

Pile (électrochimique)

Réaction d'oxydoréduction

Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction $E(Ox/Red)$

Relation de Nernst vu en PCSI

Prévision du sens d'évolution d'une réaction redox. Calcul de la constante d'équilibre

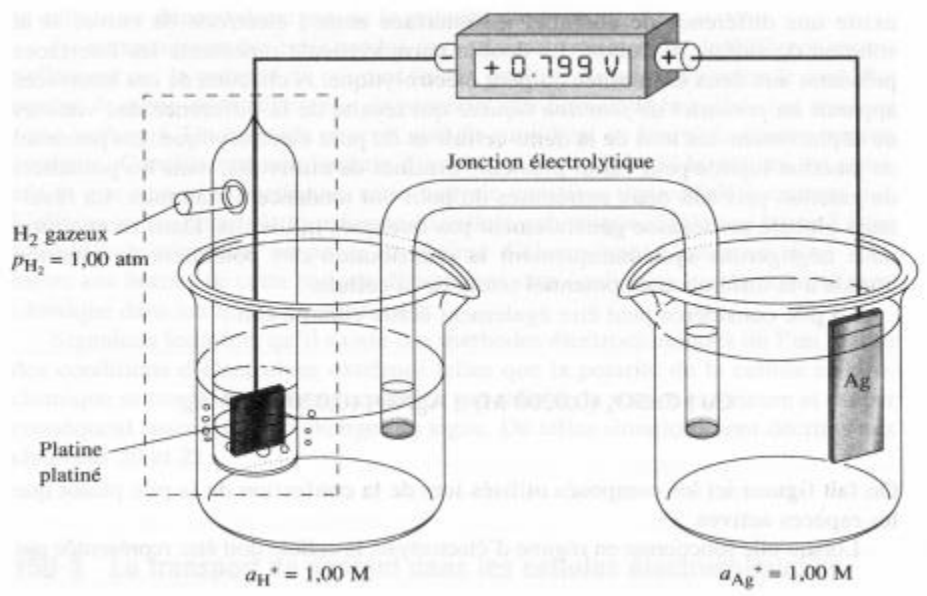
Influence du pH

Définition empirique de $E(\text{Ox/Red})$?

On construit la pile suivante : $\text{Pt}|\text{H}_{2(\text{g})} (p=1 \text{ bar}) | \text{H}^+ (\text{pH}=0) || \text{Ox, Red} | \text{Pt}$

Par définition : $E(\text{Ox/Red}) = V(\text{Pt, droite}) - V(\text{Pt, gauche})$

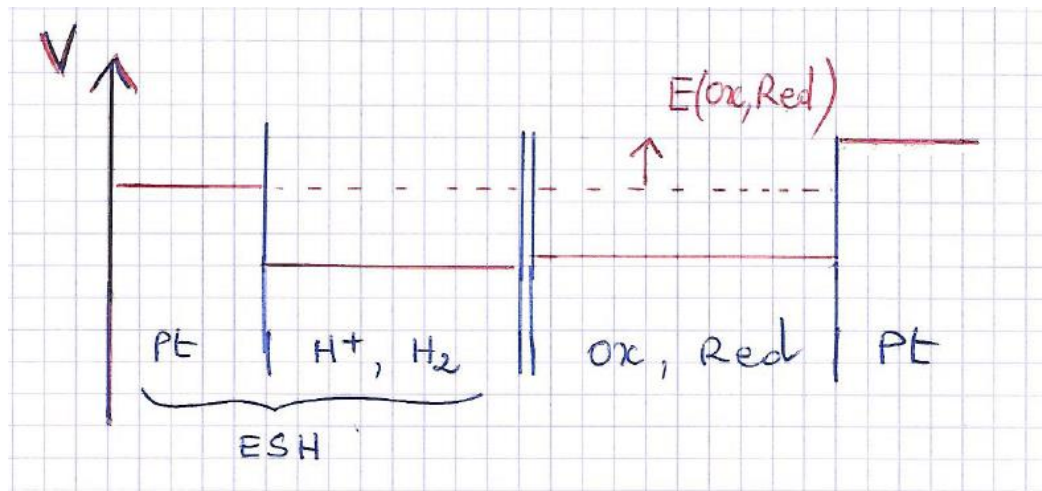
$E(\text{Ox/Red})$ est une grandeur algébrique



