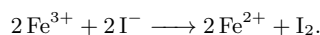
$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^{\circ} = +0,77 \text{ V}, \quad E_{(\text{I}_2/\text{I}^{-})}^{\circ} = +0,54 \text{ V}.$$

- Prédire le sens spontané par la règle du gamma.
- Calculer les potentiels initiaux E_{Fe} et E_{I} (Nernst).
- Conclure : la réaction démarre-t-elle spontanément ?

Solution

Méthode gamma puis Nernst homogène

- a) **Gamma (standard)** : $0,77 > 0,54$. L'oxydant le plus fort est Fe^{3+} et le réducteur le plus fort est I^{-} . Réaction attendue :



- b) **Nernst.**

(a) **Couple fer** : $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ($n = 1$).

$$Q_{\text{Fe}} = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \approx \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}.$$

$$E_{\text{Fe}} = 0,77 - 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}.$$

Ici le rapport vaut 1, donc $E_{\text{Fe}} = 0,77 \text{ V}$.

(b) **Couple iode** : $\text{I}_2 + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{I}^{-}$ ($n = 2$).

$$Q_{\text{I}} = \frac{a_{\text{I}^{-}}^2}{a_{\text{I}_2}} \approx \frac{[\text{I}^{-}]^2}{[\text{I}_2]}.$$

$$E_I = 0,54 - \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[I^-]^2}{[I_2]} \right).$$

Numériquement :

$$\frac{[I^-]^2}{[I_2]} = \frac{(10^{-1})^2}{10^{-3}} = \frac{10^{-2}}{10^{-3}} = 10^1 \Rightarrow \log(10^1) = 1,$$

donc :

$$E_I = 0,54 - \frac{0,059}{2} \times 1 = 0,54 - 0,02958 = 0,510 \text{ V}.$$

- c) **Conclusion (démarrage spontané).** Comme $E_{Fe} > E_I$ ($0,77 > 0,510$), l'oxydant effectif Fe^{3+} est plus oxydant que I_2 dans ces conditions : la réaction démarre spontanément dans le sens prévu.

Message final (à retenir) La règle du gamma est la **boussole** : elle donne le sens spontané à partir des E° . L'équation de Nernst est la **loupe** : elle quantifie l'effet des concentrations, du pH et des pressions.

Exercice

Étude d'une pile $Zn/Cr_2O_7^{2-}$

Une pile est formée par deux compartiments :

Compartiment 1 : Une plaque de zinc immergée dans une solution (50 mL) de $ZnSO_4$ (0,01 M).

Compartiment 2 : Un fil de platine immergé dans une solution (50 mL) contenant du dichromate de potassium (0,02 M) et du chlorure de chrome $CrCl_3$ (0,01 M) en milieu acide. Un pont salin contenant du sulfate de potassium relie les deux compartiments.

- Écrire les demi-équations des réactions et l'équation bilan.
- Dessiner un schéma du montage de la pile et indiquer la polarité, le sens de circulation des électrons, du courant et des ions. Quel est le rôle du pont salin ?
- Calculer la force électromotrice initiale, sachant que le pH du compartiment 2 est maintenu à $pH = 1$.
- Calculer la concentration des espèces à l'équilibre. Peut-on considérer la réaction comme totale ?
- Le compartiment 1 est tamponné à $pH = 8$, le voltmètre indique une force électromotrice égale à 2,12 V. Calculer le produit de solubilité de $Zn(OH)_2$.

Données : $E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33 \text{ V}$, $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$.

Solution

Données de l'énoncé

Compartiment 1 :

- Électrode : plaque de zinc
- Solution : 50 mL de $ZnSO_4$ 0,01 M
- $[Zn^{2+}]_0 = 0,01 \text{ M}$

Compartiment 2 :

- Électrode : fil de platine (inerte)
- Solution : 50 mL avec $K_2Cr_2O_7$ 0,02 M et $CrCl_3$ 0,01 M
- $[Cr_2O_7^{2-}]_0 = 0,02 \text{ M}$, $[Cr^{3+}]_0 = 0,01 \text{ M}$
- Milieu acide (pH imposé)

Pont salin : Sulfate de potassium (K_2SO_4) reliant les deux compartiments.

Potentels standards : $E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ et $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$

- a) **Demi-équations et réaction globale :**

Méthodologie : Détermination du sens spontané Règle du gamma : L'oxydant le plus fort (potentiel standard le plus élevé) réagit avec le réducteur le plus fort (potentiel standard le plus bas).

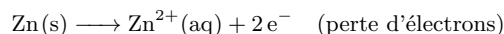
Ici :

- Oxydant le plus fort : $Cr_2O_7^{2-}$ ($E^\circ = 1,33 \text{ V}$)
- Réducteur le plus fort : Zn ($E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V} \Rightarrow Zn$, le métal est le réducteur)

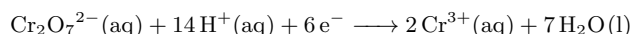
Donc : La réaction spontanée est l'oxydation du zinc et la réduction du dichromate.

Demi-équations équilibrées

À l'anode (compartiment 1) - Oxydation :



À la cathode (compartiment 2) - Réduction : Le dichromate se réduit en milieu acide. Il faut équilibrer les atomes d'oxygène avec H_2O et les charges avec e^- .



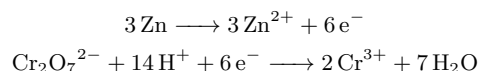
Astuce : Équilibrer une demi-équation en milieu acide

- Équilibrer les atomes autres que O et H
- Équilibrer O avec H_2O

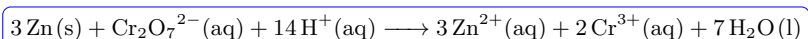
- c) Équilibrer H avec H^+
d) Équilibrer les charges avec e^-

Équation bilan

Pour additionner les demi-équations, le nombre d'électrons échangés doit être identique. Le PPCM (2,6) est 6.



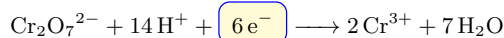
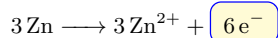
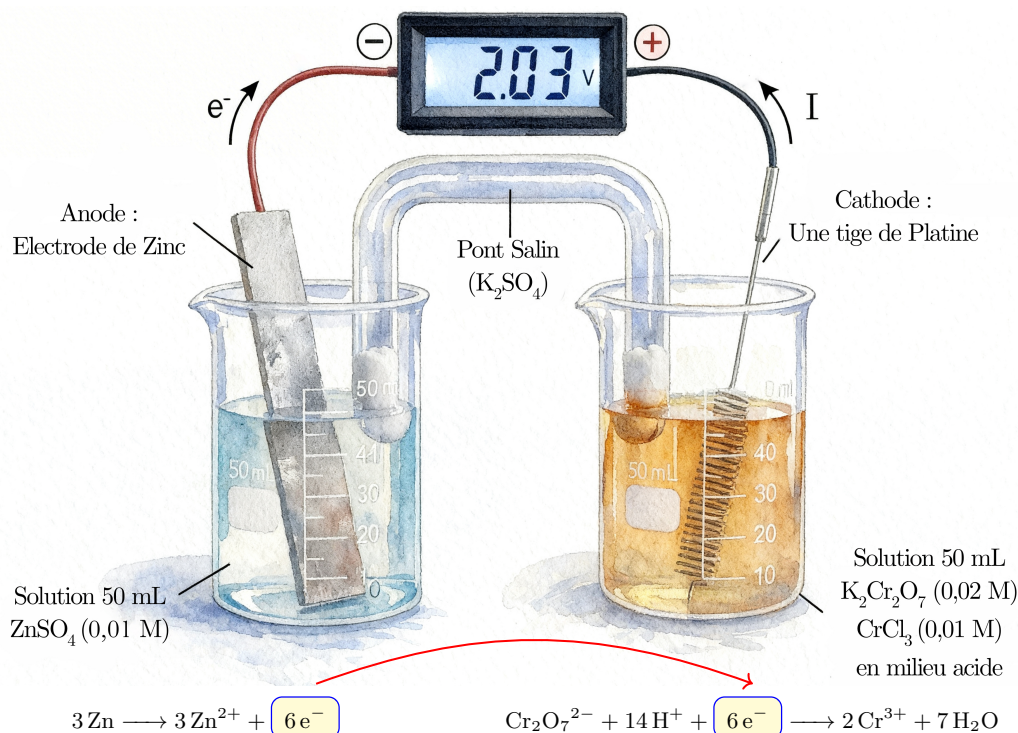
Addition membre à membre (les électrons s'annulent) :



Rôle du pont salin

- Assurer la continuité électrique en fermant le circuit (circulation des ions)
- Maintenir l'électroneutralité dans chaque compartiment :
 - À l'anode : production de $\text{Zn}^{2+} \Rightarrow$ arrivée d'anions SO_4^{2-}
 - À la cathode : consommation de $\text{H}^+ \Rightarrow$ arrivée de cations K^+
- Éviter le mélange des solutions des deux compartiments

b) Dessiner un schéma du montage de la pile avec la polarité, le sens d'électrons.



