

Transformations
en solution
aqueuse

L'oxydoréduction, partie 2

Chapitre 1

II - Aspects thermodynamiques fondamentaux

II.1 Piles et électrodes en circuit ouvert ; potentiométrie ; loi de Nernst

a) Définition d'une électrode

Définition :

Une électrode est un **conducteur par voie électronique** (métal, graphite, semi-conducteur), sur lequel on peut brancher un circuit extérieur, en contact avec un milieu **conducteur par voie ionique** (solution aqueuse, ou électrolyte solide).
À l'interface entre les deux milieux est présent un ou plusieurs couples d'oxydoréduction.

Présentons trois exemples d'électrodes :

A) électrode de première espèce : fil ou lame de métal M plongeant dans une solution contenant des ions M^{n+} dissous.

Dessiner l'électrode constituée d'un fil d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$. Identifier le couple Ox/Red présent à l'interface et écrire la demi-équation électronique.

TP : Voici comment se présente l'électrode d'argent au laboratoire



Remarque : une telle électrode est qualifiée d'électrode **attaquable**. Le métal fait partie du couple. Si du courant traverse l'électrode, du métal peut être produit ou consommé.

B) électrode de deuxième espèce : fil ou lame d'un métal M plongeant dans une solution, en présence d'un solide ionique contenant l'ion M^{n+}

Dessiner l'électrode constituée d'un fil d'argent plongeant dans une solution de chlorure de potassium KCl, dans laquelle on a introduit quelques gouttes de nitrate d'argent $AgNO_3$. Identifier le couple Ox/Red présent à l'interface mettant en jeu le solide ionique et écrire la demi-équation électronique.

C) électrode de troisième espèce : fil ou lame d'un métal noble, le **platine**, plongeant dans une solution où les deux membres Ox et Red d'un couple sont des solutés.

Par exemple, si on veut constituer une électrode avec le couple $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$, aucun métal n'apparaît dans le couple... C'est pourquoi on introduit un métal noble, dont le rôle est uniquement d'être le conducteur par voie électronique, sans participer aux couples Ox/Red. Le métal choisi conventionnellement pour jouer ce rôle est le **platine**.

Dessiner l'électrode constituée d'un fil de platine plongeant dans une solution obtenue en mélangeant du sulfate ferreux $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ et du sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dans une solution contenant de l'acide sulfurique (pour éviter tout risque de précipitation des ions du fer avec HO^- , voir chapitre 3). Identifier le couple Ox/Red présent à l'interface et écrire la demi-équation électronique.

TP : Voici comment se présente l'électrode de platine au laboratoire



Remarque : une telle électrode est qualifiée d'électrode **inattaquable**. Le métal est noble, il n'est pas altéré lorsqu'on utilise l'électrode.

b) Apparition d'une différence de potentiel (ddp) à l'interface

Pour comprendre le phénomène général qui se produit lorsqu'on plonge un métal dans une solution, partons d'une situation modèle la plus simple possible : on plonge un fil d'argent dans de l'eau pure.

Ce serait l'électrode A du paragraphe précédent... avec une concentration nulle en nitrate d'argent.

Schéma :

Si on s'intéresse toujours au couple $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+/\text{Ag}_{(\text{M})}$, on peut écrire la demi-équation électronique :

Si on « zoome » au niveau de l'interface métal-solution :

À l'instant initial (on vient de plonger le fil d'argent dans l'eau), $[Ag^+] = 0$.
La vitesse de la demi-équation électronique dans le sens indirect (sens 2) est donc nécessairement nulle.

Par contre, la vitesse dans le sens 1 n'est pas nulle : *dessiner ce qui se passe au niveau microscopique !*

La situation s'apparente à la charge d'un condensateur : une « plaque » chargée négativement (le métal) séparée d'une « plaque » chargée positivement (la solution), par une distance ℓ (un « coussinet » de molécules d'eau de solvation). *Schématiser cette situation...*

Le résultat est l'apparition **d'une différence de potentiel** entre le métal et la solution.