Une électrode standard à hydrogène (encadré) utilisée pour la mesure du potentiel standard d'oxydo-réduction de la demi-réaction $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$.

Qu'a-t-on mesuré ?

Différence de potentiel interfaciale : c'est la différence de potentiel électrique qui apparait à l'interface de deux phases conductrices de nature différente.



De quels paramètres dépend $E(\text{Ox/Red})$?

Peut-on prévoir par calcul la valeur d'un potentiel redox ?

Relation de Nernst à 25°C :

« a Ox » + ne⁻ = « b Red »

$$\ll E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox})^a}{a(\text{Red})^b} \right) \gg \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Il faut Ox et Red en présence

Expression des ai ?

Donner l'expression de la loi de Nernst pour les couples redox suivants :





a) $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$; b) $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)}$; c) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; d) $\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$; e) $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}$; f) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

E et E° sont des grandeurs intensives

Comment déterminer E° ?

E° dépend de T ; 0,06 V = (RT/F).ln10 à 25°C

E°(H⁺/H₂(g)) = 0 V à toute T

| Espèces [†] | Demi-réaction de réduction | E°, V |
|---|--|---|
| LA FORME OXYDÉE EST UN OXYDANT FORT | | |
| F ₂ /F ⁻ | F ₂ (g) + 2 e ⁻ → 2 F ⁻ (aq) | +2,87 |
| Au ⁺ /Au | Au ⁺ (aq) + e ⁻ → Au(s) | +1,69 |
| Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ | Ce ⁴⁺ (aq) + e ⁻ → Ce ³⁺ (aq) | +1,61 |
| MnO ₄ ⁻ , H ⁺ /Mn ²⁺ | MnO ₄ ⁻ (aq) + 8 H ⁺ (aq) + 5 e ⁻ → Mn ²⁺ (aq) + 4 H ₂ O(l) | +1,51 |
| Cl ₂ /Cl ⁻ | Cl ₂ (g) + 2 e ⁻ → 2 Cl ⁻ (aq) | +1,36 |
