

RAPPELS : THERMODYNAMIQUE DE L'OXYDO-REDUCTION

I) RAPPELS SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES :

1°) Acides et bases :

- Un acide (au sens de Brönsted) est une espèce capable de libérer un proton H^+ (ou de capter un HO^-).
- Une base (au sens de Brönsted) est une espèce capable de capter un proton H^+ (ou de libérer un HO^-).
- $pH = -\log[H_3O^+]$ avec $[H_3O^+] = C_{H_3O^+}/C_{ref}$, c'est-à-dire que $[H_3O^+]$ est le nombre de mol.L⁻¹ de H_3O^+ .
- $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$ $K_A = \frac{h[A^-]}{[AH]}$ avec $h = [H_3O^+]$. On pose aussi $pK_A = -\log K_A$.
- On a aussi $K_e = h[HO^-]$ avec $K_e = 10^{-14}$ à 298 K.
- Domaine de prédominance des différentes espèces :
AH pour $pH < pK_A$ et A^- pour $pH > pK_A$

2°) Oxydoréduction en solution :

a) Vocabulaire :

- Un oxydant (Ox) est un accepteur d'électrons.
- Un réducteur (Red) est un donneur d'électrons.
- Couple Redox Ox/Red : $\alpha Ox + n e^- = \beta Red$ (1/2 réaction rédox).
- Ox est l'oxydant. On dit aussi que c'est la forme oxydée du couple.
- Red est le réducteur. On dit aussi que c'est la forme réduite du couple.
- Une 1/2 réaction rédox n'est pas une véritable réaction chimique car elle ne peut se produire toute seule sans qu'une autre 1/2 réaction se produise simultanément. Ceci est lié à l'instabilité de l'électron en solution.
- Lors d'une réaction rédox entre 2 couples $\lambda_1 Ox_1 + \lambda_2 Red_2 = \gamma_1 Red_1 + \gamma_2 Ox_2$, qui se déplace vers la droite, l'oxydant est Ox_1 . Il oxyde le réducteur Red_2 pour le transformer en la forme oxydée Ox_2 .

b) Rappel des conventions :

- L'**a**node est toujours l'électrode où se fait la réaction d'oxyd**a**tion.
- La **c**athode est toujours l'électrode où se fait la réaction de rédu**c**tion.
- Une anode est donc le pôle + ou le pôle - selon que l'on a un électrolyseur ou une pile.

c) Relation de Nernst : Pour $\alpha Ox + n e^- = \beta Red$, on a : $E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$. Avec $F = N |e| \approx 96500$ C

On préfère utiliser les log décimaux. Or, $\ln x = (\ln 10)(\log x) = 2,3 \log x$. Et $\frac{2,3RT}{F} \approx 0,06$ à 298K.

D'où la formule approchée que l'on utilisera : $E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$.

$E_{Ox/Red}^0$ est le potentiel standard du couple. Il dépend parfois du pH. Si c'est le cas, on donne en général dans les tables sa valeur pour $pH = 0$. Mais il arrive, très rarement qu'on donne sa valeur pour $pH = 14$. Attention !

d) Domaine de prédominance : Lorsque $\alpha=1$ et $\beta=1$, et lorsque les espèces Ox et Red sont dissoutes, on peut déterminer les zones de prédominance de Ox et de Red en fonction du potentiel de la solution.

NB : Avec des espèces non dissoutes, ou des coefficients différents de 1, le pb est plus compliqué (cf plus loin).

e) Relation entre les potentiels standards :

On admet qu'à chaque 1/2 réaction $\alpha Ox + n e^- = \beta Red$ on peut associer une « enthalpie libre standard de 1/2 réaction »

$$\Delta_r G^0 = -n F E_{Ox/Red}^0$$

Application : $E_{Fe^{3+}/Fe(cr)}^0 = \frac{2E_{Fe^{2+}/Fe(cr)}^0 + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0}{3}$.

II) DIAGRAMME POTENTIEL-pH DU ZINC :

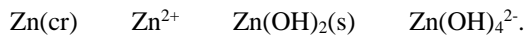
1°) Notion de diagramme potentiel-pH :

Abscisse = pH de la solution. Ordonnée = potentiel de la solution.

