

POTENTIEL STANDARD D'UN COUPLE REDOX : Choix d'une référence pour les couples redox

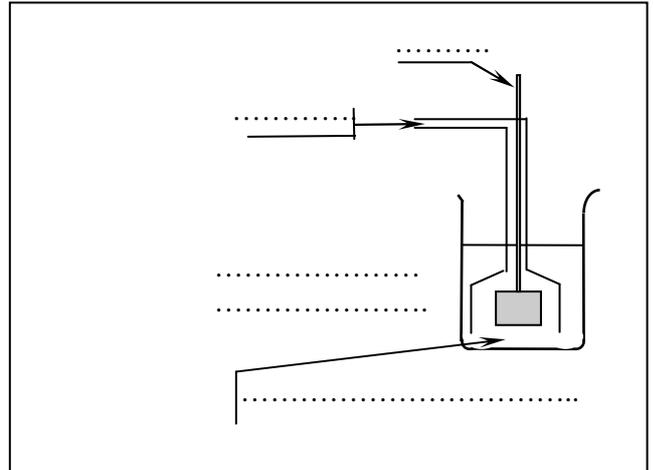
I - La demi-pile à hydrogène ou électrode à hydrogène

L'électrode normale à hydrogène (E.N.H) :

C'est la demi-pile qui correspond au couple redox $H_3O^+ / H_{2(gaz)}$ dans les conditions standards.

- La température $T=25^\circ C$.
- La pression $P=1 \text{ atm}$.
- Les concentrations des espèces chimiques en solution aqueuse sont égales à 1 mol.L^{-1} .

L'électrode normale à hydrogène est alors constituée d'une lame de platine platiné qui plonge dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à 1 mol.L^{-1} , avec un courant de dihydrogène H_2 gazeux envoyé à la pression $P(H_2) = 1 \text{ atm}$ dans la solution d'acide chlorhydrique.



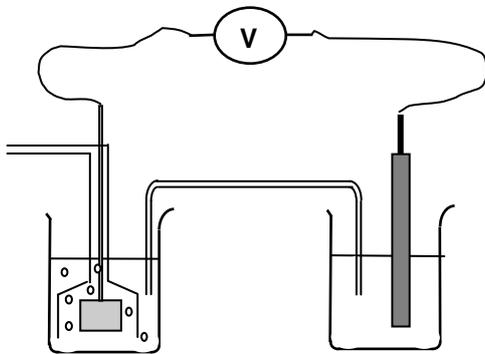
Le potentiel standard de l'électrode normale à hydrogène (ENH) est, par convention, le potentiel nul : $E^\circ(H^+ / H_2) = 0 \text{ V}$

II - Définition du potentiel standard d'électrode d'un couple redox :

1°/ Le potentiel d'électrode (potentiel redox) :

Le potentiel d'un couple Ox/Red, symbolisé par $E(Ox/Red)$ est par définition la fem de la pile formée par l'ENH placée à gauche et le couple Ox/Red placé à droite.

a- Schéma



b- Symbole :

c- Réaction associée:

d- La fem de cette pile :

2°/ Le potentiel standard d'électrode : $E^\circ_{ox/red}$

Lorsque la concentration des ions $[M^{n+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ le potentiel d'électrode est dit potentiel standard d'électrode et symbolisé par $E^\circ(ox/réd)$.

2-1/ Définition:

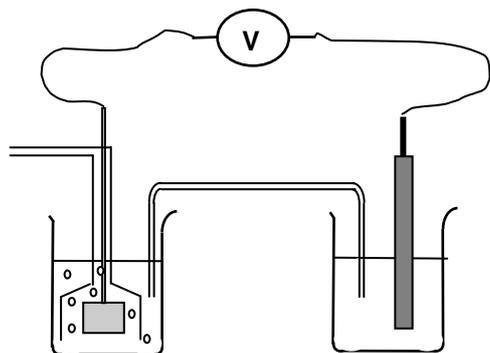
Le potentiel standard d'électrode d'un couple redox noté $E^\circ(ox/réd)$ ou E_i° est par définition la fem standard de la pile qui sert à mesurer le potentiel d'électrode de ce couple. C'est donc la fem de cette pile quand la fonction des concentrations π est égale à 1 : $\pi = 1$

Remarque : Le potentiel standard d'électrode normal à hydrogène est par convention :

$$E^\circ_{H_3O^+/H_2} = E^\circ_{ENH} = 0V$$

2-2 / Exemple : Mesure du potentiel standard du couple Zn^{2+}/Zn .

a- Schéma



b- Symbole :

.....

c- Réaction associée:

.....

d- La valeur de $E^0_{Zn^{2+}/Zn}$

2-3 / Exemples de potentiel standard d'électrode :

Couple Ox/Red	Zn ²⁺ /Zn	Fe ²⁺ /Fe	Sn ²⁺ /Sn	H ⁺ /H ₂	Cu ²⁺ /Cu	Ag ⁺ /Ag
E°(Ox/Red) (V)	- 0,76	- 0,44	- 0,14	0	0,34	0,80

III- / Comparaison d'un couple Ox/Red au couple H₃O⁺ / H_{2(g)} : d'après la valeur du potentiel standard d'électrode.