| Cr ₂ O ₇ ²⁻ , H ⁺ /Cr ³⁺ | Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14 H ⁺ (aq) + 6 e ⁻ → 2 Cr ³⁺ (aq) + 7 H ₂ O(l) | +1,33 |
| O ₂ , H ⁺ /H ₂ O | O ₂ (g) + 4 H ⁺ (aq) + 4 e ⁻ → 2 H ₂ O(l) | +1,23  |
| | | +0,81 à pH = 7 |
| Br ₂ /Br ⁻ | Br ₂ (l) + 2 e ⁻ → 2 Br ⁻ (aq) | +1,09 |
| NO ₃ ⁻ , H ⁺ /NO | NO ₃ ⁻ (aq) + 4 H ⁺ (aq) + 3 e ⁻ → NO(g) + 2 H ₂ O(l) | +0,96 |
| Ag ⁺ /Ag | Ag ⁺ (aq) + e ⁻ → Ag(s) | +0,80 |
| Fe ³⁺ /Fe ²⁺ | Fe ³⁺ (aq) + e ⁻ → Fe ²⁺ (aq) | +0,77 |
| I ₂ /I ⁻ | I ₂ (s) + 2 e ⁻ → 2 I ⁻ (aq) | +0,54 |
| O ₂ /OH ⁻ | O ₂ (g) + 2 H ₂ O + 4 e ⁻ → 4 OH ⁻ (aq) | +0,40  |
| | | +0,81 à pH = 7 |
| Cu ²⁺ /Cu | Cu ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Cu(s) | +0,34 |
| AgCl/Ag, Cl ⁻ | AgCl(s) + e ⁻ → Ag(s) + Cl ⁻ (aq) | +0,22 |
| H ⁺ /H ₂ | 2 H ⁺ (aq) + 2 e ⁻ → H ₂ (g) | 0, par définition  |
| Fe ³⁺ /Fe | Fe ³⁺ (aq) + 3 e ⁻ → Fe(s) | -0,04 |
| O ₂ /HO ₂ ⁻ , OH ⁻ | O ₂ (g) + H ₂ O(l) + 2 e ⁻ → HO ₂ ⁻ (aq) + OH ⁻ (aq) | -0,08 |
| Pb ²⁺ /Pb | Pb ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Pb(s) | -0,13 |
| Sn ²⁺ /Sn | Sn ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Sn(s) | -0,14 |
| Fe ²⁺ /Fe | Fe ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Fe(s) | -0,44 |
| Zn ²⁺ /Zn | Zn ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Zn(s) | -0,76 |
| H ₂ O/H ₂ , OH ⁻ | 2 H ₂ O(l) + 2 e ⁻ → H ₂ (g) + 2 OH ⁻ (aq) | -0,83  |
| | | -0,42 à pH = 7 |
| Al ³⁺ /Al | Al ³⁺ (aq) + 3 e ⁻ → Al(s) | -1,66 |
| Mg ²⁺ /Mg | Mg ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Mg(s) | -2,36 |
| Na ⁺ /Na | Na ⁺ (aq) + e ⁻ → Na(s) | -2,71 |
| K ⁺ /K | K ⁺ (aq) + e ⁻ → K(s) | -2,93 |
| Li ⁺ /Li | Li ⁺ (aq) + e ⁻ → Li(s) | -3,05 |
| LA FORME RÉDUITE EST UN RÉDUCTEUR FORT | | |