Le métal est un milieu équipotentiel puisque la circulation des porteurs de charge (électrons) y est libre. On note V_M son potentiel.

De même pour la solution (ions mobiles). On note V_S son potentiel.

Lorsqu'on plonge un métal dans l'eau, il s'établit une différence de potentiel $V_M - V_S$ de part et d'autre de l'interface.

Au fur et à mesure que cette « charge » se produit, des ions Ag^+ sont libérés, leur concentration augmente donc... et la vitesse v_2 initialement nulle augmente.

Nécessairement, au bout d'une certaine durée, l'équilibre de la demi-équation va être atteint et la valeur $V_M - V_S$ se fixe.

Cette valeur $V_M - V_S$, lorsqu'elle n'évolue plus, est donc caractéristique de l'équilibre de la demi-équation électronique à l'interface.

Aspect cinétique : la réalisation de cet équilibre prend un certain temps... extrêmement variable selon les couples et la nature du métal.

- Certains couples sont dits « **lents** » : dans ce cas, la valeur $V_M - V_S$ évolue dans le temps ; si on la mesurait avec un voltmètre, on aurait un affichage évolutif, instable...

- Pour d'autres couples dit « **rapides** », les échanges électroniques à la surface sont tellement faciles, que la mise en équilibre est quasi-instantanée : dès qu'on plonge l'électrode dans la solution, l'équilibre est atteint en une fraction de seconde. On obtient donc immédiatement la valeur d'équilibre de $V_M - V_S$. La mesure avec un voltmètre donne des valeurs stables et reproductibles.

Cette année, on n'étudiera que des électrodes à couples Ox/Red rapides. La ddp $V_M - V_S$ sera toujours la valeur lorsque la demi-équation électronique à l'interface est à l'**équilibre thermodynamique**.

Les trois électrodes vues en exemple dans le paragraphe précédent sont des électrodes rapides.

L'année prochaine, vous étudierez des couples lents dans un chapitre consacré à la cinétique des réactions d'oxydoréduction.

La ddp $V_M - V_S$ d'un couple rapide, étant caractéristique de l'équilibre de la demi-équation électronique, **sa valeur en volts sera une grandeur physique caractéristique de cet équilibre**.

Elle dépendra essentiellement :

- De la **nature du couple Ox/Red**, c'est-à-dire du pouvoir oxydant de Ox et du pouvoir réducteur de Red dans le couple Ox/Red ;
- De la **température** ;
- Des **activités des différentes espèces de la demi-équation électronique**

Ainsi, on retrouve le fait que $V_M - V_S$ va obéir à une **loi d'équilibre**, qui rappelle la loi de Guldberg et Waage pour les réactions « ordinaires » ($K^\circ(T) = Q_{eq}$)...

L'équivalent de la loi de Guldberg et Waage en électrochimie est la loi de Nernst, que l'on va énoncer dans les paragraphes suivants.

c) Réalisation d'une pile en circuit extérieur ouvert

Se pose maintenant une question pragmatique :

« Cette valeur $V_M - V_S$ est donc une grandeur expérimentale caractérisant l'équilibre chimique. Mais comment fait-on concrètement pour la **mesurer ???** »

Proposer un dispositif de mesure...

Conclusion : Pour faire une mesure en électrochimie, il faut toujours mettre en jeu deux électrodes, c'est-à-dire constituer une pile.

Faire le schéma de deux électrodes, et schématiser un voltmètre, branché pour faire une mesure...

... et exprimer ce que l'on mesure avec ce dispositif :

$$V_{M,D} - V_{M,G} =$$

Conclusion : avec un tel montage, $V_{S,D}$ et $V_{S,G}$ ne sont pas liées.

La ddp $V_{S,D} - V_{S,G}$ peut prendre n'importe quelle valeur, elle n'a aucune signification...