Dans ce système de coordonnées, on délimite les zones d'existence exclusive ou de prédominance des différentes espèces relatives à un élément chimique.

2°) Espèces chimiques relatives au Zinc et données numériques :

a) Espèces chimiques prises en compte pour le tracé :



Zn(OH)_2 est non chargé donc quasiment insoluble (précipité). Alors que le complexe Zn(OH)_4^{2-} est dissous.

b) Données des tables :

- $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(cr)}}^0 = -0,76 \text{ V}$
- Pour la réaction $\text{Zn(OH)}_2 = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{HO}^-$, on donne $\text{p}K_s = 17$, c'est-à-dire $K_s = 10^{-17}$.
- Pour la réaction $\text{Zn}^{2+} + 4 \text{HO}^- = \text{Zn(OH)}_4^{2-}$, on donne la constante de formation globale du complexe : $\beta_4 = 10^{15,2}$.

3°) Frontières de pH entre 2 espèces de même nombre d'oxydation :

Pour établir ces frontières, il faut adopter une convention fixant la quantité d'ions dissous dans la solution.

Pour le diagramme potentiel-pH du zinc, nous poserons, par convention arbitraire :

$$\sum \text{toutes les concentrations des espèces dissoutes} \leq c_{\text{tra}}$$

L'inégalité devient une égalité lorsque toutes les espèces de l'élément chimique concerné sont dissoutes. Elle est une inégalité stricte lorsqu'une au moins des espèces non dissoutes (précipité) est présente de façon non négligeable.

c_{tra} est appelée « concentration de tracé », ou « concentration de travail ». Nous prendrons ici $c_{\text{tra}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

On aura donc, en tout point du diagramme : $[\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] \leq 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

La frontière entre Zn^{2+} et $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ se situe à $\text{pH}_1 = 6,5$.

La frontière entre $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ et Zn(OH)_4^{2-} se situe à $\text{pH}_2 = 13,9$.

Démo : A la frontière entre une espèce dissoute et une espèce solide, ce dernier est présent mais en quantité infime, donc quasiment tout est sous forme dissoute. Sa présence permet tout de même d'utiliser la loi d'action des masses pour traduire l'équilibre chimique : $K=Q$.

4°) Tableau de synthèse :

Nombre d'oxydation			
+II	Zn^{2+}	$\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$	Zn(OH)_4^{2-}
0	Zn(s)	Zn(s)	Zn(s)
	6,5	13,9	

5°) Frontière entre Zn^{2+} et Zn : $E_1 = -0,82 \text{ V}$.

6°) Frontière entre Zn(OH)_2 et Zn : $E_{\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}}^0 = -0,43 \text{ V}$ et $E_2 = -0,43 - 0,06\text{pH}$.

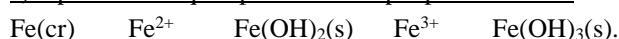
7°) Frontière entre Zn(OH)_4^{2-} et Zn : $E_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}}^0 = 0,464 \text{ V}$ et $E_3 = 0,404 - 0,12\text{pH}$.

8°) Tracé : cf fichier joint

III) DIAGRAMME POTENTIEL-pH DU FER :

1°) Espèces chimiques relatives au Fer et données numériques :

a) Espèces chimiques prises en compte pour le tracé :



b) Données des tables :

- $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(cr)}}^0 = -0,44 \text{ V}$ $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ V}$
- Pour la réaction $\text{Fe(OH)}_2 = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{HO}^-$, on donne $\text{p}K_{s2} = 15$, c'est-à-dire $K_{s2} = 10^{-15}$.

- Pour la réaction $\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}^{3+} + 3 \text{HO}^-$, on donne $\text{p}K_{s3} = 38$, c'est-à-dire $K_{s3} = 10^{-38}$.

2°) Frontières de pH entre 2 espèces de même nombre d'oxydation :

Nous prendrons encore ici $c_{\text{tra}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

On aura donc, en tout point du diagramme : $[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] \leq 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

La frontière entre Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ se situe à $\text{pH}_2 = 7,5$.

