

Chimie et développement durable	<u>OXYDOREDUCTION ET</u> <u>EQUATION DE NERNST</u>
CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES	

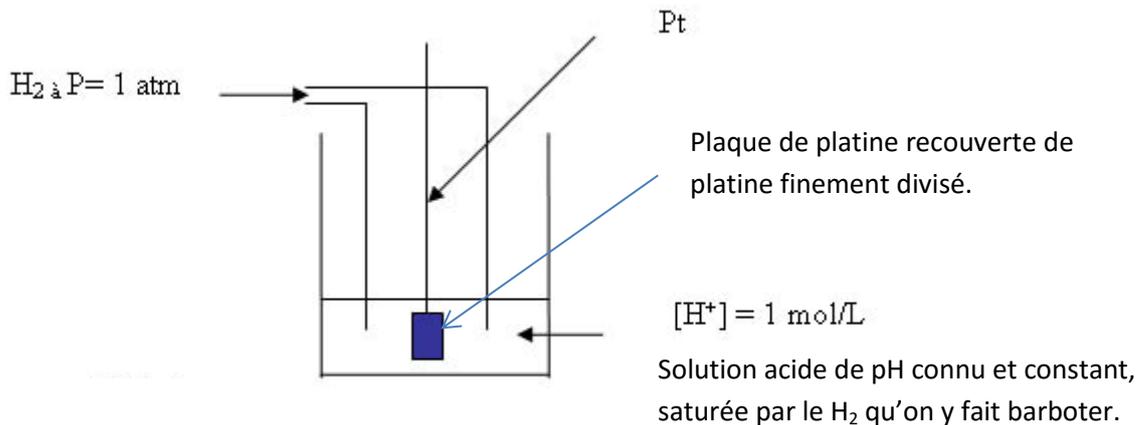
Objectifs :

- Relier le potentiel d'électrode à la tension à vide de la pile constituée par l'électrode et l'électrode standard à hydrogène (ESH).
- Écrire la relation de Nernst pour un couple donné.
- Utiliser la relation de Nernst pour déterminer un potentiel d'électrode.
- Prévoir, à l'aide des potentiels d'électrode, la polarité d'une pile, sa tension à vide (E_{em}) et son évolution lors de son fonctionnement et valider expérimentalement ces prévisions.
- Prévoir le sens spontané d'évolution lors d'une transformation rédox à l'aide des potentiels d'électrode des couples mis en jeu et confronter expérimentalement le modèle.
- Comparer les pouvoirs oxydants (les pouvoirs réducteurs) d'espèces chimiques à l'aide d'une échelle de potentiels d'électrode.
- Prévoir le caractère favorisé d'une transformation à l'aide d'une échelle de potentiels standards.
- Identifier une électrode à un « capteur électrochimique » spécifique d'une espèce chimique.

I. Potentiel d'oxydoréduction et potentiel standard d'oxydoréduction:

1. Définition :

2. La demi-pile à hydrogène :



Demi-pile standard à hydrogène (ESH)

L'ESH est le siège de la demi-réaction réversible :

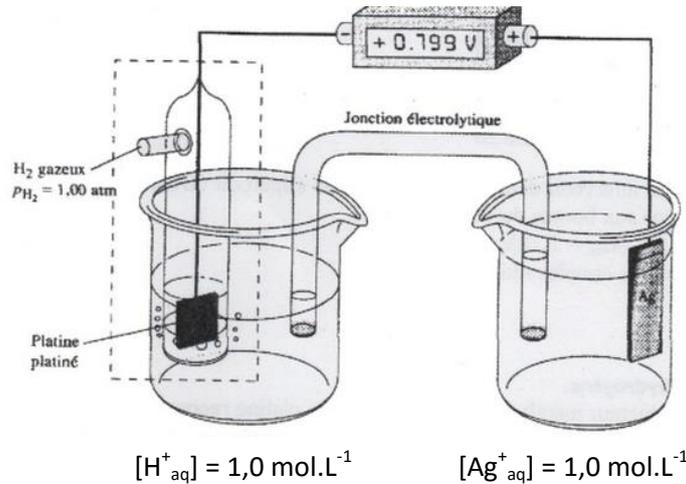
et peut se comporter comme une cathode ou une anode. Par définition :

La différence de potentiel de toute cellule constituée d'une ESH couplée à une autre électrode représente donc le de cette dernière.