La valeur $V_{M,D} - V_{M,G}$ n'a donc aucune signification non plus dans ces conditions !

Dessiner alors le schéma général d'une pile :

Rôle d'une jonction électrolytique :

Une jonction électrolytique a pour but de mettre les deux solutions au même potentiel. Lorsqu'elle est idéale elle assure : $V_{S,D} = V_{S,G}$ à courant nul

(en pratique, une jonction n'est jamais parfaitement idéale. Il subsiste une ddp $V_{S,D} - V_{S,G}$ appelée ddp de jonction. On supposera que cette ddp de jonction est toujours négligeable.)

Exprimer ce que l'on mesure avec ce dispositif, si la ddp de jonction est nulle :

$$V_{M,D} - V_{M,G} =$$

De quoi est constituée une jonction électrolytique ?

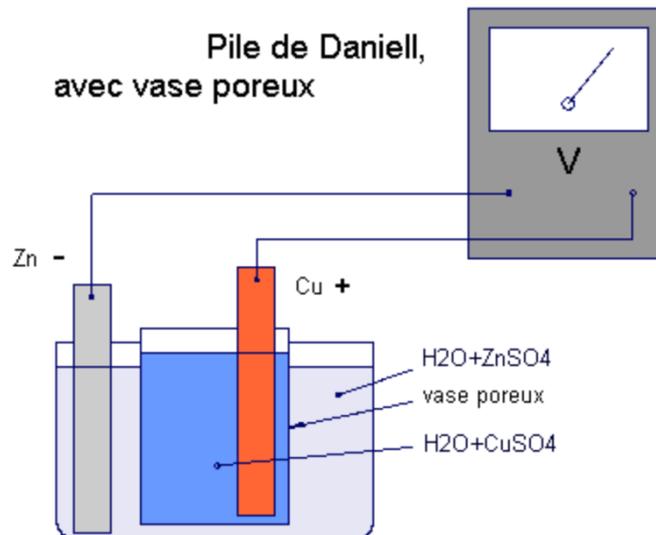
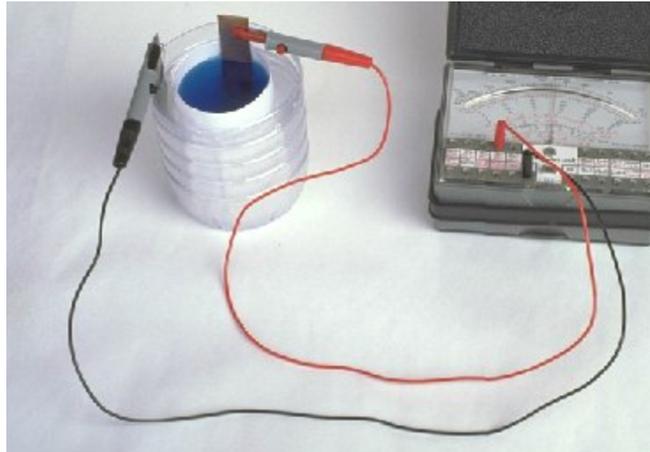
- souvent, c'est un **pont salin** :



Un pont salin est constitué d'un gel imbibé d'une solution très conductrice : en générale, une solution saturée de KCl , de KNO_3 ou de NH_4NO_3 .

Note : Les électrolytes choisis pour constituer les ponts salins permettent de minimiser les ddp de jonction résiduelles. On n'entrera pas dans les détails dans ce cours...

- parfois, on utilise une **membrane poreuse**, qui permet le passage des ions sans que les solutions se mélangent :



- et parfois même, aucune séparation n'est nécessaire, lorsque la solution est la même pour les deux électrodes !

d) Potentiométrie ; potentiel d'électrode par rapport à une référence

Comme on vient de le voir, on ne sait mesurer que des ddp aux bornes d'une pile, donc mettant en jeu **deux** électrodes.