La frontière entre Fe^{3+} et $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ se situe à $\text{pH}_3 = 2$.

3°) Tableau de synthèse :

4°) Frontières entre Fe(II) et Fe(0) :

Pour $\text{pH} \leq 7,5$ $E_1 = -0,50 \text{ V}$. Pour $\text{pH} \geq 7,5$ $E_2 = -0,05 - 0,06\text{pH}$ car $E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}}^0 = -0,05 \text{ V}$

5°) Frontières entre Fe(III) et Fe(II) :

Pour $\text{pH} \leq 2$ $E_3 = 0,77 \text{ V}$. Pour $2 \leq \text{pH} \leq 7,5$ $E_4 = 1,13 - 0,18\text{pH}$ car $E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}}^0 = 1,01 \text{ V}$

Pour $\text{pH} \geq 7,5$ $E_5 = 0,23 - 0,06\text{pH}$ car $E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2}^0 = 0,23 \text{ V}$

6°) Tracé :

IV) DIAGRAMME POTENTIEL-pH DU CUIVRE :

1°) Espèces chimiques relatives au Cuivre et données numériques :

a) Espèces chimiques prises en compte pour le tracé :

$\text{Cu}(\text{cr})$ Cu^+ $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ Cu^{2+} $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$.

b) Données des tables :

- $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{cr})}^0 = 0,52 \text{ V}$ $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,16 \text{ V}$
- Pour la réaction $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}^+ + 2 \text{HO}^-$, on donne $\text{p}K_{s1} = 30$.
- Pour la réaction $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{Cu}^{2+} + 2 \text{HO}^-$, on donne $\text{p}K_{s2} = 20$.

2°) Frontières de pH entre 2 espèces de même nombre d'oxydation :

Nous prendrons encore ici $c_{\text{tra}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

On aura donc, en tout point du diagramme : $[\text{Cu}^+] + [\text{Cu}^{2+}] \leq 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

La frontière entre Cu^+ et $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ se situe à $\text{pH}_1 = 1$.

La frontière entre Cu^{2+} et $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ se situe à $\text{pH}_2 = 5$.

Dém :

3°) Tableau de synthèse :

4°) Frontières entre Cu(I) et Cu(0) :

Pour $\text{pH} \leq 1$ $E_1 = 0,40 \text{ V}$. Pour $\text{pH} \geq 1$ $E_2 = 0,46 - 0,06\text{pH}$ car $E^0_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}} = 0,46\text{V}$

5°) Frontières entre Cu(II) et Cu(I) :

Pour $\text{pH} \leq 1$ $E_3 = 0,16 \text{ V}$. Pour $1 \leq \text{pH} \leq 5$ $E_4 = 0,10 + 0,06\text{pH}$ car $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}} = 0,22\text{V}$

Pour $\text{pH} \geq 5$ $E_5 = 0,70 - 0,06\text{pH}$ car $E^0_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}} = 0,70\text{V}$

6°) Tracé provisoire :

7°) Etude du couple Cu^{2+}/Cu pour $\text{pH} \leq 3$: $E_6 = 0,28 \text{ V}$.

8°) Tracé définitif :

V) DIAGRAMMES POTENTIEL-pH DE L'EAU :

1°) Données numériques à 298K :

a) Espèces chimiques prises en compte pour le tracé :

$\text{H}_2(\text{g})$ $\text{H}_2\text{O}(\text{solvant})$ et ses ions $\text{O}_2(\text{g})$

b) Données des tables :

$E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$ $E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$

c) Convention de tracé : Ici, il n'y a pas de c_{tra} à fixer, mais des pressions partielles en O_2 et en H_2 . Nous prendrons, par exemple $P_{\text{O}_2} = 1\text{bar}$ et $P_{\text{H}_2} = 1\text{bar}$.

2°) Etude du couple H^+/H_2 : $E_1 = 0 - 0,06\text{pH}$.

NB : couples $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ou HO^-/H_2 .

3°) Etude du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $E_2 = 1,23 - 0,06\text{pH}$.