

SA5 – Oxydoréduction

I Définitions

◇ **Définition** : On appelle :

- **oxydant** une entité chimique (atome, ion, molécule) susceptible de capter un ou plusieurs électrons et qui subit, ce faisant, une *réduction* ;
- **réducteur** une entité chimique (atome, ion, molécule) susceptible de céder un ou plusieurs électrons et qui subit, ce faisant, une *oxydation*.

◇ **Définition** : À tout oxydant correspond un réducteur ; on dit alors qu'ils sont **conjugués** ou qu'ils forment un **couple rédox**, noté ox/red , auquel on associe une demi-équation électronique :



Rq1 : Une réaction rédox est un transfert d'électrons entre le réducteur d'un couple rédox $(ox/red)_2$ et l'oxydant d'un autre couple rédox $(ox/red)_1$.



La quantité d'électrons échangés est $n_1 n_2$, d'où : $n_2 ox_1 + n_1 red_2 \rightleftharpoons n_2 red_1 + n_1 ox_2$

Cet équilibre est caractérisé selon la loi d'action de masse par la constante : $K = \frac{[red_1]^{n_2} [ox_2]^{n_1}}{[ox_1]^{n_2} [red_2]^{n_1}}$

Rq2 : L'eau est une espèce **amphotère** rédox : elle peut jouer le rôle d'oxydant ou de réducteur. Les demi-équations électroniques, pour les couples de l'eau sont :

Couple O_2/H_2O	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O$
Couple H_2O/H_2	$H_2O + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 + H_2O$

II Nombres d'oxydation

• Le **nombre d'oxydation** d'un élément (noté $n.o.$) est un critère numérique permettant de caractériser son degré d'oxydation ou de réduction. C'est un nombre entier algébrique noté en chiffres romains.

II.1 Règles de détermination

R₁ À l'état de corps pur simple, un élément n'est ni oxydé ni réduit ; on lui attribue le $n.o.$ 0.

R₂ À l'état d'ion simple (monoatomique), le $n.o.$ d'un élément est égal à la charge de l'ion.

Ex : $n.o.(Cl) = -I$ pour l'élément chlore à l'état d'ion Cl^- .

$n.o.(Al) = +III$ pour l'élément aluminium à l'état d'ion Al^{+3} .

R₃ Dans une molécule (entité neutre), la somme algébrique des $n.o.$ des différents éléments en tenant compte de leur quotité est égal à 0.

R₄ Dans un ion polyatomique, la somme algébrique des $n.o.$ des différents éléments en tenant compte de leur quotité est égal à la charge de l'ion.

R₅ Dans la plupart des composés hydrogénés, le $n.o.$ de l'élément hydrogène est $+I$, excepté dans les hydrures métalliques où il est égal à $-I$.

R₆ Dans la plupart des composés oxygénés, le $n.o.$ de l'élément oxygène est $-II$, excepté dans les peroxydes où il est égal à $-I$.

◇ **Définition** : Une réaction chimique au cours de laquelle le nombre d'oxydation d'au moins un élément varie est une réaction rédox.

II.2 Équilibrage d'une réaction rédox par la méthode des $n.o.$

a Méthode

1 → écrire les réactifs et les produits.

→ repérer les éléments qui subissent une oxydation ($\Delta_1 n.o. > 0$) et ceux qui subissent une réduction ($\Delta_2 n.o. < 0$).

2 → affecter aux réactifs les plus petits coeff. entiers n_1 et n_2 tels que : $n_1 \Delta_1 n.o. + n_2 \Delta_2 n.o. = 0$
appliquer ensuite la règle de conservation des atomes aux produits.

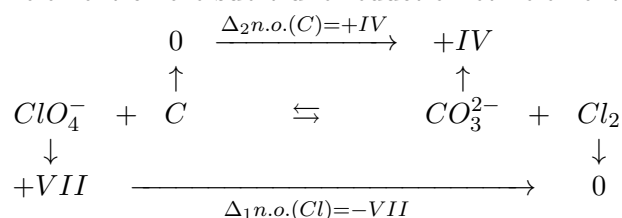
3 → équilibrer les charges en faisant intervenir :
- des ions H_3O^+ ou des protons H^+ en milieu acide ;
- des ions OH^- en milieu basique.