D'après les deux demi-équations on peut distinguer le sens du déplacement des électrons. Les électrons sont produits à l'anode (par oxydation du Zinc) et consommés à la cathode (par réduction de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) et à travers le fil conducteur, ils se déplacent de :

Anode (compartiment gauche, électrode de Zn) $\longrightarrow$ Cathode (compartiment droit, électrode de Pt)

c) **Force électromotrice initiale (pH = 1)**

Potentiel de l'anode (compartiment 1) : La loi de Nernst pour le couple Zn^{2+}/Zn s'écrit :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log[\text{Zn}^{2+}]$$

Avec $n = 2$ et $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ M}$:

$$E_{\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,06}{2} \log(10^{-2})$$

$$= -0,76 - 0,06 = -0,82 \text{ V}$$

Potentiel de la cathode (compartiment 2) : Pour le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, la loi de Nernst est :

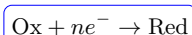
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

Avec $\text{pH} = 1 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ M}$, et $n = 6$:

$$\begin{aligned} E_{\text{Cr}} &= 1,33 + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{0,02 \times (10)^{-14}}{(0,01)^2} \right) \\ &= 1,33 + 0,01 \log(2 \times 10^{-12}) = \boxed{1,213 \text{ V}} \end{aligned}$$

Attention

Attention à la formule de Nernst : Pour une demi-équation de réduction :



La formule de Nernst s'écrit :

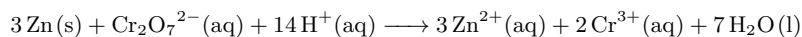
$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Oxydant}]}{[\text{Réducteur}]}$$

Ne pas inverser numérateur et dénominateur : l'oxydant (forme oxydée) est toujours au numérateur, le réducteur (forme réduite) au dénominateur. Cela ne dépend pas du sens de la réaction dans laquelle intervient le couple.

Force électromotrice initiale :

$$\begin{aligned} E_{\text{pile}} &= E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{\text{Cr}} - E_{\text{Zn}} \\ E_{\text{pile}} &= 1,213 - (-0,82) = \boxed{2,033 \text{ V}} \end{aligned}$$

Deuxième méthode : utilisation du quotient réactionnel Q : Une autre façon de déterminer la force électromotrice de la pile consiste à utiliser directement la réaction globale et le quotient réactionnel Q . Cette méthode est souvent plus rapide et met en évidence le rôle de la composition initiale du système. Pour la réaction globale :



le quotient réactionnel Q est défini par :

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]^3 \cdot [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}$$

en excluant les phases condensées pures (solides et liquides). La force électromotrice de la pile s'exprime alors par la relation :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{pile}}^\circ - \frac{0,06}{n} \log Q$$

où :

- $E_{\text{pile}}^\circ = E_{\text{Cr}}^\circ - E_{\text{Zn}}^\circ = 1,33 - (-0,76) = 2,09 \text{ V}$ est la FEM standard de la pile,
- $n = 6$ est le nombre d'électrons échangés dans la réaction globale,
- Q est le quotient réactionnel calculé à partir des concentrations initiales.

Le quotient réactionnel initial Q s'écrit :

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]^3 \cdot [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}} = \frac{(0,01)^3 \cdot (0,01)^2}{0,02 \cdot (0,1)^{14}}$$

La force électromotrice est donnée par :

$$E_{\text{pile}} = 2,09 - \frac{0,06}{6} \times \log \frac{(0,01)^3 \cdot (0,01)^2}{0,02 \cdot (0,1)^{14}} = 2,09 - 0,01 \times 5,70 = \boxed{2,033 \text{ V}}$$

Les deux méthodes donnent le même résultat :

$$\boxed{E_{\text{pile}} = 2,033 \text{ V}}$$

Ceci confirme la cohérence des deux approches et valide l'utilisation de la formule globale à partir de la réaction.

d) **Concentrations des espèces à l'équilibre :**

Calcul de la constante d'équilibre

À l'équilibre, $E_{\text{pile}} = 0$, donc $E_{\text{Cr}} = E_{\text{Zn}}$. La constante d'équilibre K se calcule à partir des potentiels standards :

$$\log K = \frac{n\Delta E^\circ}{0,06} = \frac{6 \times (1,33 - (-0,76))}{0,06}$$

$$K = \frac{6 \times 2,09}{0,06} = \frac{12,54}{0,06} = 209$$

$$K = 10^{209} \quad (\text{valeur extrêmement grande})$$

Donc : La réaction est **totale**ment déplacée vers la droite.

Détermination du réactif limitant : Travaillons avec les quantités de matière dans 0,05 L :

- $n_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 0,01 \times 0,05 = 5 \times 10^{-4}$ mol
- $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^0 = 0,02 \times 0,05 = 10^{-3}$ mol
- $n_{\text{Cr}^{3+}}^0 = 0,01 \times 0,05 = 5 \times 10^{-4}$ mol
- $n_{\text{H}^+}^0 = 0,1 \times 0,05 = 5 \times 10^{-3}$ mol (à pH = 1)

Tableau d'avancement

	3 Zn	+	Cr ₂ O ₇ ²⁻	+	14 H ⁺	→	3 Zn ²⁺	+	2 Cr ³⁺	+	7 H ₂ O
$t_0(\text{mol})$	excès		$1 \cdot 10^{-3}$		$5 \cdot 10^{-3}$		$5 \cdot 10^{-4}$		$5 \cdot 10^{-4}$		solvant

Détermination de x_{max} :

Le réactif limitant est celui qui disparaît en premier. Testons les deux réactifs en solution :

- Si Cr₂O₇²⁻ était limitant ($x = 1,0 \times 10^{-3}$ mol) : il faudrait $14 \times 1,0 \times 10^{-3} = 1,4 \times 10^{-2}$ mol de H⁺.
Or $n_{\text{H}^+}^0 = 5,0 \times 10^{-3}$ mol < $1,4 \times 10^{-2}$ mol → impossible.
- Si H⁺ est limitant :

$$x_{\text{max}} = \frac{n_{\text{H}^+}^0}{14} = \frac{5,0 \times 10^{-3}}{14} \approx 3,57 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Par rapport le Cr₂O₇²⁻ : $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^0 = 1,0 \times 10^{-3}$ mol > x_{max} → c'est Cohérent.

État final (mol) avec $x_{\text{max}} = 3,57 \times 10^{-4}$ mol :

	3 Zn	+	Cr ₂ O ₇ ²⁻	+	14 H ⁺	→	3 Zn ²⁺	+	2 Cr ³⁺	+	7 H ₂ O
$t_{\text{eq}}(\text{mol})$	excès		$6,43 \cdot 10^{-4}$		$2 \cdot 10^{-6}$		$1,57 \cdot 10^{-3}$		$1,21 \cdot 10^{-3}$		solvant

Concentrations à l'équilibre ($V = 0,050$ L) :

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{1,57 \times 10^{-3}}{0,050} = 0,0314 \text{ M}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{eq}} = \frac{6,43 \times 10^{-4}}{0,050} = 0,0129 \text{ M}$$

$$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{eq}} = \frac{1,214 \times 10^{-3}}{0,050} = 0,0243 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{eq}} \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad (\text{pH final} \approx 4,4 \text{ à l'équilibre réel})$$

Remarque : Si on utilisait la valeur exacte $x_{\text{max}} = \frac{5}{14} \times 10^{-3}$, on trouverait $n_{\text{H}^+}^{\text{eq}} = 0$ (théorique), mais dans la réalité, l'équilibre laisse toujours une infime quantité de H⁺, d'où un pH faiblement acide.

Peut-on considérer la réaction comme totale ? La réponse est **oui**, pour plusieurs raisons :

- Le réactif limitant H⁺ est quasi totalement consommé :

$$n_{\text{H}^+}^{\text{eq}} \approx 2 \times 10^{-6} \text{ mol} \quad \text{soit} \quad [\text{H}^+]_{\text{eq}} \approx 4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Cette quantité est négligeable devant les concentrations des autres espèces.

- La constante d'équilibre est extrêmement grande ($K = 10^{209} \gg 1$), ce qui signifie que la réaction est thermodynamiquement très favorable et totalement déplacée vers les produits.

- Les réactions d'oxydoréduction entre un métal (ici le Zinc) et un oxydant fort comme l'ion dichromate en milieu acide sont généralement quantitatives (c'est-à-dire que la transformation est complète et le réactif limitant est entièrement consommé.)

On peut donc considérer la réaction comme **quasi-totale**.

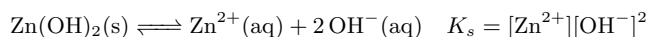
e) **Produit de solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (pH = 8)**

Nouvelle condition expérimentale

Le compartiment 1 est maintenant tamponné à pH = 8, donc :

$$[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ M} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-8}} = 10^{-6} \text{ M}$$

À ce pH, Zn^{2+} précipite sous forme $\text{Zn}(\text{OH})_2$ selon l'équilibre :



Expression du potentiel de l'anode

La concentration en Zn^{2+} est maintenant contrôlée par le K_s :

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2}$$

Le potentiel de l'électrode de zinc devient :

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}} &= E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[\text{Zn}^{2+}] \\ &= -0,76 + 0,03 \log \left(\frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} \right) \\ &= -0,76 + 0,03 (\log K_s - 2 \log[\text{OH}^-]) \end{aligned}$$

Avec $\log[\text{OH}^-] = \log(10^{-6}) = -6$:

$$E_{\text{Zn}} = -0,76 + 0,03(\log K_s + 12)$$

Utilisation de la FEM mesurée

Le voltmètre indique $E_{\text{pile}} = 2,12 \text{ V}$. Les conditions du compartiment 2 n'ont pas changé (pH = 1), donc $E_{\text{Cr}} = 1,213 \text{ V}$.

