

Cours S2 C.6 : Évolution du potentiel d'oxydoréduction en solution

Évolution d'un système chimique lors d'une réaction d'oxydoréduction

Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

Soient deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 : si on a la réaction : $\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 = \text{Red}_2 + \text{Ox}_1$ ($n_{\text{éch}}$) avec $n_{\text{éch}}$ = nombre d'électrons échangés entre les couples redox dans l'équation d'oxydoréduction. Lorsque la réaction d'oxydoréduction atteint l'équilibre chimique, on observe expérimentalement une unicité du potentiel (E) de la solution ; on dit qu'à l'équilibre, tous les couples redox en solution ont le même potentiel d'oxydoréduction : $(E_1)_{\text{eq}} = (E_2)_{\text{eq}}$. On peut alors démontrer la relation générale :

$$\log(K^\circ) = \frac{(E^\circ(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) - E^\circ(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)) \times n_{\text{éch}}}{0,06} \quad \text{avec } K^\circ = 10^{\log(K^\circ)}$$

Application à l'étude de la réaction de fonctionnement d'une pile

La relation précédente est aussi vérifiée dans le cas d'une pile ; en effet, lorsque la pile ne débite plus de courant ($I = 0$), on a atteint l'équilibre et la force électromotrice devient nulle ($e = 0$).

On peut démontrer que : $e = e^\circ - \frac{0,06}{n_{\text{éch}}} \times \log(Q_r)$ donc à l'équilibre : $0 = e^\circ - \frac{0,06}{n_{\text{éch}}} \times \log(K^\circ)$

Par exemple dans le cas où la pile Daniell cesse de fonctionner :

$$E_D(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}) = E_G(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}_{(s)}) \Leftrightarrow e = \Delta E = 0.$$

Nous allons utiliser cet exemple pour retrouver la relation entre la constante d'équilibre K° de la réaction de fonctionnement de la pile et les potentiels standard E° des deux couples.

Soit l'équation : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(s)}$ $Q_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ $\Rightarrow K^\circ = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}}$

Soit les deux couples redox, on a : $e^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}_{(s)}) = 1,10 \text{ V}$

$$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^- = \text{Cu}_{(s)} ; E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}) = 0,34 \text{ V}$$

$$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^- = \text{Zn}_{(s)} ; E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}_{(s)}) = -0,76 \text{ V}$$

Donc en appliquant la formule de Nernst à l'équilibre, on a : $(E_1)_{\text{eq}} = (E_2)_{\text{eq}}$

$$\Rightarrow E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}_{(s)}) = \frac{0,06}{2} \times \log(K^\circ)$$

$$\Rightarrow \log(K^\circ) = \frac{(E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)})) \times 2}{0,06} = 36,7 \text{ et } K^\circ = 4,6 \cdot 10^{36}$$

Évolution du pouvoir redox en solution

Généralités

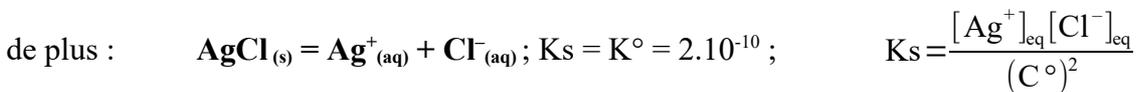
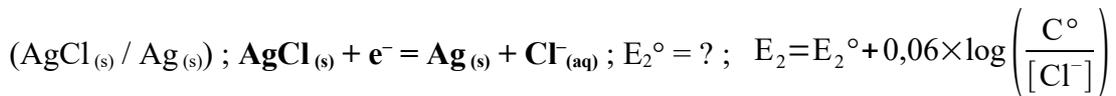
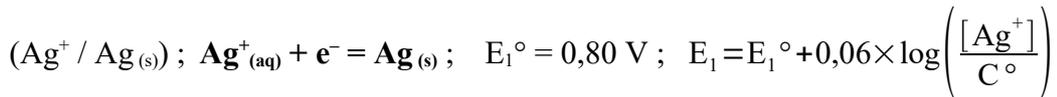
Soit deux solutés qui forment un couple redox de potentiel d'oxydoréduction $E(\text{Ox}/\text{Red})$, de potentiel standard $E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$ à $\text{pH} = 0$ et de demi-équation électronique : $\text{Ox}_{(\text{aq})} + n e^- = \text{Red}_{(\text{aq})}$

alors on a la formule de Nernst : $E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0,06}{n} \times \log\left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}\right)$

- Si l'oxydant du couple redox réagit, sa concentration à l'équilibre diminue, le potentiel d'oxydoréduction du couple diminue, le pouvoir oxydant diminue et le pouvoir réducteur de l'espèce réductrice associée augmente.
- Si le réducteur du couple redox réagit, sa concentration à l'équilibre diminue, le potentiel d'oxydoréduction du couple augmente, le pouvoir réducteur diminue et le pouvoir oxydant de l'espèce oxydante associée augmente.

Relation entre les potentiels standard E° de deux couples redox d'un élément aux mêmes nombres d'oxydation

Considérons le cas des deux couples redox $\text{Ag(I)} / \text{Ag(0)}$: $(\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(s)})$ et $(\text{AgCl}_{(s)} / \text{Ag}_{(s)})$:



Nous allons considérer que toutes les espèces, $\text{Ag}^+_{(aq)}$, $\text{Cl}^-_{(aq)}$, $\text{AgCl}_{(s)}$ et $\text{Ag}_{(s)}$ sont présentes à l'équilibre et qu'il y a unicité du potentiel d'oxydoréduction : $(E_2)_{\text{eq}} = (E_1)_{\text{eq}}$

$$E_2^\circ + 0,06 \times \log \left(\frac{C^\circ}{[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}} \right) = E_1^\circ + 0,06 \times \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right)$$

$$\Leftrightarrow E_2^\circ = E_1^\circ + 0,06 \times \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{(C^\circ)^2} \right) = E_1^\circ + 0,06 \times \log (K_s) = E_1^\circ - 0,06 \times \text{p}K_s = 0,22 \text{ V}$$

Sur l'échelle redox : $E_1^\circ > E_2^\circ \Rightarrow \text{Ag}^+_{(aq)}$ est plus oxydant que $\text{AgCl}_{(s)}$

Étude de l'évolution du potentiel en fonction du pH (cf cours diagramme E – pH)

- Si la demi-équation électronique ne fait apparaître ni H^+ , ni H_3O^+ , ni HO^- le potentiel d'oxydoréduction du couple redox est indépendant du pH ; il en sera de même pour le potentiel d'oxydoréduction utilisé pour définir la frontière entre les domaines de prédominance des espèces redox du couple.
- Dans le cas contraire, le potentiel d'oxydoréduction dépend du pH et cela revient à s'intéresser au potentiel standard apparent du couple E° qui est une fonction affine du pH.

Cas du couple $(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$: $\text{MnO}_4^-_{(aq)} + 8 \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + 5 e^- = \text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 12 \text{H}_2\text{O}$;
la formule de Nernst s'exprime :

$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - 0,096 \times \text{pH} + 0,012 \times \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - 0,096 \times \text{pH}$ est le potentiel standard apparent du couple $(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$; c'est une fonction du pH.

Le potentiel standard apparent permet de suivre la variation du potentiel d'oxydoréduction E en fonction du pH, ici la fonction est affine et décroissante, on en déduit que le pouvoir oxydant de MnO_4^- diminue lorsque le pH augmente et inversement pour le pouvoir réducteur de Mn^{2+} .