→ la conservation des éléments hydrogène et oxygène est assuré par des molécules d'eau.

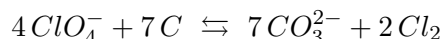
b Exemples

• Exemple de la réaction basique entre ClO_4^- et C , donnant CO_3^{2-} et Cl_2 .

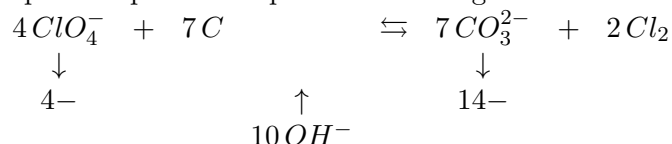
1 L'élément chlore subit une réduction et l'élément carbone une oxydation :



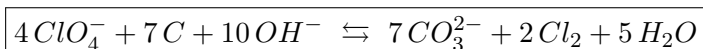
2 Donc, pour avoir $n_1 \Delta_1 n.o. + n_2 \Delta_2 n.o. = 0$, il faut prendre $n_1 = 4$ et $n_2 = 7$, soit :



3 Équation qu'il faut équilibrer en charges et en éléments H et O :

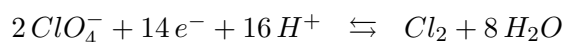


Finalement, en équilibrant avec des molécules d'eau :

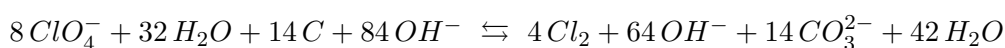
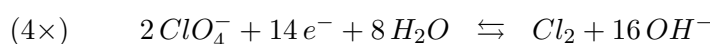


Rq : Il est souvent préférable (surtout en milieu acide) d'utiliser la méthode classique, à savoir : écrire les demi-équations électroniques correspondantes et pratiquer une combinaison linéaire illustrant le transfert d'électrons.

Ici, les couples (ClO_4^-/Cl_2) et (CO_3^{2-}/C) fournissent, en milieu acide, les demi-équations :



Soit, en milieu basique :



Soit, après simplification : $4ClO_4^- + 7C + 10OH^- \rightleftharpoons 7CO_3^{2-} + 2Cl_2 + 5H_2O$.

• **Autres exemples :**

→ Action de MnO_4^- sur Fe^{2+} (couples en jeu : MnO_4^-/Mn^{2+} et Fe^{3+}/Fe^{2+}).

→ Action de l'eau de Javel sur l'eau oxygénée (couples en jeu : ClO^-/Cl^- et O_2/H_2O_2).

• **Rq :** certaines réactions rédox sont des réaction de **dismutation**, un élément y étant à la fois oxydé et réduit (cf. **Cours**).

III Potentiel d'électrode

III.1 Demi-piles et électrodes

◇ **Définition :** On appelle :

- **électrode** un conducteur électrique (métal) qui, en contact avec un électrolyte, assure les échanges d'électrons ;

- **demi-pile** ou **demi-cellule** l'ensemble constitué par les deux espèces oxydant et réducteur d'un couple rédox (*ox/red*) et un électrolyte en contact avec un conducteur qui « concrétise » vers l'extérieur les transferts internes d'électrons.

• Par définition :

- une électrode siège d'une **oxydation** est une **anode** ;

- une électrode siège d'une **réduction** est une **cathode**.

• Il existe une discontinuité du potentiel $V_{\text{métal}} - V_{\text{solution}}$ entre le métal et la solution, notée $E_{ox/red}$, qu'on appelle **potentiel d'électrode**.

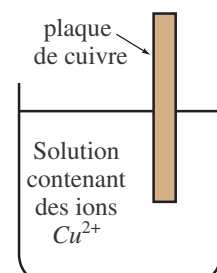
III.2 Les trois types d'électrodes

a) Électrode métallique ou de première espèce

• Cette dénomination désigne le métal M plongeant dans une solution de l'un de ses cations M^{n+} ; on forme ainsi la demi-pile (M^{n+}/M).

• **Ex :** lame de cuivre dans une solution d'ions cuivriques Cu^{+2} .