Comment alors attribuer une valeur en volts à **une** électrode en particulier, quand on ne s'intéresse qu'à **une seule** ?

Pour résoudre ce problème, il a été convenu de choisir une électrode particulière qui sert de **référence** universelle.

L'électrode choisie internationalement pour être l'électrode de référence de l'électrochimie est appelée : **l'électrode standard à hydrogène (ESH)**.

Ainsi, quand on veut étudier une électrode particulière (par exemple l'électrode A décrite au début de ce cours), on va **définir** comme POTENTIEL DE CETTE ÉLECTRODE, noté E_A (ou $E_{Ag^+/Ag}$) la valeur de la tension à vide de la **pile** constituée par cette électrode d'une part et par l'ESH d'autre part.

Schéma de principe de la pile permettant de définir le potentiel d'une électrode :

Par construction, on a nécessairement : $E_{ESH} = 0$.

Pour préciser tout cela, on se réfère au **document 2** du polycopié.

N.B. Comme l'ESH est une électrode théorique qui n'existe pas, on utilise au laboratoire d'autres électrodes de référence, comme l'électrode de référence au calomel (ECS).

On étudiera cette électrode en TP.

e) La Loi de Nernst (1889)

La loi de Nernst est la loi fondamentale de l'électrochimie.

On la doit à **Walther Hermann Nernst** (1864-1941), physicien et chimiste allemand (Prix Nobel de chimie 1920).

Cette loi est, en quelque sorte, l'équivalent de la loi de Guldberg et Waage en termes d'électrochimie. Elle exprime le lien entre les activités des constituants d'une demi-équation électronique à l'équilibre et le potentiel d'électrode qui met en jeu ce couple.

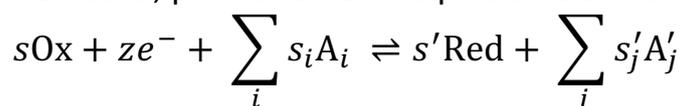
Avant de pouvoir l'énoncer, il faut définir une grandeur équivalente à K° , qui va caractériser chaque demi-équation électronique et qu'on pourra répertorier dans des tables.

Cette grandeur est le **potentiel standard d'un couple** (ou plus exactement, d'une demi-équation électronique associée à ce couple).

Pour définir cette grandeur, on étudie le **document 3** du polycopié.

On peut alors énoncer la loi de Nernst... et étudier pour cela le **document 4** du polycopié.

Recopier la loi de Nernst ici, pour une demi-équation électronique :



* en version « température quelconque » :

* en version « à 298 K » (25°C) :

Attention !

Les conditions d'application de la loi de Nernst sont les mêmes que celles de la loi de Guldberg et Waage :

- il faut être à **l'équilibre** ;
- **tous les constituants doivent être présents !**

Autrement dit, si une rupture d'équilibre s'est produite et qu'un constituant est absent, la loi n'est pas applicable !!!)

Exemples :

Appliquer la loi de Nernst :

- à chacune des électrodes décrites dans le paragraphe 1 :

- à une électrode à hydrogène non standard :

