

Potentiel d'oxydo-réduction = extension du potentiel d'électrode relatif: \Rightarrow égalité sans contrainte cinétique.
 \rightarrow grandeur thermodynamique




Pontage n°17
 Expériences illustrant la
 notion de potentiel et potentiel
 standard pour un couple
 redox

Introduction:

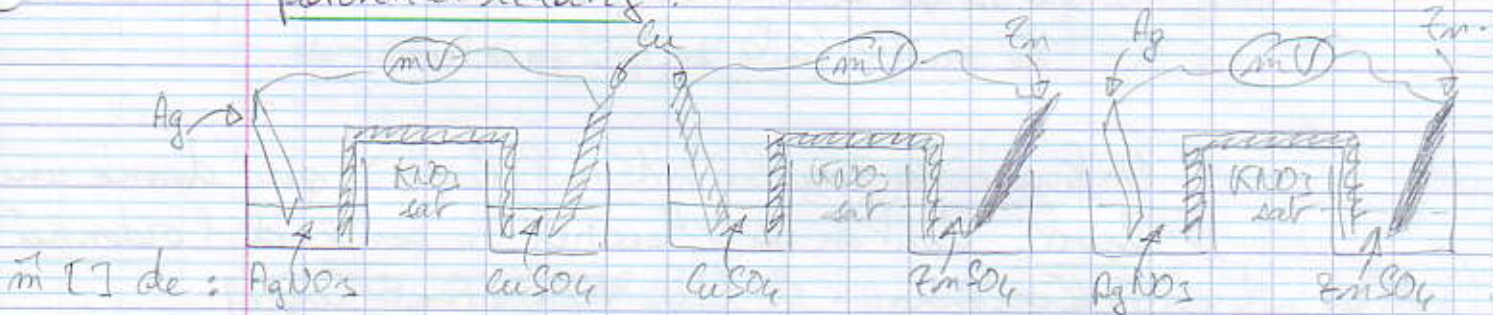
A l'époque de Lavoisier (18^{es}), l'oxydo-réduction venait de l'étude de l'oxydation avec O_2 , un couple oxydo-réducteur s'échange du dioxygène.
 De nos jours un système oxydo-réducteur est régi par l'échange d' e^- :
 Composé qui reçoit d' e^- = oxydant
 Composé qui donne l' e^- = réducteur } $ox + ne^- \rightleftharpoons red$

I Notion de potentiel redox

1) Mise en évidence du potentiel redox

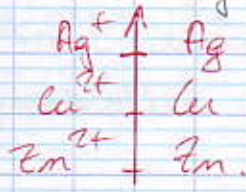

 le potentiel redox c'est le potentiel qui se crée entre le métal et la solution.

On peut le voir en effectuant des mesures de potentiel relatif:



$\Delta E_1 = E_{Ag} - E_{Cu} = 0,43$ / $\Delta E_2 = E_{Cu} - E_{Zn} = 1,06$ / $\Delta E_3 = E_{Ag} - E_{Zn} = 1,49$

On peut donc classer les couples.
 (classement relatif)



Potentiel redox standard: Potentiel redox lorsque les espèces



Cl : Si on veut classer les couples non relativement il faut choisir une référence.

2) Choix d'une référence: EESH.



On considère que la pression du dihydrogène qui se dégage est égale à 1 bar

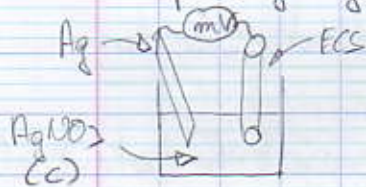
On veut que EESH = 0 c'est à dire que sur le voltmètre, il doit y avoir indiqué 250 mV.

(en effet E_{ECS} = 0,246 V)

Rq : la différence est due aux activités

II Loi de Nernst : Notion de potentiel standard.

Couple Pg^+/Ag :



On effectue des mesures :

ΔE (mV)	355	378	423	436
C (mol/L)	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
$\log C$	-3,3	-3	-2,3	-2

1 mesure en précis

Rq : ΔE est mesuré par rapport à l'ECS

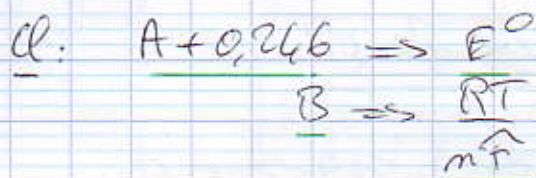
la valeur trouvée en présentation est reportée sur la courbe faite en préparation

On trace la courbe $\Delta E = f(\log c)$ qui donne une droite dont on va chercher la pende et l'ordonnée à l'origine :

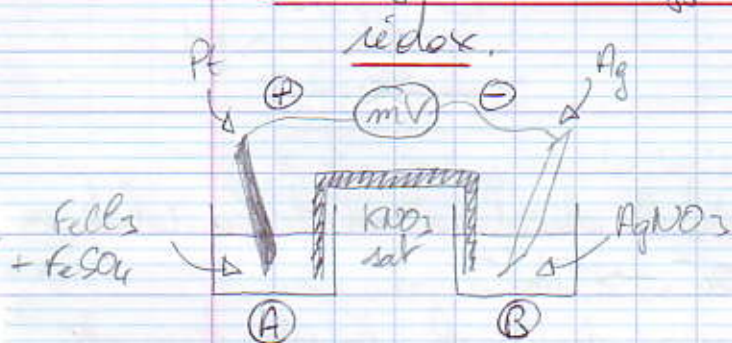
$$\frac{\Delta E}{\log c} \rightarrow \Delta E = A + B \cdot \log c$$

On compare à la théorie :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$



III Influence de différents facteurs sur le potentiel



A l'équilibre :

$$\Delta E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E_{Ag^+/Ag}$$

Au départ $\Delta E < 0$ car $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 < E_{Ag^+/Ag}^0$

} Ça dépend des concentrations

1) Influence de la concentration :

On ajoute du sel du Pobr dans (A) ; ainsi on augmente $[Fe^{2+}]$ qui est le réducteur. D'après Nernst, le potentiel va diminuer. (ΔE)

2) Influence d'une complexation :

On ajoute du NaF dans (A) ; ainsi on va complexer les ions Fe^{3+} (FeF_3) ce qui va diminuer leur concentration. On diminue la concentration de l'oxydant donc on diminue le potentiel (ΔE)

3) Influence d'une précipitation :

On ajoute du KCl dans (B) ; ainsi on va précipiter Ag^+ ($AgCl$) donc la concentration de l'oxydant va diminuer, Ici on va diminuer le potentiel de l'électrode \ominus donc au global, ΔE va réaugmenter. (chgt de signe)

4) l'influence du pH

On travaille sur une autre expérience.



Beaker ①: On obtient la décoloration de la solution



Partie rouge du graph, la réduction est possible.

Beaker ②: On n'observe pas de réaction:

Partie bleu du graph, réaction impossible

Conclusion:

la connaissance de potentiel redox peut nous permettre de prévoir l'évolution de réactions ou de savoir si celle-ci sont possible ou non.

On peut ainsi jouer sur différents facteurs de contrôle.

ici une application dans la protection des métaux par exemple.