Notation : $[Cu_{(s)}|Cu^{+2}, c]$.



b) Électrode de seconde espèce

• C'est le métal M plongeant en contact avec un composé ionique (très) peu soluble contenant l'un de ses ions M^{y+} . On forme ainsi la demi-pile (M_xA_y/M).

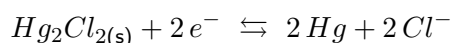
• **Ex1 : l'électrode au calomel (E.C.).**

Notation : $[Hg_{(l)}|Hg_2Cl_{2(s)}|Cl^-, c]$.

Un fil de platine assure le relais extérieur.

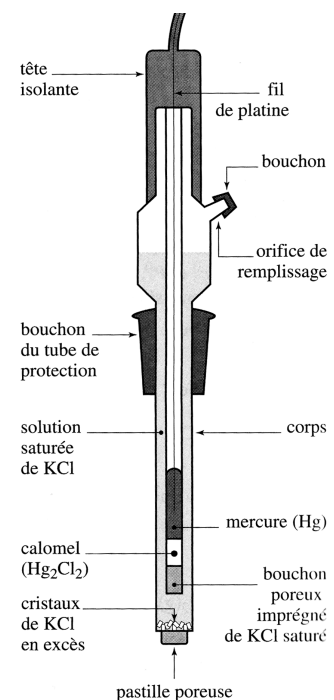
L'électrode est constituée de mercure en contact avec du calomel $Hg_2Cl_{2(s)}$ (chlorure mercureux).

Le couple rédox mis en jeu est ($Hg_2Cl_{2(s)}/Hg$) :



• **Ex2 :** L'électrode au « chlorure d'argent », faisant intervenir le couple $AgCl_{(s)}/Ag$.

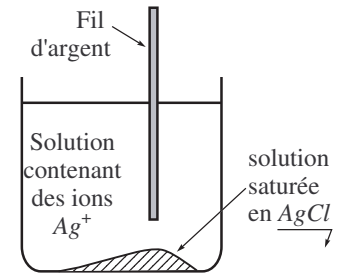
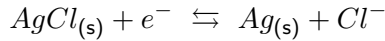
Notation : $[Ag_{(s)}|AgCl_{(s)}|Cl^-, c]$.



Elle est constituée d'une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant un précipité de chlorure d'argent.

Le couple mis en jeu est $(AgCl_{(s)}/Ag_{(s)})$.

Car si on a d'abord $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)}$, du fait de la présence de $AgCl_{(s)}$ il y a très peu d'ions argent et la R.P. rédox s'écrit :

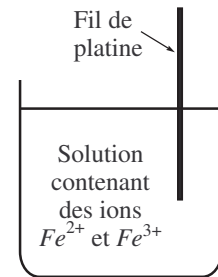


c) Électrode rédox ou de troisième espèce

• Elle est constituée par un fil métallique plongeant dans la solution étudiée. Cette électrode est inerte chimiquement (le plus souvent une lame de platine) : elle ne participe pas aux phénomènes d'oxydoréduction. La solution peut contenir l'oxydant et le réducteur du couple mis en jeu sous forme ionique ou seulement l'une des formes réduite ou oxydée du couple, l'autre forme étant un gaz barbotant dans la solution.

• **Ex1** : Un fil de platine plongeant dans une solution contenant à la fois les ions fer (II) Fe^{2+} et les ions fer (III) Fe^{3+} du couple (Fe^{3+}/Fe^{2+}) . La demi-équation s'écrit : $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$.

Notation : contrairement à l'électrode métallique où une seule concentration peut varier, les deux concentrations de l'oxydant et du réducteur peuvent varier. Il faut donc préciser ce point dans la notation : $[Pt|Fe^{3+}, c_1; Fe^{2+}, c_2]$.