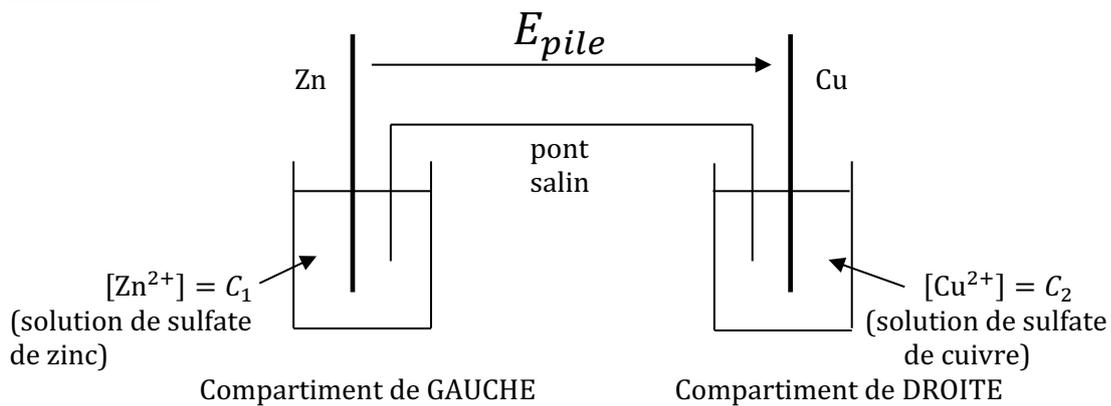
f) Tension à vide d'une pile

On prend comme exemple la pile Daniell schématisée au **document 5** du polycopié.

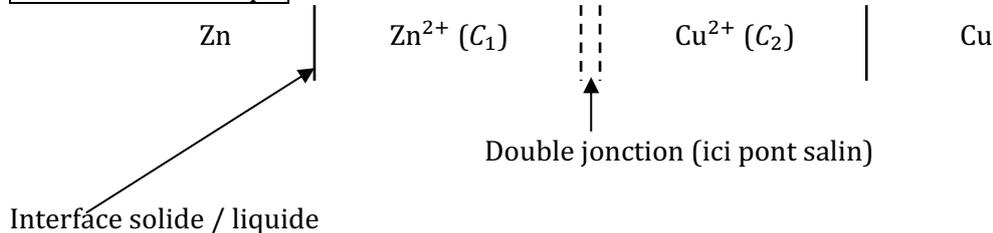
Important : dans ce paragraphe, aucun circuit extérieur n'est branché sur la pile donc elle ne débite aucun courant : $i = 0$

On ne branche qu'un voltmètre. La tension aux bornes est alors appelée **tension à vide** de la pile (*anciennement « f.é.m. », force électromotrice*)

Description



Notation schématique



Tension à vide algébrique conventionnelle : $E_{pile} = E_{droite} - E_{gauche}$

... où E_{droite} et E_{gauche} désignent respectivement les potentiels des électrodes de droite et de gauche de la pile en référence à l'E.S.H.

Exemple d'application

Déterminer la valeur en volts de la tension à vide d'une pile Daniell, où $C_1 = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_2 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Données : $E^\circ(\text{Zn}_{(aq)}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}) = E^\circ_1 = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = E^\circ_2 = +0,34 \text{ V}$
 $E^\circ(\text{Zn}_{(aq)}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}) = -0,76 \text{ V}$

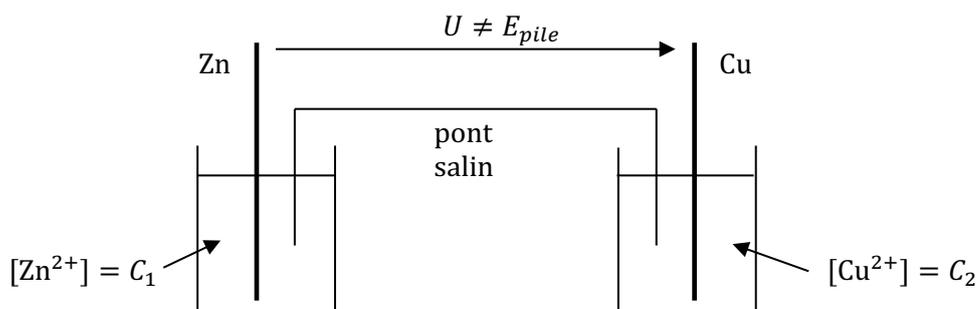
Quelle est l'expression littérale de la tension à vide en fonction de C_1 et C_2 ?

