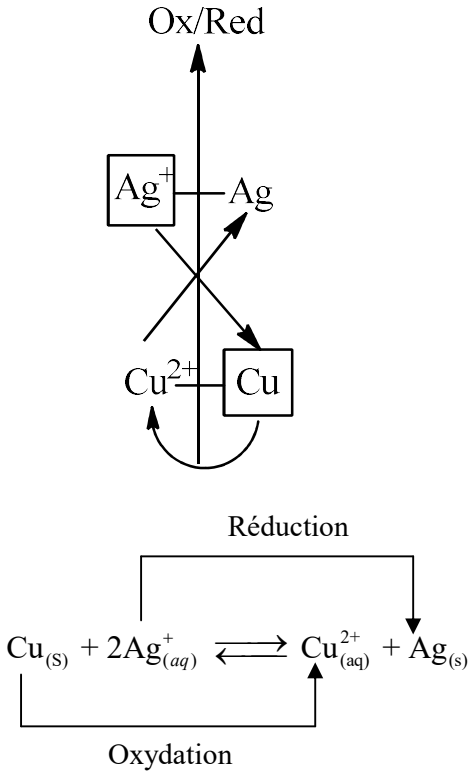
Potentiel d'équilibre d'un couple redox.

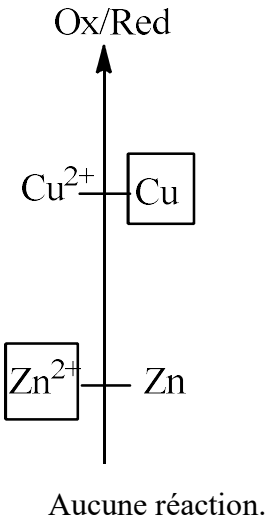
Objectifs:

- Comprendre la nécessité de classer les couples redox.
- Prévoir la réaction spontanée entre deux couples redox.
- Déterminer le potentiel d'équilibre d'un couple redox.
- Savoir appliquer la loi de Nernst

Etape 1: Pourquoi classer les couples redox ?

La réaction étudiée dans le premier chapitre nous montre que le cuivre métallique est capable de réduire les ions argent (I) en argent métallique. Si nous réalisons la même expérience, mais cette fois en remplaçant la solution contenant des ions argent (I) par une solution contenant des ions zinc (II), il ne se passe rien: le cuivre n'est pas capable de réduire les ions Zn^{2+} en zinc métallique.





Aucune réaction.

Comment peut-on expliquer la différence du comportement du cuivre vis-à-vis des ions argent (I) et des ions zinc (II) ? Plus généralement, comment prévoir si une réaction entre deux espèces redox est thermodynamiquement possible ?

Il serait pratique d'associer à chaque couple redox une grandeur thermodynamique qui nous permettrait de classer les espèces redox en fonction de leur « pouvoir oxydant » ou de leur « pouvoir réducteur » et ainsi pouvoir prévoir si une réaction entre deux couples redox est thermodynamiquement possible.

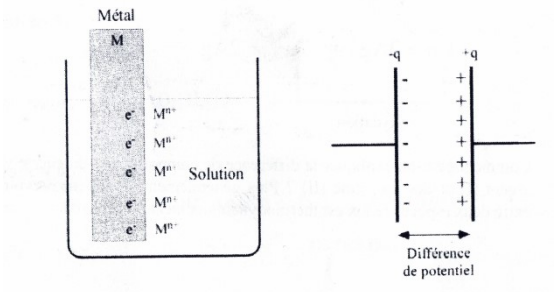
Point remarque

En chimie, les termes « thermodynamique » et « cinétique » seront souvent employés. La thermodynamique fait référence à la notion d'énergie tandis que la cinétique correspond à la notion de vitesse. Par exemple, le fait qu'une réaction chimique soit énergétiquement possible n'est pas suffisant pour que celle-ci soit effective. La réaction pourra être cinétiquement empêchée. Si sa vitesse est trop lent (une réaction peut donc être thermodynamiquement possible mais cinétiquement bloquée).

Etape 2 : Comprendre la notion de potentiel relatif à un couple redox.