Les électrodes de références secondaires

Tableau 1 : Potentiels redox de quelques électrodes de référence à 25°C

| Électrode de référence | E (V) |
|--|-------|
| $\text{Hg(l)} \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} \text{KCl}_{\text{sat}}$ (ECS) | 0,24 |
| $\text{Ag(s)} \text{AgCl(s)} \text{KCl}_{\text{sat}}$ | 0,20 |
| $\text{Hg(l)} \text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)} \text{K}_2\text{SO}_{4\text{sat}}$ | 0,64 |
| $\text{Hg(l)} \text{HgO(s)} \text{NaOH } 0,1\text{M}$ | 0,93 |

*Entretien ?
En bon état ?*

Figure 2 : Electrode au calomel saturé
[1]

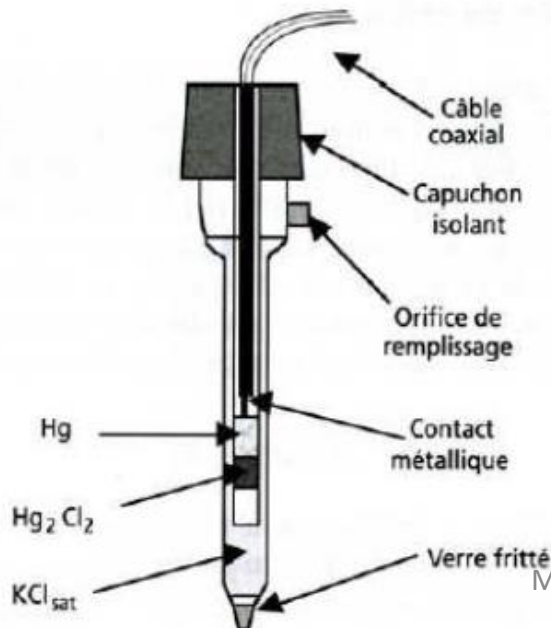


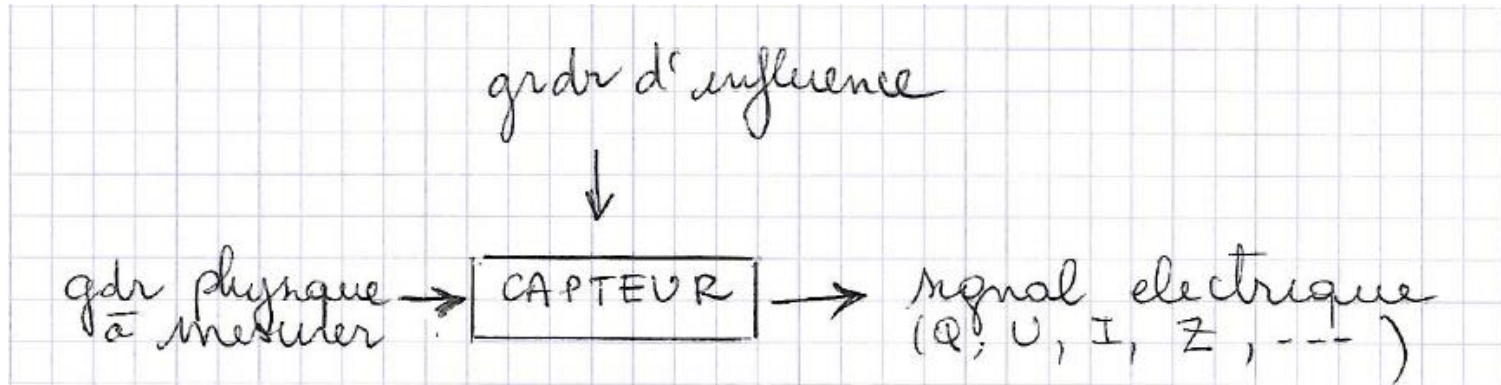
Figure 3 : électrode de référence Ag/AgCl avec double jonction



M2 SPC prépa agreg phys

*Demi-équation électronique ?*⁶

Capteur électrochimique



Capteur électrochimique : potentiométrique, conductimétrique ou ampérométrique

Capteur potentiométrique (à courant nul) : le potentiel du capteur est mesuré par rapport à une référence (adapter l'impédance d'entrée de l'appareil de mesure)

Il peut s'agir :

- d'une électrode rédox
- d'une électrode à membrane

Pour les capteurs suivants, indiquer la grandeur mesurée par l'intermédiaire du potentiel d'électrode :

a) $\text{Ag}_{(s)} / \text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$

b) $\text{Ag}(s) / \text{AgCl}_{(s)} / \text{Na}^+, \text{Cl}^-$

c) *électrode de verre*

d) $\text{Pt}_{(s)} / \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cl}^-$

e) $\text{Hg}_{(l)} / \text{HgY}^{2-}, \text{Y}^{4-}, \text{Na}^+$

Un capteur peut être utilisé lors de dosage par étalonnage ou lors de dosages par titrage

Comment procède-t-on dans la pratique ?

Pile (électrochimique)