II.2 Fonctionnement d'une pile en circuit fermé

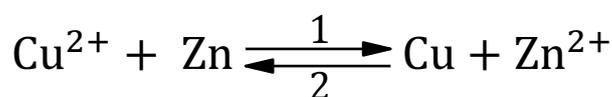
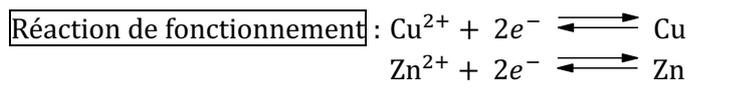
On reprend l'exemple du **document 5**, mais cette fois en branchant un circuit extérieur. La pile va alors débiter du courant, pour alimenter des récepteurs (ampoule, moteur...).

a) Réaction de fonctionnement

Description



Schématiser sur le schéma ci-dessus le déplacement des porteurs de charge dans les différentes parties de la pile.



Conséquence de la polarité de la pile : La polarité de la pile (où est le pôle + et où est le pôle -) permet de déterminer quel sera le **sens spontané d'évolution de la réaction de fonctionnement si on ferme le circuit extérieur**. Le raisonnement est alors le suivant :

- Si $E_{pile} > 0 \Leftrightarrow$ pôle + à droite, alors si on ferme le circuit extérieur, les électrons apparaissent à l'électrode de gauche (négative), circulent dans le circuit extérieur, et sont consommés à l'électrode de droite. Il y a donc **oxydation du zinc, qui est l'anode, et réduction du cuivre, qui est la cathode**. La réaction de fonctionnement évolue donc dans le **sens 1**.
- Si $E_{pile} < 0 \Leftrightarrow$ pôle + à gauche, c'est le contraire. La réaction évolue dans le **sens 2**, le cuivre est **oxydé (anode)** et le zinc est **réduit (cathode)**.

Définition anode/cathode :

L'anode est le siège d'une

La cathode est le siège d'une

N.B. Différences fondamentales entre la « pile qui débite » et la « pile en circuit ouvert » :

- Lorsque la pile débite, la tension à ses bornes, noté U , **n'est plus égale à la tension à vide** (elle est toujours inférieure en valeur absolue).

La valeur de U et de l'intensité i qui s'établit s'appelle le « point de fonctionnement » du circuit. Il dépend des caractéristiques courant/tension de la pile (cinétique des réactions aux électrodes, résistance interne...) et des caractéristiques des récepteurs branchés dans le circuit extérieur.

En pratique, si le courant est assez faible (résistances élevées), U reste proche de E_{pile} mais, au contraire, en cas de court-circuit, U tend à s'annuler !

Bien se rappeler : si on veut mesurer E_{pile} pour une pile qui a fonctionné, il faut d'abord ouvrir le circuit extérieur puis mesurer la tension avec un voltmètre.

Une fois cette mesure faite, on peut rebrancher le circuit extérieur...

- Lorsque du courant passe dans la pile, les solutions ne sont plus des milieux équipotentiels, ce sont des milieux résistants (ils ont une conductivité électrique dépendant des ions porteurs de charge...). Le pont salin est également résistant... Son rôle est **d'assurer le passage du courant électrique**. Sans lui, le circuit serait ouvert et la pile ne pourrait fonctionner !

b) Évolution d'une pile, exercice

Reprendre l'exemple de la pile Daniell, et imaginer qu'on lui fait débiter du courant jusqu'à épuiser 90% des ions Cu^{2+} ...

Quelle est alors la tension à vide de la pile ?

Comment trouver l'état final de la pile ?..

Deux situations sont possibles en fonction du réactif limitant !
C'est un problème de bilan de matière !

- première hypothèse, **Zn s'épuise le premier.**

Que va-t-il alors se passer ?..

- deuxième hypothèse, Cu^{2+} s'épuise le premier.

Donner alors l'expression de E_{pile} dans l'état final, c'est-à-dire quand la pile est usée :

Calculer alors $\frac{[\text{Zn}^{2+}]_f}{[\text{Cu}^{2+}]_f}$ et conclure...