Que se passe-t-il lorsque l'on place un métal au sein d'une solution ? Ce dernier de met à l'équilibre avec la solution en s'ionisant (ce qui signifie qu'une infime partie du métal pass en solution sous forme d'ions). Cette réaction d'ionisation correspond à un équilibre redox entre le métal et les ions métallique présent en solution :

$$M_{(s)} \rightleftharpoons M^{n+}_{(aq)} + ne^- \qquad \text{Couple redox } (M^{n+}/M)$$



Dés lors que l'équilibre d'ionisation est établi, il apparait une distribution de charge à l'interface métal/solution. Le système obtenu peut alors être assimilé à un condensateur plan, caractérise par une différence de potentiel E_{eq} entre le métal et la solution.

La configuration ci-dessus en scène un métal qui s'ionise lors de sa mise en contact avec une solution « pure » (ne contenant pas au préalable d'ions). Cette expérience nous permet de comprendre l'apparition d'une différence de potentiel à l'interface « métal/solution.

Le raisonnement demeure valable si le métal est plongé dans une solution contenant déjà les espèces ionique relative à ce métal (par exemple, une lame de cuivre immergée dans une solution contenant des ions cuivre (II)).

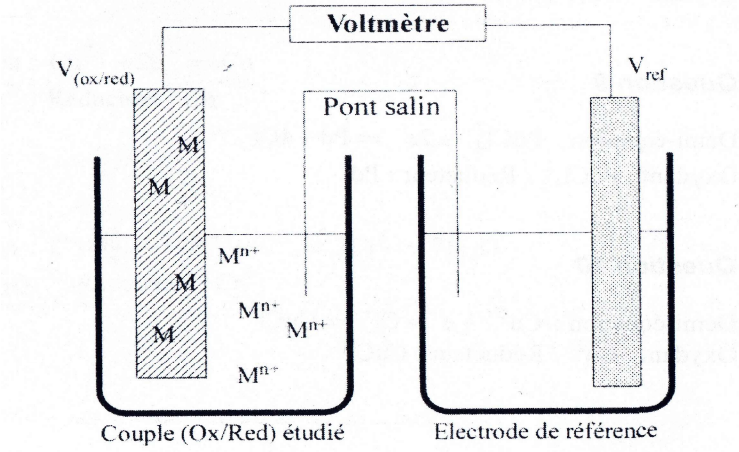
Point définition

L'association entre un conducteur électrique (le métal) et un conducteur ionique (la solution) réalise **une électrode.**

Chaque électrode mettre en jeu un couple redox dont nous pourrons déterminer le potentiel d'équilibre.

La différence de potentiel qui ce crée à l'interface métal/solution est donc intimement liée à la quantité du métal qui passe en solution sous forme ionique, c'est-à-dire à la proportion entre la forme oxydée et la forme réduite du couple redox considéré. Nous voyons dès à présent se profiler une grandeur (ou plutôt un rapport) permettant de caractériser un couple redox.

Cependant, il est impossible de mesurer cette différence de potentiel directement avec un voltamètre comme nous le ferions en branchant aux deux bornes d'une pile. Pour ce faire, l'électrode formée va devoir être associée à une autre électrode dite de « référence » par rapport à laquelle seront classés tous les couples redox. Par définition, le potentiel de cette électrode est connu et constante.



Ce montage va donc être une manière de déterminer le potentiel d'un couple redox de façon expérimentale. Le potentiel mesuré, relatif à l'électrode formée, traduit le déplacement de l'équilibre redox du couple mis en jeu.

Etape 3 : la relation de Nernst: potentiel d'équilibre

Sachant qu'il est impossible de réaliser un montage permettant de déterminer le potentiel redox d'un couple. Par ailleurs, il existe une relation, dite relation de Nernst, qui permet de calculer le potentiel d'équilibre associé à un couple redox en faisant intervenir l'activité de la forme oxydée et de la forme réduite.