1) Activité N° 1 Comparons le couple Cu²⁺ / Cu_(sd) à H₃O⁺ / H_{2(g)}

La mesure de la fem de la pile : Pt | H₂ (P=1atm) | H₃O⁺ (1mol.L⁻¹) || Cu²⁺ (1mol.L⁻¹) | Cu donne E= +0,34V.
 Comparer le pouvoir réducteur du métal Cu à celui du dihydrogène H₂ et le pouvoir oxydant de Cu²⁺ à celui des ions hydronium H₃O⁺.

a) Donner l'équation de la réaction associée à la pile :

.....

b) En déduire la valeur de la constante d'équilibre K relative à la réaction associée. Conclure

.....

2) Activité N° 2 Comparons le couple Fe²⁺ / Fe à H₃O⁺ / H_{2(g)}

La mesure de la fem de la pile : Pt | H₂ (P=1atm) | H₃O⁺ (1mol.L⁻¹) || Fe²⁺ (1mol.L⁻¹) | Fe donne E= -0,41V.
 Comparer le pouvoir réducteur du métal Fe à celui du dihydrogène H₂ et le pouvoir oxydant de Fe²⁺ à celui des ions hydronium H₃O⁺.

a) Donner l'équation de la réaction associée à la pile :

.....

b) En déduire la valeur de la constante d'équilibre K relative à la réaction associée. Conclure

.....

3- Généralisation : Comparaison d'un couple M^{n+}/M au couple $H_3O^+ / H_{2(g)}$ d'après la valeur du potentiel standard d'électrode.

Soit la pile symbolisée par : $Pt | H_2 (P=1atm) | H_3O^+ (1mol.L^{-1}) || M^{n+} (1mol.L^{-1}) | M$.

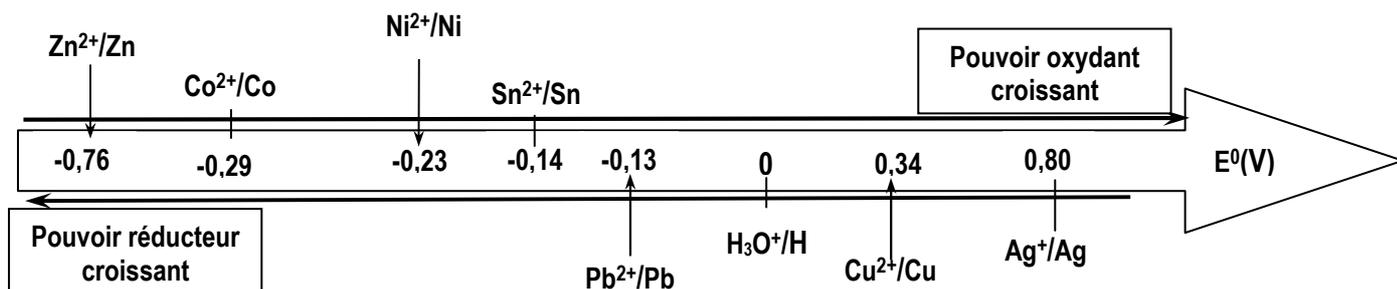
a- L'équation de la réaction associée à cette pile est :

b- La relation entre $E^0_{M^{n+}/M}$ et K est :

c- Conséquences :

d- Conclusion :

e- Classification électrochimique des couples redox :



V- Détermination de la fem normale E^0 d'une pile :

1°/ **Exemple:**

Soit à déterminer le potentiel normal de la pile symbolisée par : $Cu_{(sd)} | Cu^{2+}(C_1) || Pb^{2+}(C_2) | Pb_{(sd)}$

La fem normale de la pile est $E^0 = E^0_D - E^0_G =$

$E^0_{pile} =$

2°/ **Conclusion :**

On détermine $E^0_{(pile)}$

☞ Soit par calcul direct comme le cas précédent : $E^0_{(pile)} = E^0_D - E^0_G$

☞ Soit à partir de la constante d'équilibre K ce qui donne $E^0_{(pile)} = \frac{0,06}{n} \cdot \log K$

3°/ **Application :**

Calculer la fem standard de chacune des piles suivantes :

a) $Pt(H_2)/H^+(1 mol.L^{-1})//Fe^{2+}(1 mol.L^{-1})/Fe$

b) $Sn/Sn^{2+}(1 mol.L^{-1})//Zn^{2+}(1 mol.L^{-1})/Zn$

c) $Cu/Cu^{2+}(1 mol.L^{-1})//Zn^{2+}(1 mol.L^{-1})/Zn$

d) $Pt(H_2)/H^+(1 mol.L^{-1})//Ag^+(1 mol.L^{-1})/Ag$