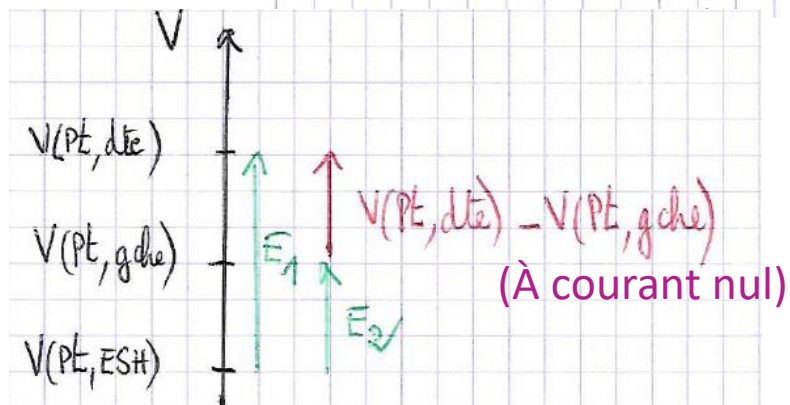
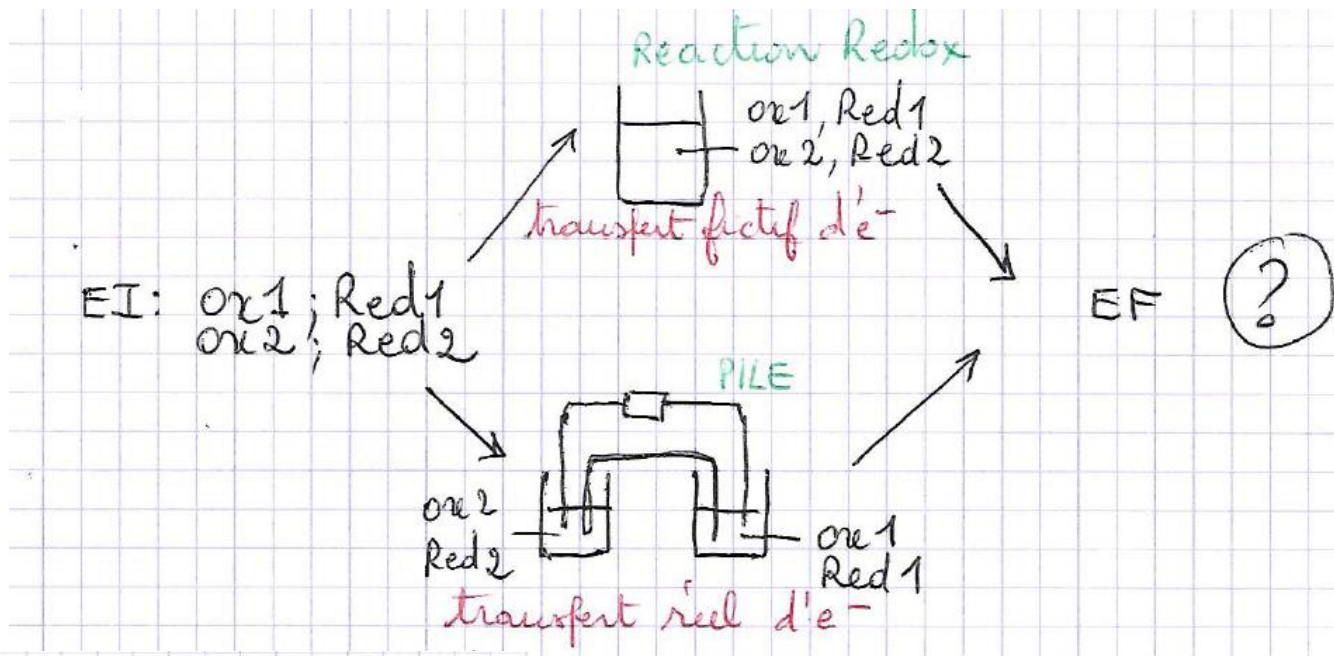
Réaction d'oxydoréduction

Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction $E(Ox/Red)$

Prévision du sens d'évolution d'une réaction redox. Calcul de la constante d'équilibre