La forme générale de la relation de Nernst est la suivante, pour l'équilibre électrochimique:

$$\alpha Ox + ne^- \rightleftharpoons \beta Red$$

$$E_{eq}(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{0.059}{n} Log \frac{\prod_i a_i(Ox)^\alpha}{\prod_j a_j(Red)^\beta}$$

n: nombre d'électron mis en jeu dans la demi-équation redox.

a_i: correspondent a l'activité de l'espèce considérée.

$\prod$: est l'opérateur « produit ».

E°: potentiel standard du couple.

Point méthode « Application de la relation de Nernst »

Considérons le couple (Cu^{2+}/Cu) dont l'équilibre redox est le suivant :

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$$

A l'interface métal/solution d'une électrode formé par la mise en contact d'un morceau de cuivre et d'une solution de cuivre (II), il apparait un potentiel d'équilibre dont l'expression nous est donnée par la relation de Nernst :

$$E_{eq}(Cu^{2+}/Cu) = E^\circ(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0.059}{2} Log(\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}})$$

Deux électrons sont mis en jeu dans cet équilibre. Les ions cuivre (II) jouent le rôle d'espèce oxydante. Le cuivre métallique, réducteur du couple (Cu^{2+}/Cu) est un solide seul dans sa phase. Son activité est donc égale à 1. Si on assimile activité et concentration pour le cuivre (II), on obtient :

$$E_{eq}(Cu^{2+}/Cu) = E^\circ(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0.059}{2} Log\left[Cu^{2+}\right]$$

Remarquons que la relation de Nernst se complique peu lorsque la demi-équation redox fait intervenir des protons H^+. Prenons par exemple le couple (MnO_4^-/Mn^{2+}) dont l'équilibre redox est le suivant :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

L'équilibre redox faisant intervenir 5 électrons ainsi que 8 protons, on écrira la relation de Nernst de la façon suivant :

$$E_{eq}(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0.059}{5}\text{Log}\frac{a_{MnO_4^-}.(a_{H^+})^8}{a_{Mn^{2+}}.(a_{H_2O})^4}$$

On travaille en général en milieu aqueux. L'eau étant le solvant, son activité est voisine de 1 et on aura :

$$E_{eq}(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0.059}{5}\text{Log}\frac{a_{MnO_4^-}.(a_{H^+})^8}{a_{Mn^{2+}}}$$

Etape 4 : Potentiel standard d'un couple redox

Nous remarquons tout de suite que le potentiel d'équilibre associé à un couple (Ox/Red) dépend de plusieurs grandeurs :

- De l'activité (ou concentrations, pressions … associées) des espèces oxydantes et réductrices.
- Du pH de la solution lorsque l'équilibre redox fait intervenir des protons (H).
- De la température du milieu d'étude.

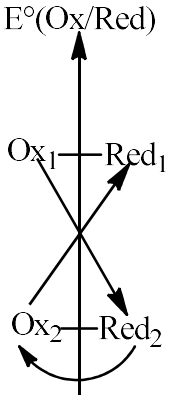
Dans ces conditions, il serait bien difficile de comparer les potentiels de plusieurs couples redox si toutes ces variables n'étaient pas fixées. C'est pour cette raison que des conditions dites « standard » ont été définies. Les conditions standard sont les suivantes :

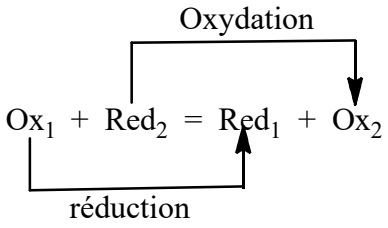
- La solution est supposée idéale : les solutés ne subissent aucune interaction et la concentration des espèces est égale à l mol.L⁻1
- Les pressions des espèces gazeuses sont égales à l bar.
- Le pH est égal à 0.

Le potentiel standard d'un couple redox est défini dans ces conditions particulières et se note E°(Ox/Red). Cette grandeur thermodynamique va nous permettre de comparer les couples redox en fonction de leur pouvoir oxydant ou réducteur.

Etape 5 : Prévision du sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction

La connaissance de la valeur du potentiel standard de chaque couple redox va nous permettre de les classer sur un axe gradué en terme de potentiels.