Dans la pile usée, la réaction de fonctionnement n'évolue plus.
Si tous les constituants sont encore présents, c'est donc une **situation équivalente à un équilibre chimique de la réaction de fonctionnement.**

II.3 Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

a) Potentiel de solution E et unicité du potentiel à l'équilibre

On envisage maintenant une solution aqueuse, contenant diverses oxydants et réducteurs (solutés ou corps condensés purs ou gaz au contact de la solution...) :

Dans un tel système, tous les Ox_i et tous les Red_j se trouvent en contact direct. On peut donc écrire toutes les réactions de chaque oxydant Ox_i avec chaque réducteur Red_j , calculer les quotients réactionnels de chaque réaction, les comparer avec les constantes d'équilibre respectives...

A priori $Q \neq K^\circ$ pour chacune de ces réactions... elles vont toutes évoluer, soit jusqu'à rupture d'équilibre, soit jusqu'à l'équilibre chimique...

Au bout d'une certaine durée (assez courte si on ne s'intéresse qu'aux cas de réactions rapides), le système cesse d'évoluer.

Toutes les réactions entre les espèces Ox_i et Red_j qui sont encore présentes sont alors à l'équilibre chimique.

Par exemple : on mélange des solutions contenant, entre autres, des ions Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ce^{4+} et Ce^{3+} ... écrire la réaction qui se produit. Cette réaction est quasi-instantanée ; conduit-elle nécessairement à un état d'équilibre ? Si oui, écrire la relation de Guldberg et Waage.

Que se passerait-il alors si, dans la solution précédente, on plongeait un fil de platine ?..

- le platine est noble, donc...

- en faisant cela, le fil de platine devient une électrode... On peut donc mesurer son potentiel E (par rapport à une ESH)...

Ainsi, si on plonge un fil de platine dans une solution, on peut toujours constituer une électrode à partir de n'importe quelle solution.

Le potentiel d'une telle électrode, noté E , est parfois appelé simplement le potentiel *de la solution*.

Autrement dit :

On appelle potentiel de solution, noté E , le potentiel d'électrode que prendrait un fil de platine que l'on plongerait dans la solution, par rapport à l'ESH.

Si tous les couples Ox/Red présents sont rapides, alors toutes les demi-équations électroniques se mettent à l'équilibre à la surface de l'électrode, ce qui conduit à la valeur $V_{Pt} - V_S$ que l'on mesure au travers de E .

Comme il y a plusieurs couples en présence, cela veut dire que la formule de Nernst doit nécessairement donner la même valeur pour tous les couples... la valeur de E !

Ce résultat est absolument fondamental :

Dans un système **à l'équilibre**, il y a **unicité du potentiel** de la solution. La formule de Nernst donne la même valeur quel que soit le couple auquel on l'applique.

Attention, ceci n'est valable que pour tous les couples **à l'équilibre**... Se méfier des couples « lents » qui ne sont pas forcément à l'équilibre au moment où on fait la mesure... et bien s'assurer, quand le couple met en jeu un corps condensé pur (métal solide, mercure liquide, solide ionique...) que celui-ci est présent !!!

Pour l'exemple précédent, on peut écrire, **lorsqu'on est à l'équilibre**, que le potentiel de cette solution vaut :

Pour tous les systèmes à l'équilibre, on pourra écrire des relations de ce type. Comme [Ox] est au numérateur sous le log et [Red] au dénominateur, on en déduit que plus un milieu est riche en oxydants, plus son potentiel est élevé, plus il est riche en réducteurs plus son potentiel est bas...

Ainsi, E se révèle être un **paramètre essentiel** pour décrire l'état d'une solution aqueuse (au même titre que le pH, qui mesure la « richesse en protons » d'une solution).

