

MONTAGE 17

Expériences illustrant la notion potentiel et de potentiel standard pour un couple redox.

Introduction

- Définition d'un oxydant, d'un réducteur
- Définition d'un couple oxydant réducteur
- Couple redox caractérisé par son potentiel standard (valeur tabulée)
- Relation de Nernst pour un couple redox (potentiel redox, potentiel standard)

I. Notion de couple oxydant et réducteur

Plonger une lame de zinc dans un bécher contenant 20 mL de solution de sulfate de cuivre à 1 mol/L. Faire de même avec une lame de cuivre dans une solution de sulfate de zinc. Observer.

Dans le premier cas, on voit la formation d'un dépôt rouge de cuivre métallique sur la plaque de zinc et la formation d'ions Zn(II) que l'on caractérise par les ions tétracyanomercurate II. Dans le deuxième cas, il n'y a pas de réaction chimique. On montre ainsi que le couple du cuivre est un couple plus oxydant que le couple du zinc. On a donc classé les différents couples en fonction de leur pouvoir oxydant et réducteur.

II. Classification électrochimique des métaux

1. Ebauche de classification

Dans des tubes à essai, réaliser les expériences suivantes : lame de cuivre dans une solution de nitrate d'argent, lame de fer dans une solution de sulfate de cuivre et lame de zinc dans une solution de sulfate de fer. Faire une ébauche de classification d'après les observations.

Dans le premier cas, la solution se colore progressivement en bleu prouvant la formation d'ions cuivre II et donc oxydation du cuivre par les ions argent : l'argent est donc plus oxydant que le cuivre. Dans le deuxième cas, on voit apparaître un dépôt rouge de cuivre sur la plaque de fer, il y a donc oxydation du fer par le cuivre : le cuivre est plus oxydant que le fer. Enfin dans la troisième expérience, on voit apparaître un dépôt noir de fer sur la lame de zinc : le fer est donc plus oxydant que le zinc. Ceci permet de classer par ordre croissant de pouvoir oxydant les couples métalliques étudiés.

2. Place du couple H^+/H_2

Dans des tubes à essai, faire réagir une solution décimolaire d'acide chlorhydrique sur du fer et sur cuivre. Observer et placer le couple de l'hydrogène.

On observe un dégagement gazeux (dihydrogène) dans le cas du fer alors qu'aucune réaction n'est visible dans le cas du cuivre. Le couple H^+/H_2 se trouve donc entre le couple Cu^{2+}/Cu et le couple Fe^{2+}/Fe . Afin de classer les différents couples, on définit le potentiel standard qui caractérise le pouvoir oxydant d'un couple redox. Par convention, ces potentiels sont définis par rapport au couple H^+/H_2 , qui a pour valeur de référence 0V.

III. Principe de la mesure d'un potentiel et d'un potentiel standard

1. Mesure d'un potentiel

Dans un bécher contenant une solution de nitrate d'argent à 0,01 mol/L, plonger une électrode d'argent et une électrode de référence. Mesurer la différence de potentiel et en déduire le potentiel du couple Cu^{2+}/Cu .

Afin de déterminer le potentiel, on utilise une électrode de référence dont le potentiel est fixe et connu.

2. Mesure d'un potentiel standard

Répéter l'opération pour différentes valeurs de concentrations inférieures à 0,01 mol/L et tracer le graphe permettant de retrouver la valeur du potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu .

On donnera la définition du potentiel standard et on comparera à la valeur tabulée. Placer la valeur du potentiel trouvé et rajouter les autres valeurs tabulées sur l'axe de classification.

IV. Applications aux piles

Mesure de E° de la pile Daniell. Mesurer le potentiel standard de la pile Daniell en utilisant des concentrations égales en ions Zn(II) et Cu(II) . Comparer à la valeur théorique. On pourra également calculer K et $\Delta_r G^\circ$.

La valeur théorique est égale à la différence des potentiels standard des deux couples redox qui composent la pile, soit

$$E^\circ = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,34 + 0,76 = 1,1 \text{ V}$$

Conclusion

- Le potentiel standard ne donne qu'un renseignement sur la thermodynamique
- Différence de potentiel permet la prévision des réactions redox
- Les potentiels ne renseignent pas sur aspect cinétique d'une réaction
- Prévision des réactions naturelles. Non naturelles : électrolyses.