

Cours n°5

Oxydoréduction et piles électrochimiques

Moyen mnémotechnique :

L'oxydAnt, il gAgne !

Le réductEur, il pErd !

I Potentiel d'électrode

Potentiel d'oxydoréduction :

$$fem = E^+ - E^-$$

Électrode de référence ESH :

è Demi-cellule de référence : $E^0_{H-H_2} = 0,90 \text{ V}$

La réaction à l'électrode est $2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- = \text{H}_2$

à Dans les conditions standards : $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$

Plus E est importante, plus les oxydants sont forts, plus les réducteurs sont faibles.

Signe : Si le potentiel électrode par rapport à l'ESH est supérieur à 0, alors l'ESH est l'anode.

Moyen mnémotechnique :

cathode (positif) à consonne à Réduction

aNode (Négatif) à voyelle à Oxydation

$$\zeta E = \zeta E^0 - 0,059 / (n1 * n2) \log K$$

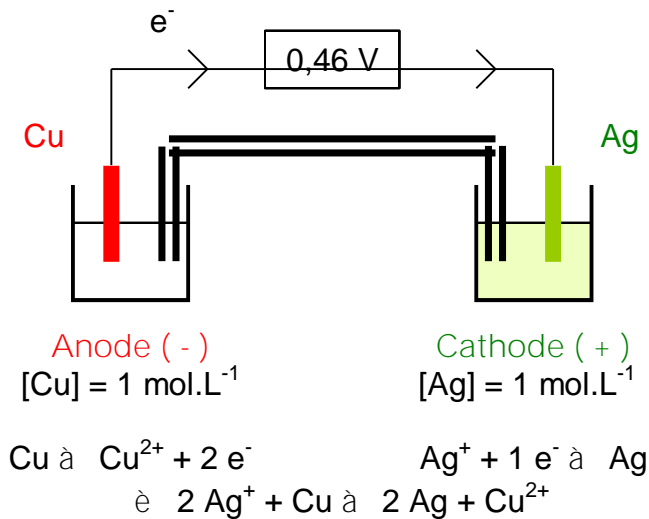
ζE est la tension du courant qui circule.

E est calculé quand tous les réactifs et les produits sont unitaires (C = 1 M ou P = 1 atm)

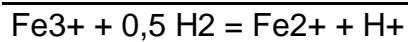
Soit $\text{ox} + x \text{ e}^- = \text{red}$

$$E_{\text{ox/red}} = E^0_{\text{ox/red}} + 0,059 / x * \log([\text{ox}] / [\text{red}])$$

II Pile en conditions non standard



Détermination des constantes d'équilibre :



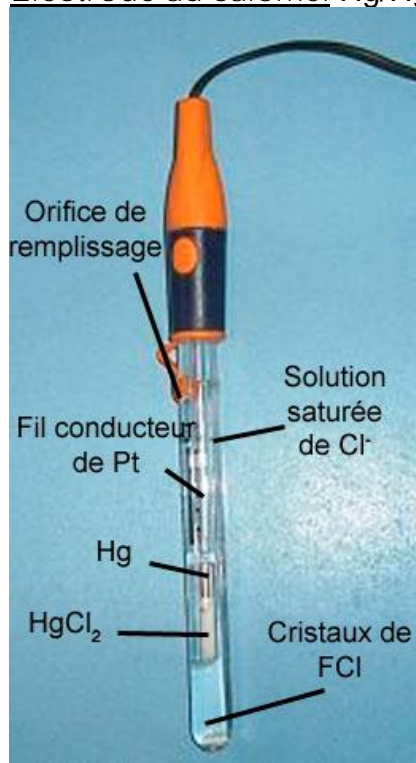
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - 0,059 / 1 * \log ([\text{H}^+][\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]P_{\text{H}_2}^{1/2})$$

À l'équilibre : $E = 0$ ou $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$

$$0 = 0,77 - 0,059 * \log K \quad K = 1,12 * 10^{13}$$

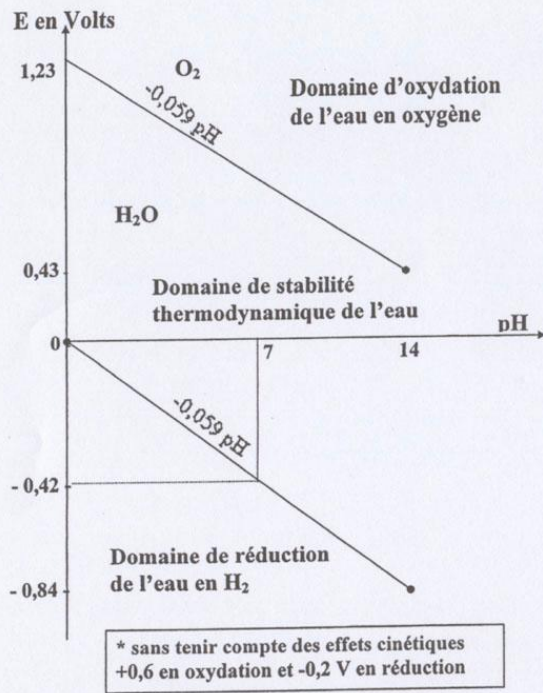
→ K est très grand, la réaction se fait dans le sens direct.

Électrode au calomel Hg/Hg₂ et Cl₂/Cl⁻ :



Pouvoir nivelant de l'eau :

94 POUVOIR NIVELANT DE L'EAU



OXYDANT $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ soit en milieu acide H^+ / H_2
 $2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \quad E_1 = E_1^0 - 0,059 \text{ pH}$
 REDUCTEUR $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$
 $1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O} \quad E_2 = E_2^0 - 0,059 \text{ pH}$