Par une simple mesure de E , on peut connaître le « pouvoir oxydant » d'une solution (ou le « pouvoir réducteur »), c'est-à-dire sa richesse en oxydants par rapport aux réducteurs.

Si une solution A a un potentiel supérieur à une solution B ($E_A > E_B$), cela signifie qu'elle est plus « oxydante » que la solution B.

Ceci est cohérent avec ce qu'on a dit sur les piles. Si on associe ceux deux solutions pour un faire une pile, le pôle + sera l'électrode A et le pôle – la B... cela veut bien dire que si on ferme le circuit, B a tendance à libérer des électrons et A à les capter... B est donc plus réductrice et A plus oxydante.

b) Application : expression de la constante d'équilibre K° d'une réaction d'oxydoréduction à partir des potentiels standard E° des couples

- La connaissance de la valeur de la constante d'équilibre est nécessaire pour déterminer les sens d'évolution prévisibles des réactions et déterminer l'état final (cours du début de l'année).

Or les valeurs de K° des réactions d'oxydoréduction ne sont généralement pas données dans les tables. En revanche, on trouve aisément les E° des couples. Comme on va le voir ici, il est très facile de calculer K° à partir des E° !

- On commence par un exemple.

Réécrire ici la réaction de l'exemple précédent, la loi de Guldberg et Waage, et les expressions du potentiel d'électrode (voir paragraphe a) :

En déduire l'expression de K° en fonction de $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ et $E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$

Application numérique :

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ V} \text{ et } E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = +1,74 \text{ V}$$

... donc $K^{\circ} =$

Généralisation et échelle des potentiels standard :

Soient deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 tels que $E^{\circ}_1 > E^{\circ}_2$.

(note : pour simplifier, on va prendre des demi-équations électroniques $\text{Ox}_1 + z_1 e^- = \text{Red}_1$ et $\text{Ox}_2 + z_2 e^- = \text{Red}_2$, mais tout ce qu'on va faire ici serait valable avec des demi-équations contenant d'autres espèces).

Placer cette situation sur une échelle de potentiels standard :

Écrire la réaction d'oxydoréduction entre Ox_1 et Red_2

Établir l'expression de K° en fonction de E°_1 et E°_2 :

On trouve :

$$K^\circ = 10^{\left(\frac{z}{e^\circ}\right)(E^\circ_1 - E^\circ_2)}$$

... où z est le nombre d'électrons « échangés »

Cette relation peut être apprise par cœur, mais ce n'est pas strictement exigible car elle doit pouvoir être retrouvée rapidement par la méthode précédente.

Conséquence :

Cette formule nous montre un point essentiel :

Si $E^\circ_1 > E^\circ_2$, alors $K^\circ > 1$... la réaction est favorable dans le sens direct.

Ceci se visualise sous la forme de la « règle du gamma » (cette « règle » est un moyen mnémotechnique... éviter de l'évoquer à l'écrit).

Cela signifie que Ox_1 est un meilleur oxydant que Ox_2 ou, ce qui revient au même, que Red_2 est un meilleur réducteur que Red_1 .

L'échelle des potentiels standard est donc une échelle permettant de classer les couples par pouvoir oxydant ou par pouvoir réducteur croissant.

Inscrire « pouvoir oxydant croissant » et « pouvoir réducteur croissant » sur l'échelle.

Pour finir ce paragraphe, quelques ordres de grandeur à avoir en tête...

- les potentiels standard que l'on trouve dans les tables peuvent avoir des valeurs d'environ -3 V pour les réducteurs les plus puissants (comme Na^+/Na), jusqu'à des valeurs d'environ $+3\text{ V}$ pour les oxydants les plus puissants (comme F_2/F^-).

On rencontrera plus usuellement des couples situés entre -1 V et $+2\text{ V}$.

- estimer la valeur de K° pour deux couples très rapprochés sur l'échelle, par exemple avec un écart de $0,2\text{ V}$:

Conclure :