Si la concentration des réactifs en solution aqueuse est de plus de 1 mol.L^{-1} , on parle de

.....

Exemple :



Que peut-on en déduire ?

Plus le potentiel rédox est élevé, plus le pouvoir de l'oxydant est.....et celui du réducteur

Plus le potentiel rédox est faible, plus le pouvoir réducteur estet celui de l'oxydant

La détermination du potentiel rédox permet d'établir une échelle permettant de classer les couples suivant leur force oxydante croissante.

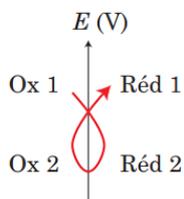
3. Couples rédox, équation rédox et potentiels standards (E°) des couples oxydoréduction :

Voir tableau en annexe.

Utilisation des potentiels standards :

La réaction spontanée a lieu entre

On résume parfois cette loi par le schéma suivant :



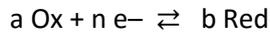
Dans le cas d'une pile, cette table permet d'obtenir approximativement la force électromotrice de la pile :

Exemple : Est-ce qu'une solution aqueuse de sulfate de cuivre va réagir avec du zinc en poudre en conditions standard ?

II. L'Equation de Nernst :

L'équation de Nernst permet de **calculer le potentiel** lorsque les 2 espèces du couple sont présentes et que leurs concentrations sont différentes de 1 mol.L⁻¹. Elle permet aussi de réaliser de nombreux dosages électrochimiques.

1. Cas d'un couple redox simple :



A ce couple redox est associé un potentiel d'oxydoréduction E qui est donné par la formule de NERNST :

Avec $E =$
 $E^0 =$
 $T =$
 $F =$
 $R =$

Les concentrations sont exprimées en mol.L⁻¹

Si on se trouve dans les conditions dites standard : T = 298 K (25°C) et en utilisant les logarithmes décimaux (log) à la place des logarithmes népériens (ln), on peut écrire que :

Ce qui donne alors pour la formule de NERNST :

2. Cas d'un couple avec l'ion H_{aq}⁺ :

Dans ces conditions, la formule de NERNST s'écrit :

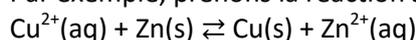
Remarques :

1. Si les ions H_{aq}⁺ interviennent, alors le **potentiel E dépend du pH**
2. A cause des subtilités de cette équation, certains couples rédox proches peuvent littéralement s'inverser selon les conditions de température ou de concentration. La prudence est donc de rigueur.

III. Application pour déterminer une constante d'équilibre :

..... . Il suffit donc de résoudre l'équation de Nernst pour les trouver.

Par exemple, prenons la réaction suivante, dont on souhaite calculer la constante d'équilibre :



Couple rédox	Equation rédox	Potentiel standard en V
Ag ⁺ /Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,7996
Au ⁺ /Au	$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,692
Br ₂ /Br ⁻	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,087
BrO ₃ ⁻ /Br ₂	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,482
BrO ₃ ⁻ /Br ⁻	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,423
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,23
ClO ⁻ /Cl ⁻	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,81
Cu ²⁺ /Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,342
Fe ²⁺ /Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,447
Fe ³⁺ /Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,037
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771
H ⁺ /H ₂	$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	-0,00
H ₂ O/H ₂	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
Hg ²⁺ /Hg ₂ ²⁺	$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	0,92
I ₂ /I ⁻	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,536
Mg ²⁺ /Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37
Mn ³⁺ /Mn ²⁺	$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1,542
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
Na ⁺ /Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
Ni ²⁺ /Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,257
O ₂ /H ₂ O	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
Pb ²⁺ /Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
PbO ₂ /Pb ²⁺	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
Pt ²⁺ /Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	1,18
S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,08
Sn ²⁺ /Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,1375
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0,151
Ti ²⁺ /Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,63
Zn ²⁺ /Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76