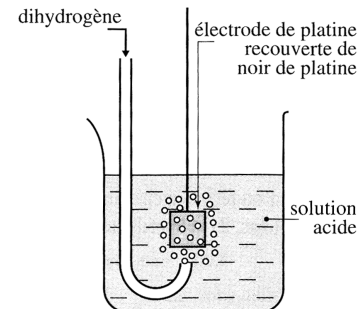


• **Ex2** : L'électrode à hydrogène (E.H.) :

Cette électrode fait partie des électrodes de troisième espèce dite à gaz : une électrode de platine plonge dans une solution acide (H^+). Cette électrode est placée à l'intérieur d'un tube en verre dans lequel arrive un courant de dihydrogène ($H_{2(g)}$) sous une pression fixée P .

Notation : $[Pt|H_{2(g)}, P|H_3O^+, c]$.

Il se produit la réaction rédox : $2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2H_2O$



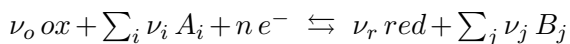
On écrit aussi : $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$

△ Il est nécessaire de préciser la pression du dihydrogène.

IV Formule de Nernst

IV.1 Énoncé

• Elle permet d'exprimer le potentiel d'électrode $E_{ox/red}$ d'un couple à partir de la demi-équation électronique d'échange.



$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{ox}^{\nu_o} \prod_i a_{A_i}^{\nu_i}}{a_{red}^{\nu_r} \prod_j a_{B_j}^{\nu_j}}$$

• A_i représente toute espèce chimique intervenant avec l'oxydant (H_3O^+ , OH^- , H_2O , ...).

• B_j représente toute espèce chimique intervenant avec le réducteur (H_3O^+ , OH^- , H_2O , ...).

• ν_o , ν_r , ν_i et ν_j notent les coefficients stœchiométriques.

• n est le nombre d'électrons transférés.

• $E_{ox/red}^\circ$ correspond au potentiel du couple lorsque toutes les activités sont égales à 1. On l'appelle **potentiel standard**. Il est donné par des tables thermodynamiques comparatives appelées *échelles des potentiels standards*. Ces tables permettent de juger des pouvoirs oxydants relatifs des différents couples les uns par rapport aux autres (cf. leçon suivante).

• $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$ note la constante des gaz parfaits.

- $1 \mathcal{F} \equiv \mathcal{N}_a e = 96485 \text{ C}$: c'est la quantité d'électricité correspondant à une mole de charges élémentaires. On l'appelle le **faraday**.
- T note la température thermodynamique dont la référence habituelle des tables est 298 K (25°C).

Comme, à 25°C on a : $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \simeq 0,06 \log \Rightarrow E_{ox/red} = E_{ox/red}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{ox}^{\nu_o} \prod_i a_{A_i}^{\nu_i}}{a_{red}^{\nu_r} \prod_j a_{B_j}^{\nu_j}}$

- a_{ox} , a_{A_i} , a_{red} et a_{B_j} sont les **activités chimiques** des différentes espèces concernées. On peut retenir, sans approfondir que :

→ $a(X) = 1$ pour un solide X ou un liquide X pur (seul dans sa phase), y compris le solvant eau sous $P^\circ \equiv 1 \text{ bar}$.

→ $a(X) = \frac{[X]}{C^\circ}$ pour tout soluté si la concentration $[X]$ n'est pas trop importante (soluté dilué) ($[X]$ en mol.L^{-1} ; $C^\circ \equiv 1 \text{ mol.L}^{-1}$).

→ $a(X) = \frac{P(X)}{P^\circ}$ pour tout gaz supposé parfait surmontant la solution (P en bar et $P^\circ \equiv 1 \text{ bar}$).

- Retenir donc :

(1) À 25°C : $\nu_o ox + n e^- \rightleftharpoons \nu_r red \quad E_{ox/red} = E_{ox/red}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{ox}^{\nu_o}}{a_{red}^{\nu_r}}$

(2) Lorsque la demi-équation électronique fait intervenir d'autres constituants que les espèces ox et red , les activités de ces constituants figurent aussi dans la formule de NERNST. Ceci revient à ne tenir compte que de leurs concentrations (s'il s'agit de solutés dilués) ou de leurs pressions partielles (s'il s'agit de gaz) à condition d'exprimer les concentrations en mol.L^{-1} et les pression en bar .