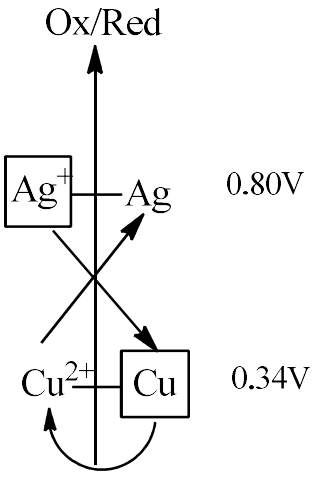
Le pouvoir oxydant des espèces augmente de façon ascendante sur la partie gauche de l'axe tandis que le pouvoir réducteur des espèces augmente de façon descendante sur la partie droite de l'axe. Dans cette configuration, la réaction qui a lieu voit régir l'oxydant le plus fort (ici Ox_1) avec le réducteur le plus fort (ici Red_2)

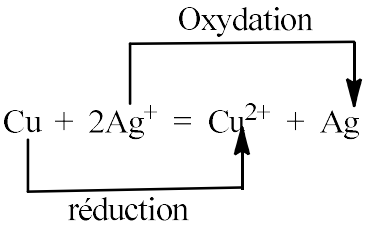
Le réactif Ox_1 subira donc une réduction pour se transformer en Red_1

Le réactif Red_2 subira donc une oxydation pour se transformer en Ox_2

Point remarque

Reprenons la réaction exposée en début de chapitre, entre les ions argent (I) et le cuivre métallique. Le potentiel standard du couple (Cu^{2+}/Cu) vaut 0.34V et celui du couple (Ag^{+}/Ag) vaut 0.80V. En plaçant ces valeurs sur un axe des potentiels, nous pouvons prévoir que la réaction est bien celle observée expérimentalement :





Cette méthode permet donc de donner une idée du sens de l'évolution de la réaction.

Toutefois, cette prévision n'est valable qu'en première approximation ! En effet, elle s'effectue en comparant des grandeurs qui correspondent aux conditions standard (qui diffèrent des conditions de l'étude).

En pratique, la prévision du sens de réaction par comparaison des potentiels standard fonctionne bien lorsque ces derniers ne sont pas trop proches. Pour être certain que la réaction considérée évoluera bien dans le sens prévu, il sera essentiel (quand cela sera possible) de confirmer notre prévision en appliquant la même règle aux potentiels des couples calculés par la relation de Nernst.

Par exemple, considérons une solution d'ions Cr^{3+} (0.001 $mol.L^{-1}$) et d'oins Zn^{2+} (0.05 $mol.L^{-1}$) dans laquelle trempe une barre de Zn. Les potentiels standard ($E°(Zn^{2+}/Zn)$ = -0.76 V et $E°(Cr..^{+}/Cr)$ = -0.74 V) nous indiquent que les ions chrome (III) vont réagir avec le zinc pour conduire à la formation de chrome métallique et d'ions zinc (II). Cependant, si on calcule les potentiels d'équilibre par le biais de la relation de Nernst, il advient (si on travaillé à 25°C)

$$E_{eq}(Cr^{3+}/Cr) = E^{\circ}(Cr^{3+}/Cr) + \frac{0.059}{3}\mathrm{Log}\left[Cr^{3+}\right] = -0.8\ V$$

$$E_{eq}(Zn^{2+}/Zn) = E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) + \frac{0.059}{3}\mathrm{Log}\left[Zn^{2+}\right] = -0.78\ V$$

On en déduit que dans les conditions de l'expérience, ce sont les ions Zn^{2+} qui vont réagir avec le chrome métallique. Il est à noter que ce calcul est possible parce que les deux potentiels d'équilibre sont définis (on peut les calculer car il y a initialement en solution des ions zinc (II) et chrome (III)).

Etape 6 : Constante d'équilibre et potentiels redox

La constante d'équilibre (K) d'une transformation chimique est une grandeur capable de nous fournir une information précise quant au sens d'évolution de cette transformation.