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{Cr}} - E_{\text{Zn}} \Rightarrow E_{\text{Zn}} = 1,213 - 2,12 = \boxed{-0,907 \text{ V}}$$

Détermination de K_s

En égalant les deux expressions de E_{Zn} :

$$\begin{aligned} -0,907 &= -0,76 + 0,03(\log K_s + 12) \\ 0,03(\log K_s + 12) &= -0,907 + 0,76 = -0,147 \\ \log K_s + 12 &= \frac{-0,147}{0,03} = -4,9 \\ \log K_s &= -4,9 - 12 = -16,9 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow K_s = 10^{-16,9} \approx 1,26 \times 10^{-17}$$

$$\boxed{K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) \approx 1,26 \cdot 10^{-17}}$$

La valeur trouvée pour K_s est en bon accord avec les données tabulées (environ 3×10^{-17}). Cela valide la cohérence de la mesure et l'exploitation de la FEM pour déterminer un produit de solubilité.

Exercice

Dosage permanganate/acide oxalique

Un volume de 20 mL de solution de permanganate de potassium est dosé par acide oxalique. La réaction est réalisée en milieu acide et la solution se décolore lorsque 13,6 mL d'acide oxalique 0,1 N

- Écrivez les demi-réactions et les équations de réaction globale.
- Calculer la normalité et la molarité du permanganate de potassium.

Couples : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

Solution

Données

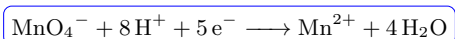
Grandeur	Valeur
Volume de KMnO_4	$V_1 = 20 \text{ mL}$
Volume d'acide oxalique à l'équivalence	$V_2 = 13,6 \text{ mL}$
Normalité de l'acide oxalique	$N_2 = 0,1 \text{ N}$

Couples redox : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

a)- Demi-réactions et équation globale

Demi-réaction de réduction ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$) Le manganèse passe de l'état d'oxydation **+VII** à **+II** : il gagne donc **5 électrons**.

- On équilibre l'oxygène avec H_2O : $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- On équilibre l'hydrogène avec H^+ : $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- On équilibre les charges avec les électrons :

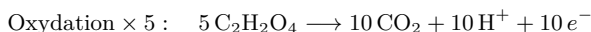
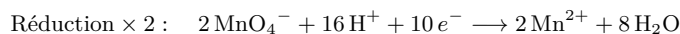


Demi-réaction d'oxydation ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}_2$) Chaque atome de carbone passe de l'état d'oxydation **+III** à **+IV** ; la molécule cède donc **2 électrons** au total.

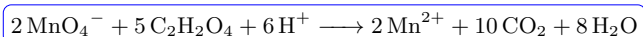
- On équilibre le carbone : $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{CO}_2$
- On équilibre l'hydrogène avec H^+ : $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+$
- On équilibre les charges avec les électrons :



Équation de la réaction globale On doit égaliser le nombre d'électrons échangés. Le PPCM de 5 et 2 est 10, d'où :



En additionnant membre à membre et en simplifiant ($16 \text{H}^+ - 10 \text{H}^+ = 6 \text{H}^+$ et les 10e^- s'annulent) :



b)- Calcul de la normalité et de la molarité du permanganate de potassium

Normalité de KMnO_4

À l'équivalence, la loi fondamentale des dosages en normalité s'écrit :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

D'où :

$$N_1 = \frac{N_2 \times V_2}{V_1} = \frac{0,1 \times 13,6}{20}$$

$$N_1 = 0,068 \text{ N} = 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ N}$$

Molarité de KMnO_4

La relation entre normalité et molarité fait intervenir le nombre n_e d'électrons échangés par entité :

$$N = n_e \times C$$

Pour MnO_4^- , on a $n_e = 5$ (5 électrons gagnés lors de la réduction), donc :

$$C_1 = \frac{N_1}{n_e} = \frac{0,068}{5}$$

$$C_1 = 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Vérification par la stœchiométrie

a) Quantité de matière d'acide oxalique :

$$n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = \frac{N_2}{2} \times V_2 = 0,05 \times 13,6 \times 10^{-3} = 6,80 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

(on divise N_2 par 2 car l'acide oxalique échange 2 électrons)

b) D'après les coefficients stœchiométriques de l'équation globale :

$$\frac{n(\text{KMnO}_4)}{2} = \frac{n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)}{5} \implies n(\text{KMnO}_4) = \frac{2}{5} \times 6,80 \cdot 10^{-4} = 2,72 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

c) Concentration molaire :

$$C_1 = \frac{n(\text{KMnO}_4)}{V_1} = \frac{2,72 \times 10^{-4}}{20 \times 10^{-3}} = 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Exercice

Une solution d'un volume de 200 mL contient 0,01 mol de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 0,025 mol de chlorure d'aluminium AlCl_3 et 81 mg de FeCl_3 .

a) Quelle est la concentration maximale d'argent qui peut être dissoute sans précipitation ?

b) Classez par ordre croissant le pH de précipitation des cations métalliques.

$\text{p}K_s$: $\text{Al}(\text{OH})_3=33,52$; $\text{Cu}(\text{OH})_2=19,32$; $\text{Fe}(\text{OH})_3=38,70$; $\text{AgCl}=9,73$. $M(\text{FeCl}_3)=162 \text{ g/mol}$.

Solution

Données

- Volume de la solution : $V = 200 \text{ mL} = 0,200 \text{ L}$
- Nitrate de cuivre : $n_{\text{Cu}} = 0,010 \text{ mol}$ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- Chlorure d'aluminium : $n_{\text{Al}} = 0,025 \text{ mol}$ de AlCl_3
- Chlorure de fer(III) : $m = 81 \text{ mg} = 0,081 \text{ g}$ de FeCl_3 , $M = 162 \text{ g/mol}$
- Constantes produit de solubilité :

$$\text{p}K_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = 33,52$$

$$\text{p}K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 19,32$$

$$\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38,70$$

$$\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,73$$

a). Concentration maximale d'argent sans précipitation

On cherche la concentration maximale de Ag^+ que l'on peut ajouter sans que AgCl ne précipite. Cela nécessite de connaître la concentration en ions chlorure dans la solution initiale.

Concentration en ions chlorure

- AlCl_3 : $n_{\text{Cl}} = 3 \times 0,025 = 0,075 \text{ mol}$
- FeCl_3 :

$$n_{\text{Fe}} = \frac{0,081}{162} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cl}} = 3 \times 5,0 \times 10^{-4} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ n'apporte pas de Cl^- .

Total :

$$n_{\text{Cl}^-} = 0,075 + 0,0015 = 0,0765 \text{ mol}$$

Concentration :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,0765}{0,200} = 0,3825 \text{ mol/L}$$

Condition de non-précipitation de AgCl

Le produit de solubilité :

$$K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,73} \approx 1,86 \times 10^{-10}$$

La précipitation commence quand :

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = K_s$$

D'où la concentration maximale avant précipitation :

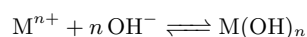
$$[\text{Ag}^+]_{\max} = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,86 \times 10^{-10}}{0,3825} \approx 4,86 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

Réponse :

$$[\text{Ag}^+]_{\max} \approx 4,86 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

b). Classement par ordre croissant du pH de précipitation des cations métalliques

Les cations sont : Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} . Leur précipitation sous forme d'hydroxyde suit la réaction :



Le début de précipitation a lieu quand :

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{K_s}{[\text{M}^{n+}]} \right)^{1/n}$$

avec $[\text{M}^{n+}]$ la concentration initiale du cation.