Influence du pH

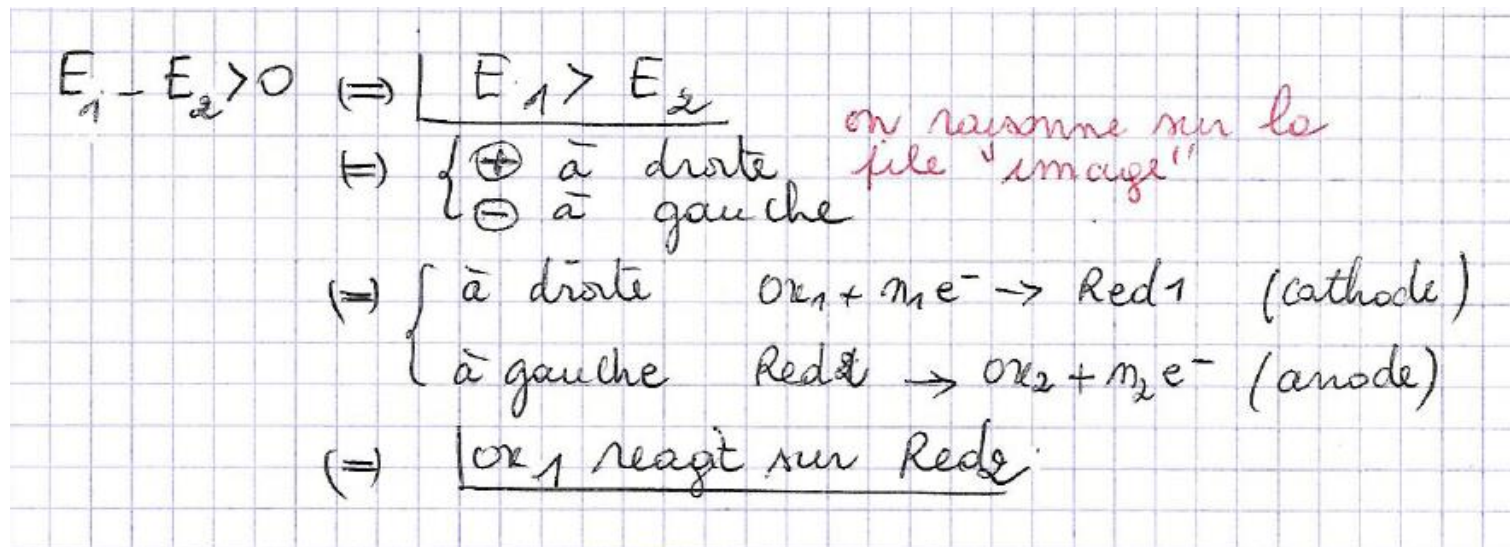
Prévision du sens d'évolution, composition à l'équilibre : principe



$$V(PE, dte) - V(PE, gche) = E_2 - E_1$$

(À courant nul)

Prévision du sens d'évolution



Le signe de $E_1 - E_2$
nous renseigne sur le
sens d'évolution de la
réaction rédox

Calcul de la constante d'équilibre

Calcul de K° pour : $m_2 \text{Ox}_1 + m_1 \text{Red}_2 = m_2 \text{Red}_1 + m_1 \text{Ox}_2$

$$E_1 = E_2 \Rightarrow E_1^\circ + \frac{0,06}{n_1} \log \left[\frac{a(\text{Ox}_1)_{\text{eq}}}{a(\text{Red}_1)_{\text{eq}}} \right] = E_2^\circ + \frac{0,06}{n_2} \log \left[\frac{a(\text{Ox}_2)_{\text{eq}}}{a(\text{Red}_2)_{\text{eq}}} \right]$$

$$\Rightarrow E_1^\circ + \frac{0,06}{n_1 m_2} \log \left[\frac{a(\text{Ox}_1)_{\text{eq}}^{m_2}}{a(\text{Red}_1)_{\text{eq}}^{m_2}} \right] = E_2^\circ + \frac{0,06}{n_2 m_1} \log \left[\frac{a(\text{Ox}_2)_{\text{eq}}^{m_1}}{a(\text{Red}_2)_{\text{eq}}^{m_1}} \right]$$

$$\Rightarrow \frac{E_1^\circ - E_2^\circ}{0,06} \times m_1 m_2 = \log \left[\frac{a(\text{Ox}_2)_{\text{eq}}^{m_1} a(\text{Red}_1)_{\text{eq}}^{m_2}}{a(\text{Red}_2)_{\text{eq}}^{m_1} a(\text{Ox}_1)_{\text{eq}}^{m_2}} \right]$$