Considérons la réaction entre deux couples redox (Ox_1/Red_1) et (Ox_2/Red_2) qui échangent un seul électron (n=1)

$$Ox_1 + e^- \rightleftharpoons Red_1 \qquad E_1^{\circ}(Ox_1/Red_1)$$

$$Ox_2 + e^- \rightleftharpoons Red_2 \qquad E_2^{\circ}(Ox_2/Red_2)$$

Le bilan global de ma réaction est le suivant : $Ox_1 + Red_2 \overset{K}{\rightleftharpoons} Red_1 + Ox_2$

La constante d'équilibre associée s'écrit : $K = \frac{(a_{Red_1}).(a_{Ox_2})}{(a_{Ox_1}).(a_{Red_2})}$

L'objectif est donc d'établir une relation entre la constante d'équilibre du système et le potentiel redox associé à chaque couple.

Point démonstration

Ecrivons la relation de Nernst associée à chaque demi-équation redox à l'équilibre (on assimilera activité et concentration) :

$$E_{eq}(Ox_1/Red_1) = E^{\circ}(Ox_1/Red_1) + \frac{0.059}{1}\text{Log}\frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}}$$

$$E_{eq}(Ox_2/Red_2) = E^{\circ}(Ox_2/Red_2) + \frac{0.059}{1}\text{Log}\frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}}$$

Pour faire apparaitre l'expression de la constante d'équilibre K, soustrayons les deux expressions précédentes :

$$E_{eq}(Ox_2/Red_2) - E_{eq}(Ox_1/Red_1)$$

$$= E^{\circ}(Ox_2/Red_2) + \frac{0.059}{1}\text{Log}\frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} - E^{\circ}(Ox_1/Red_1) + \frac{0.059}{1}\text{Log}\frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}}$$

$$= E^{\circ}(Ox_2/Red_2) - E^{\circ}(Ox_1/Red_1) + \frac{0.059}{1}\text{Log}\frac{a_{Ox_2}.a_{Red_1}}{a_{Red_2}.a_{Ox_1}}$$

$$= E^{\circ}(Ox_2/Red_2) - E^{\circ}(Ox_1/Red_1) + \frac{0.059}{1}\text{Log}K$$

Or à l'équilibre, on a $E_{eq}(Ox_2/Red_2) - E_{eq}(Ox_1/Red_1) = 0$

Ainsi, nous pouvons en extraire l'expression de K :

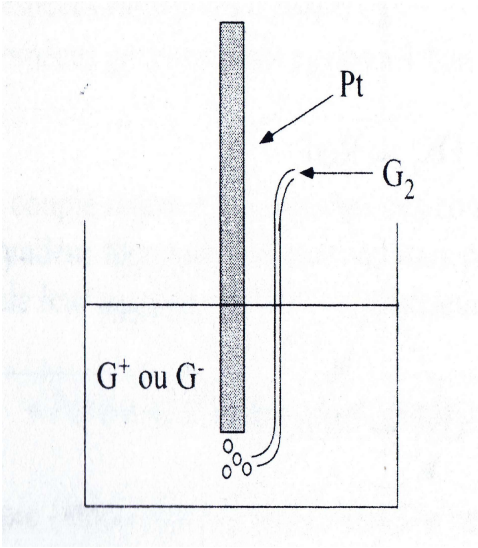
$$K = 10^{\left(\frac{-E^{\circ}(Ox_2/Red_2) + E^{\circ}(Ox_1/Red_1)}{0.059}\right)}$$

Etape 7 : les familles d'électrodes

En électrochimie, il est courant de classer les électrodes en fonction de leur constitution
Nous pouvons ainsi définir plusieurs familles d'électrodes.

Les électrodes à gaz :

Une électrode à gaz est constituée d'un métal inerte (en général, le platine) qui ne jouera aucun rôle dans la réaction électrochimique, hormis celui de véhiculer les électrons. On fait buller un gaz (G_2) sur le métal qui est plongé dans une solution d'ions du même élément formant ce gaz (G^+ ou G^-).



L'électrode à hydrogène ($H^+/H_2/Pt$) est l'exemple le plus connu d'électrode à gaz et implique le couple redox (H^+/H_2).