Concentrations initiales

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0,010}{0,200} = 0,050 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{0,025}{0,200} = 0,125 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{5,0 \times 10^{-4}}{0,200} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Pour Fe^{3+}

$$K_s = 10^{-38,70} \approx 2,00 \times 10^{-39}$$

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{2,00 \times 10^{-39}}{2,5 \times 10^{-3}} \right)^{1/3} = (8,0 \times 10^{-37})^{1/3}$$

$$[\text{OH}^-] \approx 9,28 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} \approx -\log(9,28 \times 10^{-13}) \approx 12,03$$

$$\text{pH} = 14 - 12,03 \approx 1,97$$

Pour Al^{3+}

$$K_s = 10^{-33,52} \approx 3,02 \times 10^{-34}$$

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{3,02 \times 10^{-34}}{0,125} \right)^{1/3} = (2,42 \times 10^{-33})^{1/3}$$

$$[\text{OH}^-] \approx 1,34 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} \approx -\log(1,34 \times 10^{-11}) \approx 10,87$$

$$\text{pH} \approx 3,13$$

Pour Cu^{2+}

$$K_s = 10^{-19,32} \approx 4,79 \times 10^{-20}$$

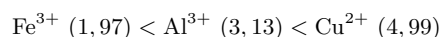
$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{4,79 \times 10^{-20}}{0,050} \right)^{1/2} = (9,58 \times 10^{-19})^{1/2}$$

$$[\text{OH}^-] \approx 9,79 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

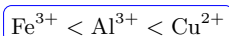
$$\text{pOH} \approx -\log(9,79 \times 10^{-10}) \approx 9,01$$

$$\text{pH} \approx 4,99$$

Ordre croissant de pH de début de précipitation



Réponse :



Exercice

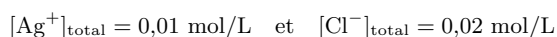
Pile Cu/Ag et Cu(OH)₂

Soit la pile suivante :



Donc :

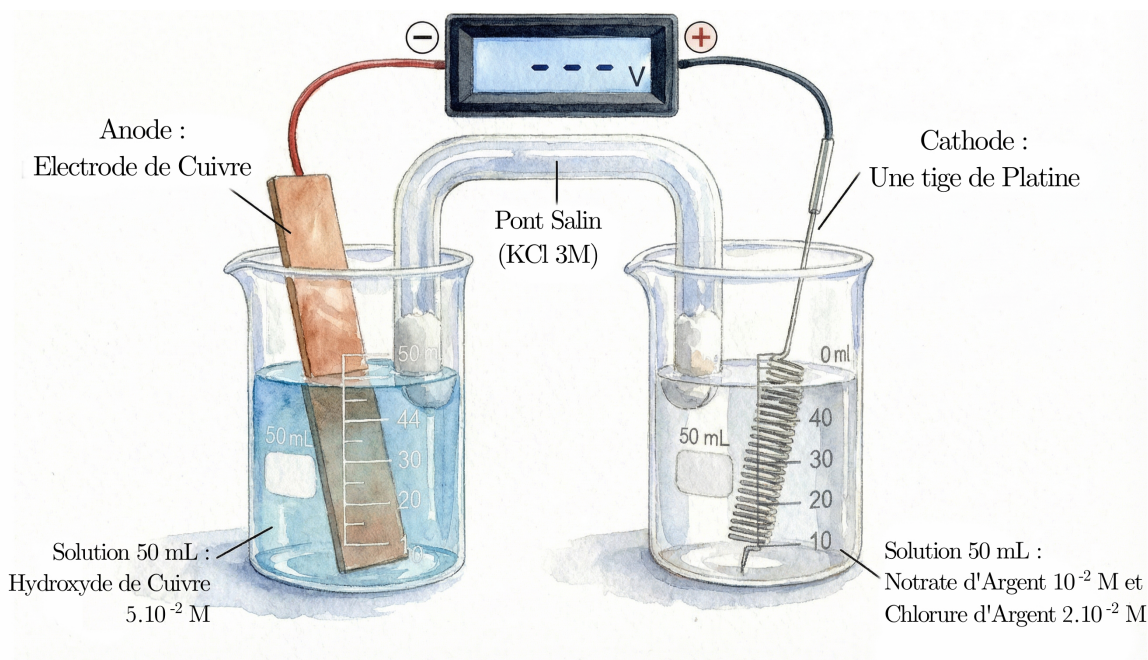
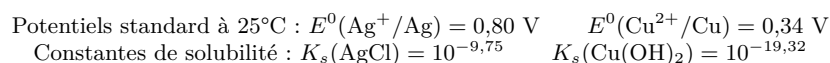
- **Compartiment anodique** : électrode de cuivre métallique plongeant dans 50 mL d'une solution de Cu(OH)₂ à [Cu²⁺] = 0,05 mol/L (on considère que tout le cuivre est sous forme Cu²⁺).
- **Compartiment cathodique** : électrode de platine plongeant dans 50 mL d'une solution contenant :



En présence d'ions chlorure, une partie des ions Ag⁺ précipite sous forme de AgCl(s).

- Pont salin : KCl d'une concentration 3 fois molaire.

Le voltmètre numérique affiche une valeur V à déterminer.



Questions

- Écrire les demi-équations et l'équation bilan de la pile en fonctionnement. Préciser l'anode et la cathode, ainsi que les réactions d'oxydation et de réduction.
- D'après le schéma, indiquer le sens du courant électrique et celui des électrons dans le circuit extérieur, en justifiant.
- Calculer la concentration effective en ions Ag⁺ libres dans le compartiment cathodique, en tenant compte de la précipitation de AgCl. (Donnée : $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,75}$).
- Calculer la force électromotrice de la pile (valeur affichée par le voltmètre) dans les conditions initiales ? et y'auras t'il un impacte sur la FEM si on a pas de précipitation de AgCl ?

- e) La pile débite jusqu'à épuisement (équilibre). Déterminer les concentrations des espèces à l'équilibre avec :
- Calculer la constante d'équilibre K de la réaction bilan.
 - Établir le tableau d'avancement de la réaction.
- f) On modifie maintenant le compartiment anodique : on le tamponne à $\text{pH} = 10$. La nouvelle FEM mesurée est de 1,05 V. En déduire une valeur expérimentale du produit de solubilité K_s de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Solution

Solution : Pile Cu/Ag et $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Avant de commencer, rappelons quelques notions clés :

- **Potentiel standard** (E°) : Tendance d'une espèce à gagner des électrons (à se réduire). Plus E° est grand, plus l'espèce est un bon oxydant.
- **Loi de Nernst (à 25°C)** :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Oxydant}]}{[\text{Réducteur}]}$$

où n est le nombre d'électrons échangés.

- **Fonctionnement d'une pile** : L'anode est le siège de l'oxydation (pôle -), la cathode le siège de la réduction (pôle +). La force électromotrice (FEM) est :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} > 0$$

- **Produit de solubilité** (K_s) :

- Pour $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$: $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$
- Pour $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$: $K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$

Réponse (a) : Les deux demi-équations et l'équation globale :

Objectif : Déterminer le sens spontané de la réaction et écrire les équations.

Identification des couples redox :

- Compartiment anodique (gauche) : électrode de Cu dans $\text{Cu}^{2+} \Rightarrow$ couple Cu^{2+}/Cu
- Compartiment cathodique (droite) : électrode de Pt dans $\text{Ag}^+ \Rightarrow$ couple Ag^+/Ag

Comparaison des potentiels standards :

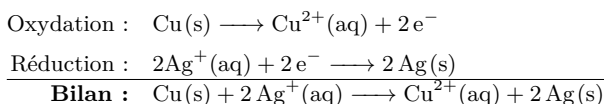
$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V} > E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

Remarque : Le couple ayant le potentiel standard le plus élevé gagne les électrons et se réduit. Il constitue la **cathode** (pôle +). L'autre couple s'oxyde à l'**anode** (pôle -).

Demi-réactions :

- À l'anode (oxydation) : $\text{Cu(s)} \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$
- À la cathode (réduction) : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag(s)}$

Équation bilan : Pour équilibrer les électrons, on multiplie la réduction par 2 :

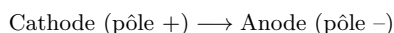


Réponse (b) : Sens du courant et sens des électrons : une distinction essentielle

Le courant conventionnel (I)

Par convention historique (Franklin, 18^{ième} siècle), on dit que le courant électrique circule de la borne **positive** (+) vers la borne **négative** (-) à l'extérieur du générateur. C'est une convention pratique qui permet d'appliquer les lois de l'électricité (Ohm, Kirchhoff) sans se soucier de la nature des charges.

Dans notre cas, le courant circule dans le sens opposé au mouvement des électrons. Il va donc de :



le sens des électrons :

Physiquement, dans un fil métallique, ce sont les **électrons** (charges négatives) qui se déplacent réellement. Comme ils sont négatifs, ils sont repoussés par la borne négative (où ils sont en excès) et attirés par la borne

positive (où ils manquent). Ils circulent donc en sens inverse du courant conventionnel :

Électrons : borne négative (-) → borne positive (+)

Dans notre cas, les électrons sont produits à l'anode (par oxydation du Cu) et consommés à la cathode (par réduction de Ag^+). Dans le circuit extérieur, ils se déplacent donc de :

Anode (compartiment gauche, électrode de Cu) → Cathode (compartiment droit, électrode de Pt)

Ce qu'il faut retenir pour les piles

- **Anode** = oxydation = produit des électrons = borne **négative** (-)
- **Cathode** = réduction = consomme des électrons = borne **positive** (+)

Dans le circuit extérieur :

Courant I : cathode (+) → anode (-)

Électrons : anode (-) → cathode (+)

Réponse (c) : Calcul de $[\text{Ag}^+]_{\text{libres}}$:

Précipitation de AgCl : La réaction de précipitation est : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl(s)}$

Calcul des quantités initiales :

$$n_{\text{Ag}^+}^0 = 0,010 \times 0,050 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cl}^-}^0 = 0,020 \times 0,050 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Etat	Ag^+	+	Cl^-	$\rightleftharpoons$	AgCl(s)
Initial (mol)	$5,0 \times 10^{-4}$		$1,0 \times 10^{-3}$		0
En cours (mol)	$5,0 \times 10^{-4} - x$		$1,0 \times 10^{-3} - x$		x
équilibre (mol)	ε		$5,0 \times 10^{-4}$		$\approx 5,0 \times 10^{-4}$

Avec :

- x : avancement volumique (en mol)
- $\varepsilon \ll 5,0 \times 10^{-4}$ (quantité résiduelle)

Résolution : Comme $K_s = 1,78 \times 10^{-10}$ est très faible, la précipitation est quasi-totale. Les ions Ag^+ sont limitants face aux ions Cl^- .