K°

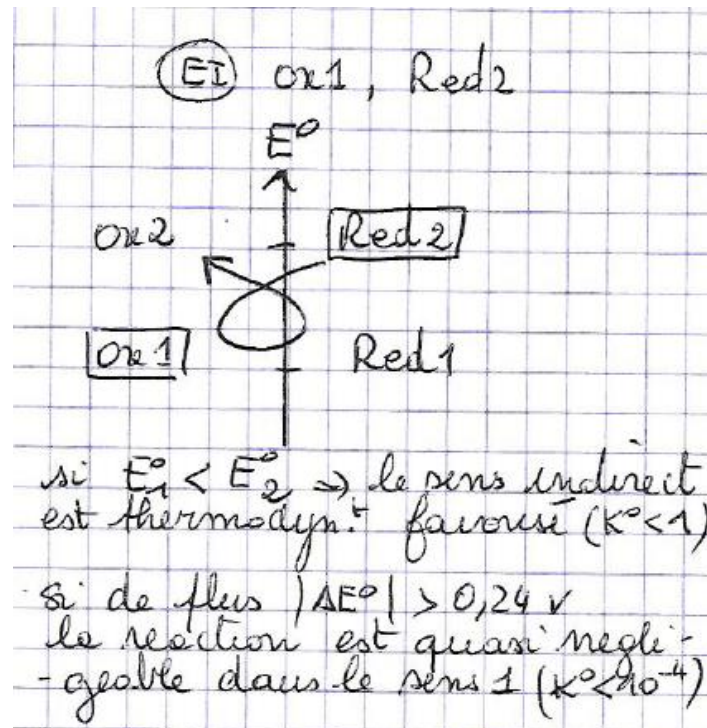
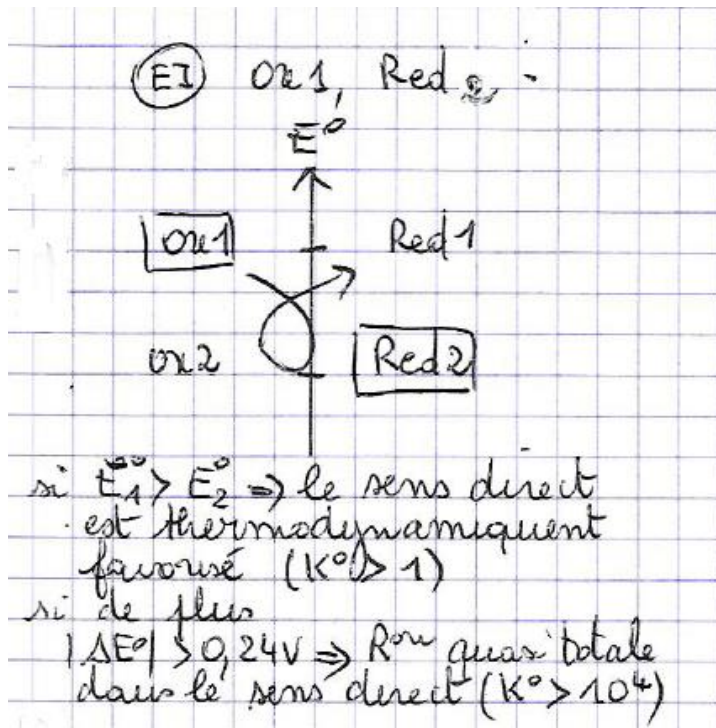
$$\Rightarrow \log K^\circ = \frac{n_1 n_2}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)$$

où K° = constante de la réaction de Ox_1 sur Red_2 équilibrée pour $m_1 m_2$ électrons échangés

La pile ne débite plus

La valeur de ΔE° nous renseigne sur l'ordre de grandeur de K°

De façon schématique



Ambiguïté de la règle du gamma

Si plusieurs Ox ou Red dans l'EI :
 RP = oxydant de E° le plus grand sur réducteur de E° le plus petit

Pourquoi la limite à 0,24 V ?