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$$

Par convention, le potentiel standard de ce couple est fixé à 0V.

$$E^\circ\left(H^+/H_2\right) = 0V$$

Dans les conditions standard (pH = 0 et P_{H_2} =1 bar), une électrode à hydrogène est appelée une électrode standard à hydrogène (ESH). Le potentiel de cette électrode est donc nul et **l'ESH constitue la référence absolue des potentiels.**

Les électrodes de première espèce :

Ce sont les électrodes les plus simples. Elles sont réalisées en plongeant un métal dans une solution contenant une forme ionique de ce métal. Le couple redox mis en jeu est le suivant : $\left(M^{n+}/M\right)$.

Le potentiel d'une électrode de première espèce est donné de façon simple par la relation de Nernst (si on assimile activités et concentrations pour les espèces dissoutes) :

$$M^{n+}_{(aq)} + ne^- \rightleftharpoons M_s$$

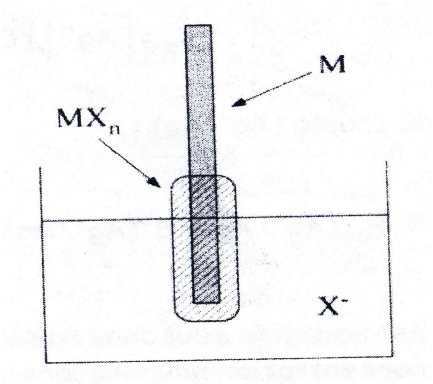
$$E\left(M^{n+}/M\right) = E^\circ\left(M^{n+}/M\right) + \frac{0.059}{n}\log\left[M^{n+}\right]$$

Prenant l'exemple d'une électrode formée par l'association d'une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre, réalise une électrode de première espèce.

Les électrodes de deuxième espèce :

Ces électrodes jouent un rôle majeur en électrochimie car elles vont servir de référence pour les mesures. Pour ce faire, leur potentiel doit être constant et connu (ce qui veut dire qu'il ne doit pas dépendre de la concentration de certaines espèces présentes en solution).

Ces électrodes sont composées d'un métal, entouré d'un de ses sels peu ou pas soluble, le tout plongeant dans une solution contenant l'halogénure de ce sel.



Certaines électrodes de seconde espèce sont, en pratique, souvent utilisées en tant qu'électrodes de référence :

- L'électrode au calomel saturée : $Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{(Saturé)}$

Le calomel est un autre nom donné au chlorure mercureux Hg_2Cl_2 à 25°C. Le potentiel de cette électrode par rapport à l'ESH est de 0.245V.

- L'électrode d'argent : $Ag/AgCl/KCl_{(Saturé)}$

Point méthode « potentiel de la référence Ag/AgCl/Cl^- »

On se propose de calculer le potentiel associé à l'électrode d'argent. Au contact d'ions chlorure, une lame d'argent se recouvre d'un précipité de chlorure d'argent. On associe à cette réaction un équilibre de précipitation :

$$AgCl_{(s)} \underset{\text{Précipitation}}{\overset{\text{Solubilisation}}{\rightleftharpoons}} Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \qquad K_s = \left[Ag^+\right]\left[Cl^-\right]$$

Le couple redox à considérer est le couple (AgCl/Ag) dans lequel l'argent est à un état d'oxydation +I ou 0.

Ce couple est en fait une forme plus complexe du couple (Ag^+/Ag).

$$Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag \qquad E^\circ\left(Ag^+ / Ag\right)$$

$$AgCl + 1e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^- \qquad E^\circ\left(AgCl/Ag\right)$$

D'un point de vue électrochimique, ces deux équilibres redox sont équivalents car ils mettent tous deux en jeu l'espèce « argent » à l'état d'oxydation +I ou 0. Ainsi, nous pouvons égaliser les potentiels associés à chaque couple, soit :

$$E_{eq}\left(Ag^+/Ag\right) = E_{eq}\left(AgCl/Ag\right)$$

Trois relations vent donc intervenir dans notre problème :