À l'équilibre :

- $[\text{Cl}^-]_{\text{libre}} \approx \frac{5,0 \times 10^{-4}}{0,050} = 0,01 \text{ M}$
- La relation du K_s donne :

$$[\text{Ag}^+]_{\text{libre}} = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]_{\text{libre}}} = \frac{1,78 \times 10^{-10}}{0,01} = 1,78 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Donc : $\varepsilon = 1,78 \times 10^{-8} \ll 0,01$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{libre}} = 1,78 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Méthode exacte (pour les curieux) : Pour les étudiants souhaitant une résolution rigoureuse sans approximation, voici la résolution exacte de l'équation du second degré.

À partir de l'expression du K_s :

$$(5,0 \times 10^{-4} - x)(1,0 \times 10^{-3} - x) = K_s$$

$$x^2 - 1,5 \times 10^{-3}x + 5,0 \times 10^{-7} = 1,78 \times 10^{-10}$$

$$x^2 - 1,5 \times 10^{-3}x + 4,999822 \times 10^{-7} = 0$$

$$\sqrt{\Delta} \approx 5,000712 \times 10^{-4} \Rightarrow \begin{cases} x_1 = \frac{1,5 \times 10^{-3} - 5,000712 \times 10^{-4}}{2} \approx 4,999644 \times 10^{-4} \\ x_2 = \frac{1,5 \times 10^{-3} + 5,000712 \times 10^{-4}}{2} \approx 1,0000356 \times 10^{-3} \end{cases}$$

Donc l'équation admet deux solutions réelles distinctes, mais une seule a un sens physique :

- x_1 est physiquement acceptable car $x_1 \leq n_{\text{Ag}^+}^0$.
- x_2 est rejetée car $x_2 > n_{\text{Ag}^+}^0$ (impossible de précipiter plus d'ions Ag^+ qu'il n'y en avait au départ).

Ag^+ est le réactif limitant. Après précipitation totale :

$$n_{\text{Cl}^-}^{\text{final}} = 1,0 \times 10^{-3} - 5,0 \times 10^{-4} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{5,0 \times 10^{-4}}{0,050} = 0,01 \text{ M}$$

Application du produit de solubilité : À l'équilibre avec le précipité : $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{10^{-9,75}}{0,01} = \frac{10^{-9,75}}{10^{-2}}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{libre}} \approx 1,78 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

Remarque : Cette résolution rigoureuse par l'équation du second degré confirme que l'approximation faite dans la méthode simplifiée ($x \approx 5,0 \times 10^{-4}$) est excellente. La différence entre les deux méthodes est totalement négligeable.

Remarque : La concentration en ions Ag^+ libres est extrêmement faible car la précipitation avec Cl^- est quasi-totale (K_s très petit).

Réponse (d) : Calcul de FEM :

Principe : $E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$

Potentiel de l'anode (couple Cu^{2+}/Cu) :

$$E_{\text{anode}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,059}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]$$

$$E_{\text{anode}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \log(0,05)$$

$$\log(0,05) = \log(5 \times 10^{-2}) = \log 5 - 2 \approx 0,70 - 2 = -1,30$$

$$E_{\text{anode}} = 0,34 + 0,0295 \times (-1,30) = 0,34 - 0,03835 \approx 0,3017 \text{ V}$$

Potentiel de la cathode (couple Ag^+/Ag) :

$$E_{\text{cathode}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log[\text{Ag}^+]$$

Avec $[\text{Ag}^+] = 10^{-7,75} \text{ M}$ (question c) :

$$E_{\text{cathode}} = 0,80 + 0,059 \log(10^{-7,75}) = 0,80 + 0,059 \times (-7,75)$$

$$E_{\text{cathode}} = 0,80 - 0,45725 \approx 0,3428 \text{ V}$$

Force électromotrice :

$$E_{\text{pile}} = 0,3428 - 0,3017 = 0,041 \text{ V (soit 41 mV)}$$

Impact de l'absence de précipitation d'AgCl :

Sans précipitation, $[\text{Ag}^+] = 0,01 \text{ M}$:

$$E'_{\text{cathode}} = 0,80 + 0,059 \log(0,01) = 0,80 + 0,059 \times (-2) = 0,682 \text{ V}$$

$$E'_{\text{pile}} = 0,682 - 0,3017 = 0,380 \text{ V}$$

Remarque : La précipitation de AgCl, abaisse considérablement le potentiel de la cathode et donc la tension de la pile (de 0,38 V à 0,041 V).

Réponse (e) : Calcul des Concentrations des espèces à l'équilibre :

i) Calcul de la constante d'équilibre K

$$E_{\text{pile}}^\circ = E_{\text{cathode}}^\circ - E_{\text{anode}}^\circ = 0,80 - 0,34 = 0,46 \text{ V}$$

Relation avec K : $\log K = \frac{n \times E_{\text{pile}}^{\circ}}{0,059} = \frac{2 \times 0,46}{0,059} \approx 15,59$

$$K = 10^{15,59} \approx 3,89 \times 10^{15}$$

Remarque : K est immense donc la réaction $\text{Cu(s)} + 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)}$ est totale dans le sens direct.

ii) Tableau d'avancement :

Données initiales

- Volume commun : $V = 50 \text{ mL} = 0,050 \text{ L}$
- Anode (Cu^{2+}) : $n_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,05 \times 0,050 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$
- Cathode (Ag^+ total dissous) : $n_{\text{Ag}^+}^0 = 0,01 \times 0,050 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

État	Cu	+	2 Ag ⁺	$\rightleftharpoons$	Cu ²⁺	+	2 Ag
Initial (mol)	excès		$5,0 \times 10^{-4}$		$2,5 \times 10^{-3}$		0
En cours (mol)	excès		$5,0 \times 10^{-4} - 2\xi$		$2,5 \times 10^{-3} + \xi$		2ξ
Équilibre (mol)	excès		ε		$2,5 \times 10^{-3} + \xi_{\text{max}}$		$5,0 \times 10^{-4}$

Avec :

- ξ : avancement en mol
- $\xi_{\text{max}} = \frac{5,0 \times 10^{-4}}{2} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ (avancement maximal si réaction totale)
- ε : quantité résiduelle d'ions Ag^+ à l'équilibre (très faible)

Constante d'équilibre La réaction de la pile a pour constante :

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}^2} = 3,89 \times 10^{15}$$

En fonction des quantités de matière :

$$K = \frac{\frac{n_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{eq}}}{V}}{\left(\frac{n_{\text{Ag}^+}^{\text{eq}}}{V}\right)^2} = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{eq}} \times V}{(n_{\text{Ag}^+}^{\text{eq}})^2}$$

Approximation de réaction quasi-totale, K étant très grand ($> 10^{15}$), les ions Ag^+ sont presque entièrement consommés :

$$\xi_{\text{eq}} \approx \xi_{\text{max}} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Quantité de Cu^{2+} à l'équilibre

$$n_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{eq}} = n_{\text{Cu}^{2+}}^0 + \xi_{\text{eq}} = 2,5 \times 10^{-3} + 2,5 \times 10^{-4} = 2,75 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{eq}} = 2,75 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Calcul de la quantité résiduelle d'ions Ag^+ on sais que quantité résiduelle d'ions Ag^+ à l'équilibre (très faible) $\varepsilon = n_{\text{Ag}^+}^{\text{eq}}$, et de l'expression de K :

$$\begin{aligned} \varepsilon^2 &= \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{eq}} \times V}{K} \\ \varepsilon^2 &= \frac{(2,75 \times 10^{-3}) \times 0,050}{3,89 \times 10^{15}} = \frac{1,375 \times 10^{-4}}{3,89 \times 10^{15}} = 3,53 \times 10^{-20} \\ \varepsilon &= \sqrt{3,53 \times 10^{-20}} = 1,88 \times 10^{-10} \text{ mol} \end{aligned}$$

Donc les concentrations à l'équilibre sont :

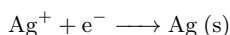
$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{eq}}}{V} = \frac{2,75 \times 10^{-3}}{0,050} = 0,055 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = \frac{\varepsilon}{V} = \frac{1,88 \times 10^{-10}}{0,050} = 3,76 \times 10^{-9} \text{ M}$$

État d'équilibre de la pile galvanique À l'équilibre, la pile ne débite plus et la force électromotrice mesurée par le voltmètre est nulle. Dans le compartiment anodique, l'électrode de cuivre présente **une corrosion localisée** uniquement sur sa partie immergée dans la solution de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, tandis que la partie non émergée reste à peu près intacte. La solution a viré au bleu foncé, traduisant une augmentation significative de la concentration en ions Cu^{2+} due à l'oxydation du cuivre métallique selon la demi-réaction :