IV.2 Exemples

Couples	Demi-équations	Potentiel rédox
(Fe^{3+}/Fe^{2+})	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	$E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^\circ + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$
$(Cu^{2+}/Cu_{(s)})$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	$E_{(Cu^{2+}/Cu_{(s)})} = E_{(Cu^{2+}/Cu_{(s)})}^\circ + \frac{0,06}{2} \log [Cu^{2+}]$
$(Cl_{2(g)}/Cl^-)$	$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	$E_{(Cl_{2(g)}/Cl^-)} = E_{(Cl_{2(g)}/Cl^-)}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{P(Cl_2)}{[Cl^-]^2}$
(MnO_4^-/Mn^{2+})	$MnO_4^- + 5e^- + 8H_3O^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$	$E_{(MnO_4^-/Mn^{2+})} = E_{(MnO_4^-/Mn^{2+})}^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}$
$(H^+/H_{2(g)})$	$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_{2(g)}$	$E_{(H^+/H_{2(g)})} = E_{(H^+/H_{2(g)})}^\circ + 0,06 \log \frac{[H^+]}{\sqrt{P(H_2)}}$

IV.3 Choix d'une électrode de référence

Les potentiels d'électrodes standards E° sont mesurés à une constante près (cf. ci-après). Il convient de faire le choix d'une référence.

- **L'électrode standard à hydrogène (E.S.H.)** : on pose (arbitrairement) : $E_{H^+/H_2}^\circ \equiv 0,00 \text{ V}$

On convient donc que le potentiel d'une électrode à hydrogène E_{H^+/H_2} est nul,

puisque $E_{(H^+/H_{2(g)})} = E_{(H^+/H_{2(g)})}^\circ + 0,06 \log \frac{[H^+]}{\sqrt{P(H_2)}} = 0,00 \text{ V}$ **quelle que soit la température**

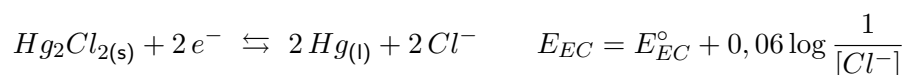
lorsque H^+ et H_2 sont dans leur état standard — c'est-à-dire lorsque $[H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $P(H_2) = 1 \text{ bar}$.

→ On parle d'électrode *standard* à hydrogène.

En fait, la réalisation d'une telle électrode est impossible (on ne peut en donner que des réalisations approchées).

→ On choisit pour références des électrodes dont la réalisation matérielle est plus simple. On parle d'électrodes de référence *secondaires*.

• **L'électrode au calomel saturée (E.C.S.) :**



car $a(Hg_2Cl_{2(s)}) \equiv 1$ (solide pur) et $a(Hg_{(l)}) \equiv 1$ (liquide pur).

De plus, si ce calomel solide est en équilibre avec une solution saturée en chlorure de potassium (KCl), on parle d'électrode au calomel *saturée* :



On peut écrire : $K_s = [K^+][Cl^-]$ en introduisant K_s , produit de solubilité de KCl .

Comme $[K^+] = [Cl^-]$, on en déduit $[Cl^-] = \sqrt{K_s}$; d'où :

$$E_{ECS} = E_{EC}^\circ + 0,03 pK_s$$

Ainsi, le potentiel rédox d'une E.C.S. est indépendant des concentrations de ses constituants.

Il ne dépend que de la température T (car E_{EC}° et pK_s dépendent de T).

$$E_{ECS}(298 \text{ K}) = 0,246 \text{ V}$$

Csqce : Ceci explique l'utilisation courante de cette électrode comme électrode de référence secondaire en TP.

• **L'électrode au « chlorure d'argent »**, faisant intervenir le couple $AgCl_{(s)}/Ag$ est également utilisée comme électrode de référence secondaire, en particulier dans les sondes de pH combinées.

V Piles électrochimiques

V.1 Principe d'une pile

→ Cf Cours.

◇ **Définition :** On appelle **pile électrochimiques** (ou **cellule galvanique**) l'ensemble constitué de la réunion de deux demi-piles, reliées par un pont (ou jonction) électrolytique permettant la migration de certains ions lors du fonctionnement dans le but de maintenir la neutralité électrique.

• Il existe une différence de potentiel E entre les deux électrodes qui sera appelée **f.é.m.** (force électromotrice) de la pile.

