



Flotage n°20
 Expériences illustrant l'influence
 de différents facteurs sur les
 valeurs des potentiels des couples
 redox en solution.

Introduction :

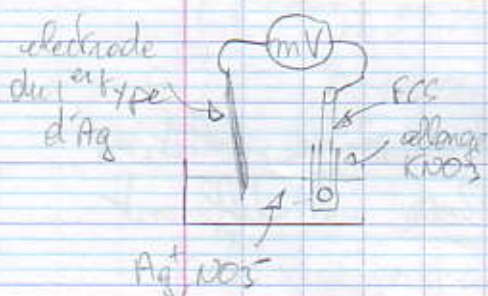
Un couple redox ou oxydo-réducteur est décrit par l'équilibre $\alpha \text{ox} + n e^- \rightleftharpoons \beta \text{red}$ pour le couple ox/red .

On associe alors à cet équilibre un potentiel, donné par la loi de Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{(\alpha \text{ox})^{\alpha}}{(\beta \text{red})^{\beta}} \quad \left(0,06 = \frac{2,3RT}{F} \right)$$

Nous allons étudier ce dernier par les variations qu'il subira en fonction de divers paramètres

I la concentration :



On trace la courbe $\Delta E = b + a \log [Ag^+]$

$[Ag^+]$	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	[mesure en présentation]
ΔE (mV)	358	368	422	440	

- On obtient bien une droite
- On peut donc trouver les valeurs de $a = 0,06$ et $b = 0,56 \text{ V}$
 or d'après Nernst $b = E^{\circ} Ag^+/Ag$
 Attention, ici le potentiel est mesuré par rapport à l'ECS.
 $\Rightarrow E^{\circ} Ag^+/Ag = 0,56 + 0,246 = 0,806 \text{ V}$ ($\approx E^{\circ} Ag^+/Ag \text{ (R)}$)
- Q : On a bien $\Delta E = E^{\circ} + 0,06 \log [Ag^+]$ et la loi de Nernst est bien vérifiée



LUNETTES

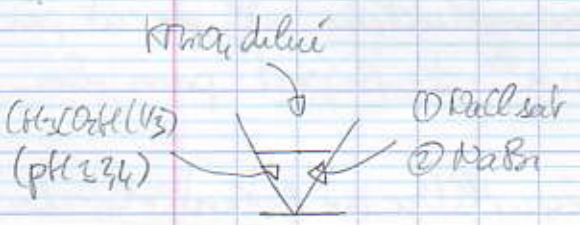
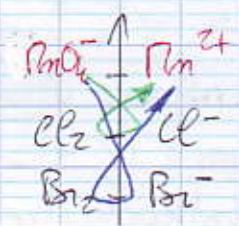
II le pht :

GANTS
HOTTE



cas ① : décoloration de $KMnO_4$

cas ② : décoloration de $KMnO_4$



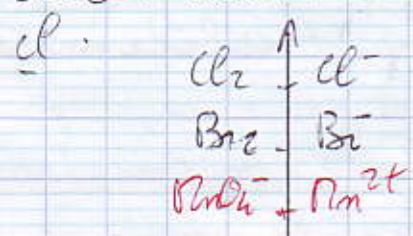
cas ① : rien ne se passe

cas ② : décoloration de $KMnO_4$



cas ① : rien.

cas ② : rien.



Cl : On voit bien que selon le pht de la solution, le pouvoir oxydant de MnO_4^- est différent

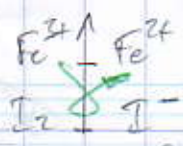


$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0 + \frac{0.06}{5} \log \left(\frac{a_{MnO_4^-} a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}} \right)$$

III la complexation :

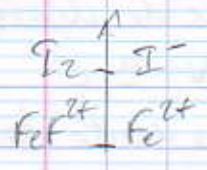
i) Expérience qualitative





Cas 1 : Apparition de la couleur brune

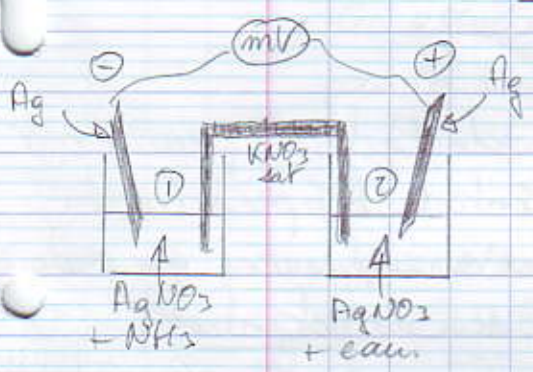
Cas 2 : On ajoute le fluorure de sodium, il y a apparition après agitation d'un complexe fluorure de Fer III.



lorsque l'on ajoute du KI, il n'y a pas de coloration brune;

Cl : la formation du complexe a abaissé le pouvoir oxydant des ions ferriques.

2) Expérience quantitative



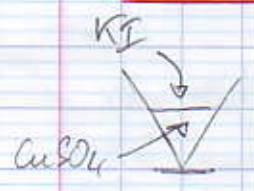
Appréhensible, il n'y a pas d'eau et d'ammoniac, si on mesure la \pm de potentiel, elle est nulle car il n'y a pas de dissymétrie.

L'ajout d'ammoniac fait complexer $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ et $[\text{Ag}^+]$ diminue en ①, le potentiel de l'électrode diminue \Rightarrow pôle -.

$$\begin{cases}
 E^+ = E_{\text{Ag}} + 0,06 \log [\text{Ag}^+] \\
 E^- = E_{\text{Ag}} + 0,06 \log \frac{K_d [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2}
 \end{cases}
 \quad \text{or } [\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$\Rightarrow \Delta E_{\text{mes}} = 0,06 \text{ p}K_d + 0,06 \log [\text{NH}_3]^2$$

IV la précipitation:



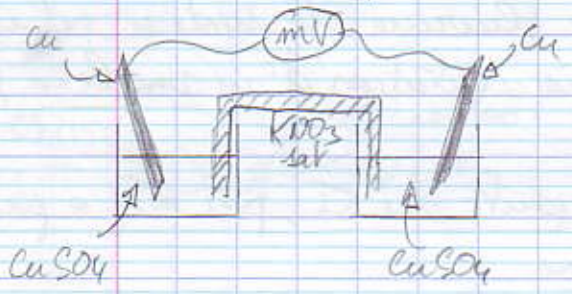
Apparition de la couleur brune caractéristique de I_2 .

Normalement Cu^{2+} ne peut oxyder I^- en I_2 , la précipitation a augmenté le pouvoir oxydant de Cu^{2+}
 $(\text{Cu}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{CuI})$





II la température (A lancer au début)



Au départ, pas de dissymétrie.
 $\Delta E = 15,6 \text{ mV} \approx 0$
 On chauffe une seule des solutions
 $\Rightarrow \Delta E = -51,3 \text{ mV}$.

attention
 facteur
 entropique
 $dE = \frac{\Delta S}{nF}$

Cl: si la Température varie, d'après Nernst, le potentiel varie sans que $[Cu^{2+}]$ ne bouge.

Conclusion:

Nous avons vu que beaucoup de facteurs pouvaient influencer sur la valeur du potentiel. D'après la loi de Nernst, on peut prévoir les conséquences qu'induisent la variations d'un paramètre sur le potentiel: par ex, selon si on complexe l'oxydant ou le réducteur, on diminue le potentiel ou on l'augmente. Ainsi, il est possible de choisir de bon paramètres afin de rendre possible une réaction qui était impossible dans des conditions standard.