Dans l'autre compartiment, l'électrode de platine est désormais **recouverte d'un dépôt** d'argent métallique, Ce phénomène s'appelle un **dépôt électrolytique spontané** ou plus précisément une électrodéposition spontanée, résultat de la réduction des ions Ag^+ initialement présents :



La concentration en ions Ag^+ libres est devenue extrêmement faible, de l'ordre de 10^{-8} M, en raison à la fois de leur déposition sur la cathode et de leur précipitation sous forme de chlorure d'argent (AgCl) en présence des ions chlorure (Cl^-) dont la concentration a diminué jusqu'à environ 0,01 M. Le pont salin au KCl 3M assure l'électroneutralité des deux compartiments en permettant la migration des ions sans qu'aucun courant ne circule dans le circuit extérieur. L'ensemble du système a ainsi atteint un état d'équilibre chimique et électrochimique où les potentiels des deux électrodes sont égaux :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$



Réponse (f) : Calcul de Produit de solubilité $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ à $\text{pH}=10$:

Nouvelles conditions : $\text{pH} = 10 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-4}$ M, $E'_{\text{pile}} = 1,05$ V

Calcul du nouveau potentiel d'anode : Le compartiment cathodique n'a pas changé, donc $E_{\text{cathode}} = 0,3428$ V (question d).

$$E'_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E'_{\text{anode}} \Rightarrow E'_{\text{anode}} = E_{\text{cathode}} - E'_{\text{pile}}$$

$$E'_{\text{anode}} = 0,3428 - 1,05 = -0,7072 \text{ V}$$

Détermination de $[\text{Cu}^{2+}]$ par la loi de Nernst :

$$E'_{\text{anode}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,059}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]$$

$$-0,7072 = 0,34 + 0,0295 \log[\text{Cu}^{2+}]$$

$$0,0295 \log[\text{Cu}^{2+}] = -1,0472$$

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = \frac{-1,0472}{0,0295} \approx -35,5$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-35,5} = 10^{0,5} \times 10^{-36} \approx 3,16 \times 10^{-36} \text{ M}$$

Calcul du K_s de $\text{Cu}(\text{OH})_2$:

$$K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$$

$$K_s = (3,16 \times 10^{-36}) \times (10^{-4})^2 = 3,16 \times 10^{-36} \times 10^{-8}$$

$$K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) \approx 3,16 \times 10^{-44}$$

Remarque : Cette valeur est extrêmement faible, bien plus que la donnée initiale ($10^{-19,32}$). Cela s'explique par la forte basicité du milieu (pH=10) qui précipite quasi-totalement Cu^{2+} . La différence avec la valeur théorique peut venir des approximations de calcul ou des conditions expérimentales.

Exercice

Exercice : Pile Zn/Fe en milieu ammoniacal

On considère la pile électrochimique suivante :

- **Compartiment 1 (anode)** : électrode de zinc métallique plongeant dans 100 mL d'une solution de sulfate de zinc (ZnSO_4) à 0,01 M.
- **Compartiment 2 (cathode)** : électrode de fer métallique plongeant dans 100 mL d'une solution contenant du sulfate de fer II (FeSO_4) à 0,02 M et de l'ammoniac (NH_3) à 0,1 M.
- Les deux compartiments sont reliés par un pont salin au chlorure de potassium (KCl).

Données à 25°C :

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$

$$K_e = 10^{-14} \quad ; \quad \frac{0,06}{n} \text{ pour la loi de Nernst}$$

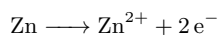
- a) Écrire les demi-équations électroniques pour les deux couples redox intervenant dans cette pile, puis établir l'équation bilan de la réaction qui se produit lorsque la pile débite.
- b) Calculer la force électromotrice (FEM) initiale de la pile.
- c) Faire un schéma légendé de la pile en indiquant :
 - la polarité des électrodes,
 - le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur,
 - le sens de déplacement des ions dans le pont salin,
 - le rôle du pont salin.
- d) Déterminer la constante d'équilibre K de la réaction bilan. En déduire les concentrations des espèces à l'équilibre si on suppose que l'ion Fe^{2+} est le réactif limitant.
- e) Calculer le potentiel standard apparent du couple Fe^{2+}/Fe en milieu ammoniacal sachant que : Le compartiment 1 est maintenant tamponné à pH = 10. Sachant que le zinc précipite sous forme $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ($K_s = 10^{-16,8}$), déterminer le potentiel de l'électrode de zinc dans ces conditions. La f.é.m. mesurée est alors $E_{\text{pile}} = 1,32 \text{ V}$.

Solution

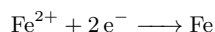
Corrigé : Pile Zn/Fe en milieu ammoniacal

a). Demi-équations et équation bilan :

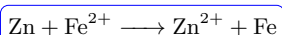
- **Compartiment 1 (anode)** : oxydation du zinc métallique



- **Compartiment 2 (cathode)** : réduction des ions fer II en fer métallique



En additionnant ces deux demi-équations, on obtient l'équation bilan :



b). Force électromotrice initiale

Potentiel de l'électrode de zinc (anode) :

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

$$E_{\text{Zn}} = -0,76 + 0,03 \log(0,01) = -0,76 + 0,03 \times (-2) = -0,76 - 0,06 = \boxed{-0,82 \text{ V}}$$

Potentiel de l'électrode de fer (cathode) :

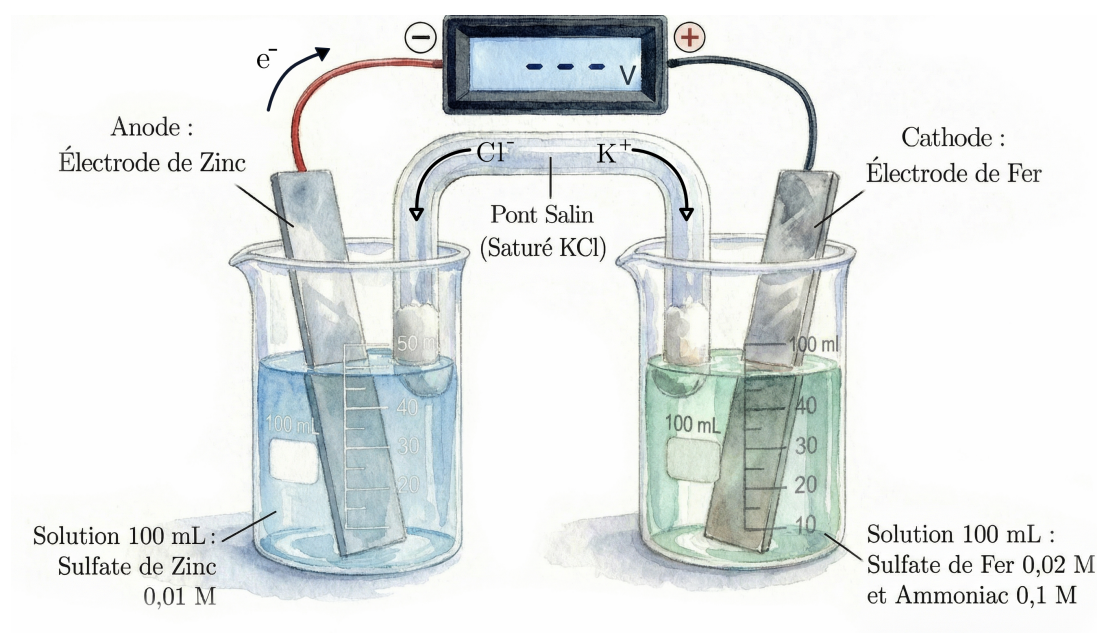
$$E_{\text{Fe}} = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]$$

$$E_{\text{Fe}} = -0,44 + 0,03 \log(0,02) = -0,44 + 0,03 \times (-1,70) = -0,44 - 0,051 = \boxed{-0,491 \text{ V}}$$

FEM initiale :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{\text{Fe}} - E_{\text{Zn}} = -0,491 - (-0,82) = \boxed{0,329 \text{ V}}$$

c). Schéma de la pile et rôle du pont salin :



Rôle du pont salin :

- Assurer la continuité électrique entre les deux compartiments.
- Maintenir la neutralité électrique en permettant la migration des ions :
 - Les ions K^+ migrent vers le compartiment cathodique (où des Fe^{2+} sont consommés).
 - Les ions Cl^- migrent vers le compartiment anodique (où des Zn^{2+} sont produits).

d). Constante d'équilibre et concentrations finales :

Constante d'équilibre :

$$\log K = \frac{n\Delta E^\circ}{0,06} = \frac{2 \times [(-0,44) - (-0,76)]}{0,06} = \frac{0,64}{0,06} \approx 10,67$$

$$\boxed{K = 10^{10,67} \approx 4,7 \times 10^{10}}$$

Concentrations à l'équilibre (Fe^{2+} limitant) :

Quantités initiales dans 0,1 L :

$$n_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 0,01 \times 0,1 = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,02 \times 0,1 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Si Fe^{2+} est limitant, $x_{\text{max}} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Alors :

$$n_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{eq}} = 10^{-3} + x_{\text{max}} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{eq}} \approx 0$$