• Le pôle \oplus correspond à l'électrode du couple ayant l'oxydant le plus fort ; il est donc le siège d'une **réduction** → le pôle \oplus est une **cathode**.

• Le pôle \ominus correspond à l'électrode du couple ayant le réducteur le plus fort ; il est donc le siège d'une **oxydation** → le pôle \ominus est une **anode**.

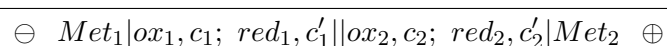
• Lorsque la pile fonctionne (circuit fermé) il se produit une réaction rédox « naturelle » entre les deux couples concernés mais l'oxydation et la réduction se produisant à distance, cela provoque

un courant électrique qui prend la forme :

- d'une circulation d'électrons dans les conducteurs extérieurs
- et d'une circulation d'ions dans la solution électrique et le pont salin ou la paroi poreuse qui relie les deux demi-piles .

- La réaction chimique se faisant spontanément, on parle de réaction **naturelle** : elle libère de l'énergie (sous forme électrique dans une pile alors que dans une solution unique, l'énergie chimique se transforme en énergie thermique).
- **Rq** : l'électrolyse peut être considérée comme le phénomène inverse (réaction chimique anti-naturelle) ; sa mise en œuvre nécessite alors un apport d'énergie électrique (par l'intermédiaire d'un générateur).

- **Notation d'une pile :**



Le Met_1 peut être l'oxydant ox_1 . de même le Met_2 peut être le réducteur red_2 .

V.2 Force électromotrice d'une pile

- La *f.é.m.* d'une pile est égale à la différence des potentiels d'électrodes. **Elle se mesure en branchant un voltmètre (d'impédance très grande) à ses bornes) :**

$$E \equiv E_{\text{ox}_2/\text{red}_2} - E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}$$

avec, en introduisant une notation simplifiée des activités :

$$E_{(\text{ox}_1/\text{red}_1)} = E_{(\text{ox}_1/\text{red}_1)}^\circ + \frac{RT}{n_1 \mathcal{F}} \ln \frac{a'_{\text{ox}_1}}{a'_{\text{red}_1}}$$

$$E_{(\text{ox}_2/\text{red}_2)} = E_{(\text{ox}_2/\text{red}_2)}^\circ + \frac{RT}{n_2 \mathcal{F}} \ln \frac{a'_{\text{ox}_2}}{a'_{\text{red}_2}}$$

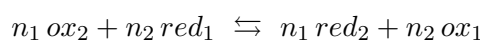
où a' note l'activité en tenant compte des espèces associées et des coefficients stoechiométriques. Donc :

$$E = E_2^\circ - E_1^\circ + \frac{RT}{n_1 n_2 \mathcal{F}} \ln \frac{a'^{n_1}_{\text{ox}_2} a'^{n_2}_{\text{red}_1}}{a'^{n_1}_{\text{red}_2} a'^{n_2}_{\text{ox}_1}}$$

◇ **Définition** : Si la pile est dans l'état standard, par définition, toutes les activités sont égales à 1 ; alors : $E = E^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ$
On appelle E° la **force électromotrice standard**.

V.3 Prédiction des réactions d'oxydoréduction

- Avec une pile, il est possible de prévoir le sens d'évolution d'une réaction rédox.



- **Si $E = E_2 - E_1 > 0$:** Alors l'oxydant 2 est réduit et le réducteur 1 est oxydé (sens \rightarrow).

En effet, la réaction naturelle qui se produit est toujours la réaction entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort.

Le pôle \oplus est bien alors du côté de l'oxydant 2 car celui-ci reçoit les électrons. Et le pôle \ominus est du côté du réducteur 1 car celui-ci libère des électrons.

Ainsi :

le pôle \oplus est du côté du couple ayant l'oxydant le plus fort : (\underline{ox}/red) ;

le pôle \ominus est du côté du couple ayant le réducteur le plus fort : (ox/\underline{red}) .

Et la pile débite un courant électrique tant que $E_{\oplus} \neq E_{\ominus}$, i.e. tant que $E_{(ox_2/red_2)} \neq E_{(ox_1/red_1)}$.