Stabilité des oxydants et réducteurs dans l'eau

| | | | |
|-----------------------------|---|-------------------|---|
| F_2/F^- | $F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$ | +2,87 | |
| Au^+/Au | $Au^+(aq) + e^- \longrightarrow Au(s)$ | +1,69 | |
| Ce^{4+}/Ce^{3+} | $Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$ | +1,61 | |
| $MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}$ | $MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$ | +1,51 | |
| Cl_2/Cl^- | $Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$ | +1,36 | |
| $Cr_2O_7^{2-}, H^+/Cr^{3+}$ | $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$ | +1,33 | |
| $O_2, H^+/H_2O$ | $O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$ | +1,23 | ← |
| | | +0,81 à pH = 7 | |
| Br_2/Br^- | $Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$ | +1,09 | |
| $NO_3^-, H^+/NO$ | $NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \longrightarrow NO(g) + 2 H_2O(l)$ | +0,96 | |
| Ag^+/Ag | $Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$ | +0,80 | |
| Fe^{3+}/Fe^{2+} | $Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$ | +0,77 | |
| I_2/I^- | $I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$ | +0,54 | |
| O_2/OH^- | $O_2(g) + 2 H_2O + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$ | +0,40 | |
| | | +0,81 à pH = 7 | |
| Cu^{2+}/Cu | $Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$ | +0,34 | |
| $AgCl/Ag, Cl^-$ | $AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ | +0,22 | |
| H^+/H_2 | $2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$ | 0, par définition | ← |
| Fe^{3+}/Fe | $Fe^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Fe(s)$ | -0,04 | |
| $O_2/HO_2^-, OH^-$ | $O_2(g) + H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow HO_2^-(aq) + OH^-(aq)$ | -0,08 | |
| Pb^{2+}/Pb | $Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$ | -0,13 | |
| Sn^{2+}/Sn | $Sn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn(s)$ | -0,14 | |
| Fe^{2+}/Fe | $Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$ | -0,44 | |
| Zn^{2+}/Zn | $Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$ | -0,76 | |
| $H_2O/H_2, OH^-$ | $2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$ | -0,83 | |
| | | -0,42 à pH = 7 | |
| Al^{3+}/Al | $Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$ | -1,66 | |
| Mg^{2+}/Mg | $Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$ | -2,36 | |
| Na^+/Na | $Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$ | -2,71 | |
| K^+/K | $K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$ | -2,93 | |
| Li^+/Li | $Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$ | -3,05 | |

LA FORME RÉDUITE EST UN RÉDUCTEUR FORT

Détermination d'un potentiel standard inconnu

Calculer $E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} / \text{Fe}_{(s)})$ à $\text{pH} = 0$

Données à 25°C : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44\text{V}$; $\text{pKs}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$

Réaction redox couplée à des réactions de précipitation ou de complexation

Il faut raisonner à partir de la RP !!!!!

Sera revu dans le thème 4

- Calculer la valeur de K°_{RP}

Ou

- Comparer les E° des couples sous la forme sous laquelle ils interviennent dans la RP

a) Donner l'équation de la réaction prépondérante à considérer quand on met Cu^{2+} en présence d'un excès de I^- . Quels sont les couples redox mis en jeu ?

b) Calculer $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_{(s)})$.

c) Calculer la constante de la réaction qui se produit..

$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,17\text{ V}$, $\text{pKs}(\text{CuI}) = 12$, $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}) = 0,62\text{ V}$