Concentrations :

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{3 \times 10^{-3}}{0,1} = 0,03 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} \approx 0$$

e). Influence de la précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ à pH = 10

À pH = 10, $[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ M}$. Le produit de solubilité :

$$K_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-16,8}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{10^{-16,8}}{(10^{-4})^2} = \frac{10^{-16,8}}{10^{-8}} = 10^{-8,8} \approx 1,58 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Potentiel du zinc dans ces conditions :

$$E'_{\text{Zn}} = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + 0,03 \log(1,58 \times 10^{-9})$$

$$\log(1,58 \times 10^{-9}) = \log 1,58 - 9 \approx 0,20 - 9 = -8,80$$

$$E'_{\text{Zn}} = -0,76 + 0,03 \times (-8,80) = -0,76 - 0,264 = -1,024 \text{ V}$$

Potentiel standard apparent du couple Fe^{2+}/Fe en milieu ammoniacal :

La FEM mesurée est $E_{\text{pile}} = 1,32 \text{ V}$. On a :

$$E_{\text{pile}} = E''_{\text{Fe}} - E'_{\text{Zn}} \Rightarrow E''_{\text{Fe}} = E_{\text{pile}} + E'_{\text{Zn}} = 1,32 + (-1,024) = 0,296 \text{ V}$$

Ce potentiel E''_{Fe} est celui de l'électrode de fer dans les conditions du compartiment 2 (milieu ammoniacal). Il correspond à :

$$E''_{\text{Fe}} = E^{\circ'}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]_{\text{libre}}$$

On a calculé plus haut $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{libre}} \approx 6,32 \times 10^{-7} \text{ M}$. Donc :

$$0,296 = E^{\circ'}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0,03 \log(6,32 \times 10^{-7})$$

$$\log(6,32 \times 10^{-7}) = -6,20$$

$$0,296 = E^{\circ'}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0,03 \times (-6,20) = E^{\circ'}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - 0,186$$

$$E^{\circ'}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0,296 + 0,186 = 0,482 \text{ V}$$

Conclusion

Ce potentiel standard apparent ($\approx 0,48 \text{ V}$) est très différent du potentiel standard ($-0,44 \text{ V}$) en raison de la complexation des ions Fe^{2+} par l'ammoniac, qui diminue considérablement leur concentration libre et modifie le potentiel d'électrode.

Constante de Nernst : Dans tous les exercices de ce chapitre, et sauf indication contraire explicite de la température, vous devez impérativement utiliser la valeur **0,059** (plus précisément **0,0591**) comme constante de Nernst dans l'équation :

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log Q$$

Cette valeur est la **valeur exacte à 25 °C**,^{(57),(58)} température à laquelle se déroulent la grande majorité des expériences et des exercices d'électrochimie.

Pourquoi ne pas utiliser 0,06 ?

— La valeur **0,059** à 298,15 K est issue du calcul rigoureux⁽⁵⁷⁾ :

$$\frac{RT}{F} = \frac{2,3038,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 298,15 \text{ K}}{96485 \text{ C/mol}} = 0,0591 \text{ V}$$

— La valeur **0,06** n'est qu'une **approximation** couramment utilisée pour simplifier les calculs,^{(57),(58)} mais elle introduit une erreur systématique d'environ 1,7% sur le potentiel calculé.

— Dans un exercice corrigé, l'utilisation de 0,06 peut conduire à un résultat numérique différent de celui attendu par le professeur, ce qui peut être pénalisé.

Règle d'or :

Tant que la température n'est pas explicitement spécifiée dans l'énoncé, vous utilisez systématiquement **0,059** (et non 0,06).

Cependant, une exception fondamentale s'impose :

Si l'énoncé de l'exercice vous impose explicitement la valeur **0,06** dans les données (par exemple : $\frac{0,06}{n}$ pour la loi de Nernst), alors vous devez absolument utiliser cette valeur.

Dans ce cas, le professeur a volontairement choisi cette approximation pour simplifier les calculs ou pour vous habituer à travailler avec des valeurs arrondies. Utiliser 0,059 alors que l'énoncé impose 0,06 vous conduirait à un résultat **faux** par rapport à la correction attendue. La règle est donc la suivante :

- Si l'énoncé précise une température différente de 25 °C → utilisez **0,059**.
- Si l'énoncé ne précise pas la température et ne mentionne pas 0,06 → utilisez **0,059**.
- Si l'énoncé mentionne explicitement 0,06 dans les données → utilisez **0,06** sans discuter.

Attention : La constante de Nernst n'est pas une valeur fixe. Elle dépend de la température selon la relation :

$$\frac{2,303RT}{F}$$

Attention : La constante de Nernst n'est pas une valeur fixe. Elle dépend de la température selon la relation :

$$\frac{2,303RT}{F}$$

Ainsi, à 15 °C, le coefficient de Nernst est d'environ **0,057 V**, et à 40 °C, il est d'environ **0,062 V**.⁽⁶⁴⁾ Par conséquent, si un exercice vous donne une température différente de 25 °C, vous ne devez surtout pas utiliser 0,059 ni 0,06, mais calculer la constante avec la formule générale.

Exercice

Mesure des potentiels standard de l'argent et du fer

Objectif

Déterminer expérimentalement les potentiels standard des couples Ag^+/Ag et Fe^{2+}/Fe à l'aide d'une électrode standard à hydrogène (ESH) et vérifier la loi de Nernst.

Montage expérimental

Description du montage

- **Bécher 1 :** Électrode standard à hydrogène (ESH)
 - Électrode de platine platinée
 - Solution de HCl 1 M ($[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$)
 - Barbotage de dihydrogène gazeux à $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$
 - $T = 25 \text{ °C}$
- **Bécher 2 :** Électrode métallique (argent ou fer)
 - Électrode d'argent métallique pour le couple Ag^+/Ag
 - Électrode de fer métallique pour le couple Fe^{2+}/Fe
 - Solution du métal correspondant à la concentration indiquée
- **Pont salin :** Tube rempli de KCl gélosé (à l'aide de l'agar-agar) assurant la continuité électrolytique
- **Voltmètre :** Branché entre les deux électrodes pour mesurer la force électromotrice

Questions

- **Schématisation et identification**
 - Reproduire schématiquement le montage en identifiant clairement l'anode et la cathode (argent ou fer).
Indication : La polarité dépend du signe du potentiel standard du couple étudié par rapport à l'ESH.
 - Indiquer le sens de circulation des électrons dans le circuit externe pour chaque cas.
 - Indiquer le sens de migration des ions dans le pont salin pour chaque cas.
- **Demi-réactions électrochimiques**
 - Écrire la demi-réaction qui se produit à l'électrode standard à hydrogène.
 - Écrire la demi-réaction qui se produit à l'électrode d'argent, puis à l'électrode de fer.
 - Écrire l'équation bilan de la réaction qui se produit dans la pile pour chaque cas.
- **Détermination du potentiel standard de l'argent**

- a) Avec une solution de AgNO_3 1 M, la tension mesurée par le voltmètre est de +0,800 V. En déduire la valeur du potentiel standard $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$. Justifier votre réponse en utilisant la relation :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

- b) Rappeler la signification physique de cette valeur.
c) Comparer avec la valeur tabulée $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,799$ V. Comment expliquer une éventuelle différence ?

— **Détermination du potentiel standard du fer**

- a) On remplace maintenant l'électrode d'argent par une électrode de fer plongeant dans une solution de FeSO_4 à 1 M. La tension mesurée est de +0,44 V, mais le voltmètre est branché en sens inverse par rapport au cas de l'argent : la borne rouge (positive) est sur l'ESH et la borne noire (négative) sur le fer. Expliquer pourquoi et en déduire la valeur de $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$. Identifier l'anode et la cathode dans cette pile.
b) Pourquoi le signe est-il différent de celui de l'argent ? Quelle est la conséquence sur le rôle de l'ESH (anode ou cathode) ?
c) Comparer avec la valeur tabulée $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44$ V. Commenter l'accord ou l'écart éventuel et identifier clairement l'anode et la cathode.

— **Approfondissement** (questions bonus)

- a) Pourquoi utilise-t-on une électrode de platine platinée plutôt qu'une simple électrode de platine poli pour l'ESH ?
b) Quel est le rôle du pont salin ? Que se passerait-il sans lui ?
c) Pourquoi l'ESH est-elle difficile à utiliser en pratique courante ? Citer d'autres électrodes de référence plus pratiques.
d) Pourquoi le potentiel standard du fer est-il négatif alors que celui de l'argent est positif ? Quelle conséquence sur la réactivité des deux métaux ?

Solution

Détermination expérimentale de l'anode et de la cathode

Lorsqu'on ignore la valeur et même le signe du potentiel standard du couple étudié, on adopte une "convention de branchement fixe" pour éviter toute ambiguïté.

Branchement conventionnel

- L'électrode standard à hydrogène (ESH) est systématiquement reliée à la borne négative du voltmètre.
- L'électrode du couple à étudier est reliée à la borne positive.

