

Transformations
en solution
aqueuse

L'oxydoréduction, partie 3

Chapitre 1

II - (suite)

II.3 Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

a) Potentiel de solution E et unicité du potentiel à l'équilibre

On envisage maintenant une solution aqueuse, contenant divers oxydants et réducteurs (solutés ou corps condensés purs ou gaz au contact de la solution...) :

Dans un tel système, tous les Ox_i et tous les Red_j se trouvent en contact direct. On peut donc écrire toutes les réactions de chaque oxydant Ox_i avec chaque réducteur Red_j , calculer les quotients réactionnels de chaque réaction, les comparer avec les constantes d'équilibre respectives...

A priori $Q \neq K^\circ$ pour chacune de ces réactions... elles vont toutes évoluer, soit jusqu'à rupture d'équilibre, soit jusqu'à l'équilibre chimique...

Au bout d'une certaine durée (assez courte si on ne s'intéresse qu'aux cas de réactions rapides), le système cesse d'évoluer.

Toutes les réactions entre les espèces Ox_i et Red_j qui sont encore présentes sont alors à l'équilibre chimique.

Par exemple : on mélange des solutions contenant, entre autres, des ions Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ce^{4+} et Ce^{3+} ... écrire la réaction qui se produit. Cette réaction est quasi-instantanée ; conduit-elle nécessairement à un état d'équilibre ? Si oui, écrire la relation de Guldberg et Waage.

Que se passerait-il alors si, dans la solution précédente, on plongeait un fil de platine ?..

- le platine est noble, donc...

- en faisant cela, notre solution aqueuse devient une électrode... On peut donc mesurer son potentiel E (par rapport à une ESH)...

Si on plonge un fil de platine dans une solution, on peut toujours constituer une électrode à partir de n'importe quelle solution.

Le potentiel d'une telle électrode, noté E , est parfois appelé simplement le potentiel *de la solution*.

Autrement dit :

On appelle potentiel de solution, noté E , le potentiel d'électrode que prendrait un fil de platine que l'on plongerait dans la solution, par rapport à l'ESH.

Si tous les couples Ox/Red présents sont rapides, alors toutes les demi-équations électroniques se mettent à l'équilibre à la surface de l'électrode, ce qui conduit à la valeur $V_{Pt} - V_S$ que l'on mesure au travers de E .

Comme il y a plusieurs couples en présence, cela veut dire que la formule de Nernst doit nécessairement donner la même valeur pour tous les couples... la valeur de E !

Ce résultat est absolument fondamental :

Dans un système à l'équilibre, il y a **unicité du potentiel** de la solution. La formule de Nernst donne la même valeur quel que soit le couple auquel on l'applique.

Attention, ceci n'est valable que pour tous les couples à l'équilibre... Se méfier des couples « lents » qui ne sont pas forcément à l'équilibre au moment où on fait la mesure... et bien s'assurer, quand le couple met en jeu un corps condensé pur (métal solide, mercure liquide, solide ionique...) que celui-ci est présent !!!

Pour l'exemple précédent, on peut écrire, **lorsqu'on est à l'équilibre**, que le potentiel de cette solution vaut :

Pour tous les systèmes à l'équilibre, on pourra écrire des relations de ce type. Comme [Ox] est au numérateur sous le log et [Red] au dénominateur, on en déduit que plus un milieu est riche en oxydants, plus son potentiel est élevé, plus il est riche en réducteurs plus son potentiel est bas...

Ainsi, E se révèle être un **paramètre fondamental** d'une solution aqueuse (au même titre que le pH, qui mesure la « richesse en protons » d'une solution). Par une simple mesure de E , on peut connaître le « pouvoir oxydant » d'une solution (ou le « pouvoir réducteur »), c'est-à-dire sa richesse en oxydants par rapport aux réducteurs.

Si une solution A a un potentiel supérieur à une solution B ($E_A > E_B$), cela signifie qu'elle est plus « oxydante » que la solution B.

Ceci est cohérent avec ce qu'on a dit sur les piles. Si on associe ceux deux solutions pour un faire une pile, le pôle + sera l'électrode A et le pôle - la B... cela veut bien dire que si on ferme le circuit, B a tendance à libérer des électrons et A à les capter... B est donc plus réductrice et A plus oxydante.

b) Application : expression de la constante d'équilibre K° d'une réaction d'oxydoréduction à partir des potentiels standard E° des couples

- La connaissance de la valeur de la constante d'équilibre est nécessaire pour déterminer les sens d'évolution prévisibles des réactions et déterminer l'état final (cours du début de l'année).

Or les valeurs de K° des réactions d'oxydoréduction ne sont généralement pas données dans les tables. Par contre, on trouve aisément les E° des couples. Comme on va le voir ici, il est très facile de calculer K° à partir des E° !

- On commence par un exemple.

Réécrire ici la réaction de l'exemple précédent, la loi de Guldberg et Waage, et les expressions du potentiel d'électrode (voir paragraphe a) :

En déduire l'expression de K° en fonction de $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ et $E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$

Application numérique :

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ V} \text{ et } E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = +1,74 \text{ V}$$

... donc $K^\circ =$

Généralisation et échelle des potentiels standard :

Soient deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 tels que $E^\circ_1 > E^\circ_2$.

(note : pour simplifier, on va prendre des demi-équations électroniques $Ox_1 + z_1e^- = Red_1$ et $Ox_2 + z_2e^- = Red_2$, mais tout ce qu'on va faire ici serait valable avec des demi-équations plus complexes).

Placer cette situation sur une échelle de potentiels standard :

Écrire la réaction d'oxydoréduction entre Ox_1 et Red_2

Établir l'expression de K° en fonction de E°_1 et E°_2 :

On trouve :

$$K^\circ = 10^{\left(\frac{z}{e^\circ}\right)(E^\circ_1 - E^\circ_2)}$$

... où z est le nombre d'électrons « échangés »

Cette relation peut être apprise par cœur, mais ce n'est pas strictement exigible car elle doit pouvoir être retrouvée rapidement par la méthode précédente.

Conséquence :

Cette formule nous montre un point essentiel :

Si $E^\circ_1 > E^\circ_2$, alors $K^\circ > 1$... la réaction est favorable dans le sens direct.

Ceci se visualise sous la forme de la « *règle du gamma* » (cette « règle » est un moyen mnémotechnique... éviter de l'évoquer à l'écrit).

Cela signifie que Ox_1 est un meilleur oxydant que Ox_2 ou, ce qui revient au même, que Red_2 est un meilleur réducteur que Red_1 .

L'échelle des potentiels standard est donc une échelle permettant de classer les couples par pouvoir oxydant ou par pouvoir réducteur croissant.

Inscrire « pouvoir oxydant croissant » et « pouvoir réducteur croissant » sur l'échelle.

Pour finir ce paragraphe, quelques ordres de grandeur à avoir en tête...

- les potentiels standard que l'on trouve dans les tables varient d'environ -3 V pour les réducteurs les plus puissants (comme Na^+/Na), à environ $+3\text{ V}$ pour les oxydants les plus puissants (comme F_2/F^-).

On rencontrera plus usuellement des couples situés entre -1 V et $+2\text{ V}$.

- estimer la valeur de K° pour deux couples très rapprochés sur l'échelle, par exemple avec un écart de $0,2\text{ V}$:

Conclure :