1. La constante de l'équilibre de solubilité nommée « produit de solubilité » :

$$K_s = \left[Ag^+\right]\left[Cl^-\right]$$

2. Le potentiel du couple (Ag^+/Ag) :

$$E_{eq}\left(Ag^+/Ag\right) = E^\circ\left(Ag^+/Ag\right) + 0.059.\log\left[Ag^+\right]$$

L'argent métallique est un solide seul dans sa phase. Son activité est égale à 1. Si on assimile activité et concentration pour les ions argent (I), on déduit la relation :

$$E_{eq}\left(Ag^+/Ag\right) = E^\circ\left(Ag^+/Ag\right) + 0.059.\log\left[Ag^+\right]$$

3. Le potentiel du couple (AgCl/Ag) :

$$E_{eq}\left(AgCl/Ag\right) = E^\circ\left(AgCl/Ag\right) + 0.059.\log\left(\frac{a_{AgCl}}{a_{Ag^+}.a_{Cl^-}}\right)$$

Ag et AgCl sont deux solides seuls dans leur phase (AgCl est un précipité). Leurs activités sont donc égales à 1. En assimilant activité et concentration pour les ions chlorure, il advient :

$$E_{eq}\left(AgCl/Ag\right)=E^{\circ}\left(AgCl/Ag\right)+0.059.\log\left(\frac{1}{\left[Cl^{-}\right]}\right)$$

Légalisation des potentiels nous permet de déterminer la valeur de E°(AgCl/Ag) :

$$E_{eq}\left(Ag^{+}/Ag\right)=E_{eq}\left(AgCl/Ag\right)$$

$$E^{\circ}(AgCl/Ag) + 0.059.\log\frac{1}{\left[Cl^{-}\right]} = E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) + 0.059.\log\left[Ag^{+}\right]$$

$$E^{\circ}(AgCl/Ag) + 0.059.\log\frac{1}{\left[Cl^{-}\right]} = E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) + 0.059.\log\frac{K_s}{\left[Cl^{-}\right]}$$

$$E^{\circ}(AgCl/Ag) + 0.059.\log\frac{1}{\left[Cl^{-}\right]} = E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) + 0.059.\log\frac{1}{\left[Cl^{-}\right]} + 0.059.\log K_s$$

$$E^{\circ}(AgCl/Ag) = E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) + 0.059.\log K_s$$

Nous déduisons alors que :

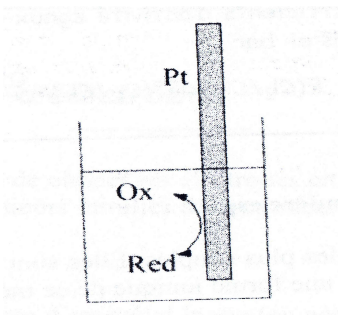
$$E_{eq}(AgCl/Ag) = E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) + 0.059.\log K_s + 0.059.\log\frac{1}{\left[Cl^{-}\right]}$$

Nous remarquons que le potentiel de cette électrode de référence ne dépend que de la concentration en ion chlorure. La solution de chlorure de potassium étant saturée. Le potentiel de cette électrode est constant.

A 25 °C, E(AgCl/Ag) = 0.195V

Les électrodes de troisième espèce :

Ces électrodes sont constituées d'un métal inattaquable (en général un fil de platine), plongeant dans une solution contenant à la fois la forme oxydée et la forme réduite d'un couple redox. Par exemple, la solution peut être un mélange d'ions fer (III) et fer (II) : (Fe^{3+}/Fe^{2+}) ou encore un mélange d'ions cérium (IV) et cérium (III) : (Ce^{4+}/Ce^{3+})



Le potentiel de cette électrode nous est donné par la relation de Nernst :

$$\alpha Ox + ne^- \rightleftharpoons \beta Red$$

$$E_{eq}\left(Ox/Red\right) = E^{\circ}\left(Ox/Red\right) + \frac{0.059}{n}\log\frac{\left[Ox\right]^{\alpha}}{\left[Red\right]^{\beta}}$$

Ce type d'électrode est couramment employé pour la réalisation de dosages redox.