• Si $E = 0$: il y a alors équilibre entre les deux couples rédox. Cet équilibre est caractérisé par une constante K (loi d'action de masse) telle que :

$$K = \frac{a'_{red_2}{}^{n_1} a'_{ox_1}{}^{n_2}}{a'_{ox_2}{}^{n_1} a'_{red_1}{}^{n_2}}$$

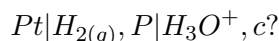
Et puisque $E_{(ox_2/red_2)} = E_{(ox_1/red_1)}$, on peut écrire :

$$E_2^{\circ} + \frac{RT}{n_2 \mathcal{F}} \ln \frac{a'_{ox_2}}{a'_{red_2}} = E_1^{\circ} + \frac{RT}{n_1 \mathcal{F}} \ln \frac{a'_{ox_1}}{a'_{red_1}}$$

$$\ln K = \frac{n_1 n_2 \mathcal{F}}{RT} (E_2^{\circ} - E_1^{\circ}) \quad \Longleftrightarrow \quad \text{à } 25^{\circ}C \quad \log K \simeq \frac{n_1 n_2}{0,06} (E_2^{\circ} - E_1^{\circ})$$

V.4 Mesure de pH : Utilisation de l'électrode à hydrogène

• Puisque mesurer un pH solution c'est s'intéresser à sa concentration en ions H_3O^+ , on a penser associer cette solution à une électrode à hydrogène (E.H.) :



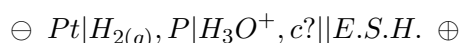
Pour le couple $(H_3O^+/H_{2(g)})$: $H_3O^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_{2(g)}$, la formule de NERNST donne :

$$E_{EH} = \underbrace{E_{(H_3O^+/H_{2(g)})}^{\circ}}_{\equiv 0} + 0,06 \log \frac{[H_3O^+]}{\sqrt{P(H_2)}} = -0,06 pH - 0,03 \log P(H_2)$$

Si le $H_{2(g)}$ utilisé est dans son état standard : $P(H_2) = 1 \text{ bar}$, donc : $E_{EH} = -0,06 pH$.

• Pour mesurer ce pH , il suffit de mesurer la *f.é.m.* d'une pile constituée de cette électrode et d'une électrode de référence. Deux possibilités pour l'électrode de référence :

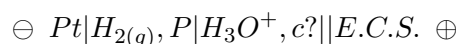
(a) l'électrode de référence est une (E.S.H.) :



Alors, la *f.é.m.* mesurée entre \oplus et \ominus est :

$$E = E_{\oplus} - E_{\ominus} = E_{ESH} - E_{EH} = +0,06 pH$$

(b) l'électrode de référence est une (E.C.S.) :



Alors, la *f.é.m.* mesurée (à 298 K) entre \oplus et \ominus est :

$$E = E_{\oplus} - E_{\ominus} = E_{ECS} - E_{EH} = 0,25 + 0,06 pH$$

VI Remarques et conseils

- Pour l'écriture des demi-équations électroniques, il faut discerner le milieu acide (H_3O^+ et H_2O) du milieu basique (H_2O et OH^-). On ne peut évidemment pas trouver au sein d'une même équation les espèces H_3O^+ et OH^- .

- Il faut connaître l'état physique des constituants (solide, liquide, gaz) pour exprimer leurs activités chimiques.

- Il faut savoir équilibrer l'équation-bilan de la réaction faisant intervenir deux couples rédox. En effet, la constante K caractéristique de la loi d'action de masse se détermine à partir de cette équation.

- La valeur de la constante K permet de savoir si la réaction est plus ou moins avancée (quantitative). K évolue sur un intervalle très (très) grand. Il ne faut donc pas s'étonner de rencontrer deux valeurs de constantes de l'ordre de 10^{-2} pour l'une et de l'ordre de 10^{60} (... ou même plus!) pour l'autre.

- Pour une pile, anode est l'électrode négative et cathode est l'électrode positive. Mais ce n'est pas vrai pour une cellule à électrolyse. Il faut toujours revenir à la définition :

la **C**athode est l'électrode où se produit la rédu**C**tion ;

l'**A**node est l'électrode où se produit l'oxyd**A**tion.