Lecture et interprétation Le voltmètre affiche une tension U (positive ou négative) dont le signe renseigne directement sur le rôle des électrodes (cathode ou anode) :

Convention de branchement : ESH sur borne (–), électrode étudiée sur borne (+)

Cas 1 : La tension mesurée est positive ($U > 0$)

- L'électrode étudiée est plus positive que l'ESH.
- Les électrons circulent de l'ESH vers l'électrode étudiée.
- L'électrode étudiée est le siège d'une **réduction** : c'est la **cathode**.
- L'ESH est le siège d'une **oxydation** : c'est l'**anode**.
- Le potentiel standard du couple est **positif** : $E^\circ = +U$.

Cas 2 : La tension mesurée est négative ($U < 0$)

- L'électrode étudiée est plus négative que l'ESH.
- Les électrons circulent de l'électrode étudiée vers l'ESH.
- L'électrode étudiée est le siège d'une **oxydation** : c'est l'**anode**.
- L'ESH est le siège d'une **réduction** : c'est la **cathode**.
- Le potentiel standard du couple est **négatif** : $E^\circ = -|U|$.

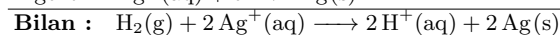
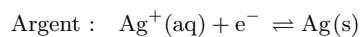
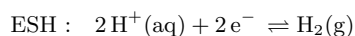
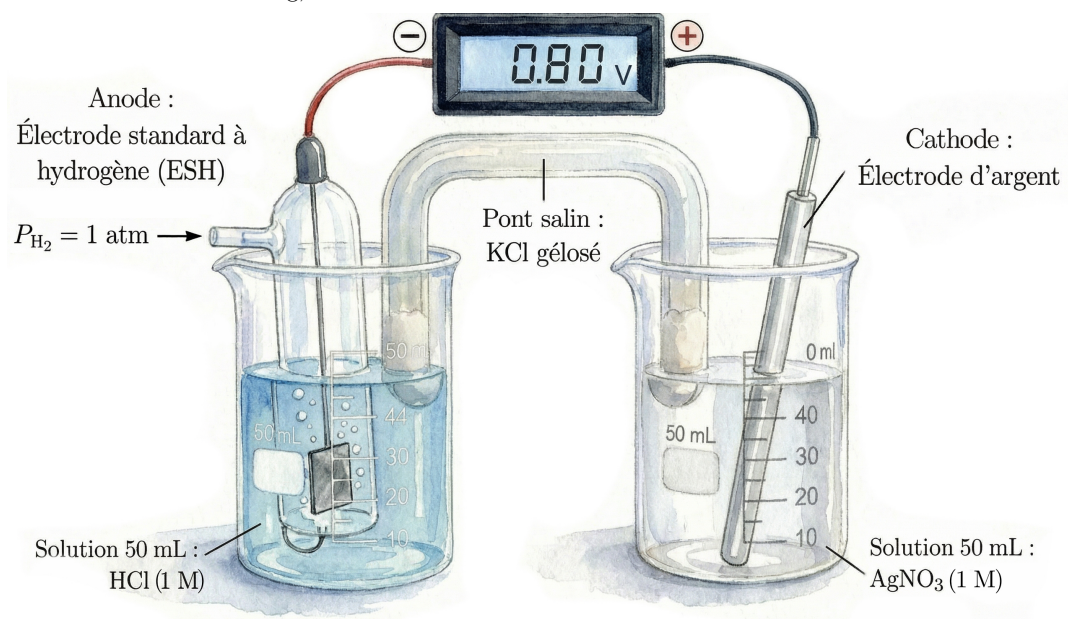
Illustration par des exemples

- **Avec une électrode d'argent** : on mesure $U = +0,80$ V
 - L'électrode d'argent est la cathode.
 - $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80$ V.
- **Avec une électrode de fer** : on mesure $U = -0,44$ V
 - L'électrode de fer est l'anode.
 - $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44$ V.

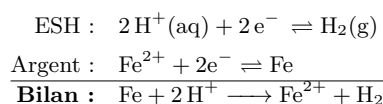
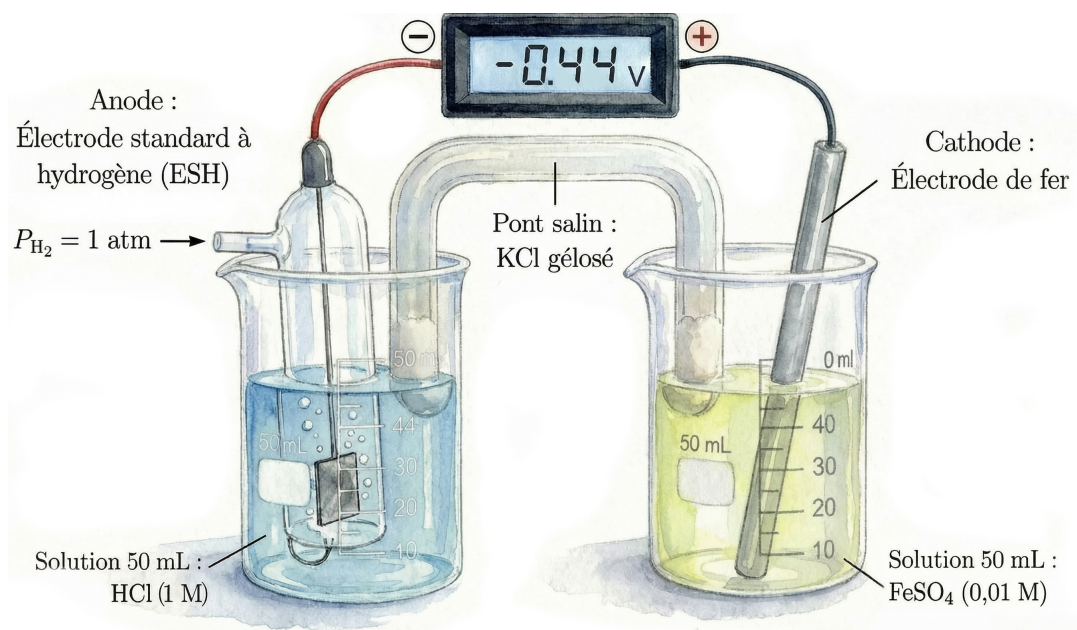
Remarque fondamentale Cette interprétation n'est valable que si la convention de branchement est respectée : l'ESH **toujours** sur la borne négative du voltmètre. C'est la seule façon de déduire sans ambiguïté le signe du potentiel standard à partir de la mesure.

1. Schématisation et identification

- **Cas de l'argent** : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > 0$ donc l'argent est plus oxydant que H^+ .
 - Anode : ESH (oxydation de H_2)
 - Cathode : Ag (réduction de Ag^+)
 - Électrons : de l'ESH vers l'argent
 - Pont salin : K^+ vers Ag, Cl^- vers ESH



- **Cas du fer** : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) < 0$ donc le fer est plus réducteur que H_2 .
 - Anode : Fe (oxydation de Fe)
 - Cathode : ESH (réduction de H^+)
 - Électrons : du fer vers l'ESH
 - Pont salin : K^+ vers ESH, Cl^- vers Fe



2. Demi-réactions

- ESH : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$
- Argent : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$
- Fer : $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$
- Bilan d'Argent (Ag) : $2\text{Ag}^+ + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{Ag} + 2\text{H}^+$
- Bilan de Fer (Fe) : $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$

3. Potentiel standard de l'argent

- a) $E_{\text{pile}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{ESH}} = 0,800 - 0 = 0,800 \text{ V} \Rightarrow E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800 \text{ V}$
- b) L'argent a tendance à exister sous forme métallique plutôt que sous forme ionique par rapport à H^+ .
- c) Très proche de la valeur tabulée (0,799 V). Les différences peuvent venir de la température, pression de H_2 , concentration exacte.

4. Potentiel standard du fer

- a) Avec l'électrode de fer branchée à la borne + du voltmètre et l'ESH à la borne -, on mesurerait une tension **négative** -0,44.
- En inversant les branchements (ESH à la borne +, fer à la borne -), on obtient une tension positive de 0,44 V. Soit U' cette tension mesurée après inversion :

$$U' = E_{\text{ESH}} - E_{\text{Fe}} = 0 - E_{\text{Fe}} = 0,44 \text{ V} \Rightarrow E_{\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$$

Ainsi, le potentiel standard du couple Fe^{2+}/Fe est $E^\circ = -0,44 \text{ V}$ par rapport à l'ESH.

- b) Le fer est plus réducteur que H_2 , donc son potentiel standard est négatif. Conforme à la valeur tabulée.

5. Approfondissement

- a) Le noir de platine augmente la surface active et catalyse la réaction d'échange électronique, permettant d'atteindre rapidement l'équilibre.
- b) Le pont salin assure la continuité électrique tout en minimisant le potentiel de jonction. Sans lui, la pile ne peut pas fonctionner (circuit ouvert).
- c) L'ESH est difficile car elle nécessite du H_2 gazeux, une électrode spéciale et une manipulation délicate. Électrodes de référence plus pratiques : électrode au calomel saturé (ECS), électrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl).

Conclusion

Ce montage permet de déterminer expérimentalement le potentiel standard d'un couple redox et de vérifier la loi de Nernst. La précision des mesures dépend du soin apporté à la préparation des solutions et à la stabilisation de la température.