

Cours IV : Diagrammes potentiel-pH

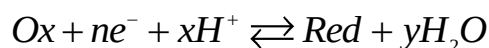
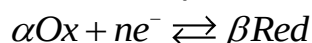
2 Oxydo-réduction en solution aqueuse

2.1 Rappels de première année

2.1.1 Equilibres d'oxydo-réduction

Définition :

Un **oxydant** est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons, tandis qu'un **réducteur** cède un ou plusieurs électrons au cours d'une **réaction d'oxydo-réduction**. On peut relier l'oxydant et le réducteur d'un **couple Ox/Red** par une **demi-équation électronique** :



Définition :

Une réaction d'oxydo-réduction est un transfert d'électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.

Définition :

Afin de savoir si une espèce a été oxydée ou réduite, on utilise le **nombre d'oxydation** no outil mathématique permettant de déterminer le déficit ou le gain en électron d'un élément au sein d'un édifice moléculaire ou ionique.

Dans un couple oxydant/réducteur, l'oxydant est l'espèce contenant l'élément au no le plus élevé, le réducteur l'espèce contenant l'élément au no le plus faible.

Une oxydation correspond à une perte d'électron(s), donc à une augmentation du no.

Etat d'oxydation d'un élément :

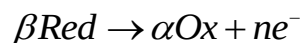
- élément monoatomique (ion simple) : no = charge algébrique
- molécule polyatomique (ion complexe): $\sum no$ = charge algébrique
- no(H) = +I ; no(O) = -II

2.1.2 Pile électrochimique

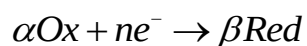
Dans une pile électrochimique, les deux couples Ox/Red sont séparés en deux compartiments, reliés à l'aide d'un **pont salin** et d'un circuit électrique. La pile électrochimique résulte de l'association de deux **demi-piles**. Chaque demi-pile regroupe les espèces du couple ainsi que l'électrolyte et un conducteur métallique (électrode).

La réaction d'oxydo-réduction ne se produit pas ici par transfert direct d'électrons entre les espèces, mais par réaction à une électrode.

L'**anode** est l'électrode à laquelle se produit la **réaction d'oxydation** (pôle -).

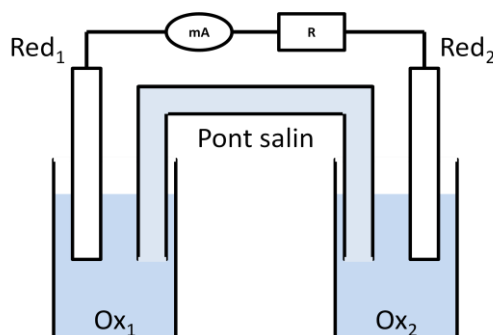


La **cathode** est l'électrode à laquelle se produit la **réaction de réduction** (pôle +).



La circulation du courant est assurée par les électrons dans les conducteurs électroniques du circuit (électrode, ampèremètre, fil) et les ions dans les conducteurs ioniques.

Le courant circule du pôle + de la pile vers le pôle - de la pile dans le circuit extérieur.



Dans une pile c'est la réaction spontanée entre les deux couples d'oxydo-réduction qui se produit. On peut forcer le système à évoluer dans le sens « non spontané » en branchant un générateur en opposition, de sorte à effectuer les réactions inverses aux électrodes. Les pôles + et - sont intervertis, mais on observe toujours une **oxydation anodique** et une **réduction cathodique**. On parle alors d'une **électrolyse**.

Définition :

Un conducteur électrique plongeant dans une solution électrolytique d'un couple d'oxydo-réduction acquiert un potentiel appelé **potentiel d'électrode**, égal au potentiel d'oxydo-réduction du couple.

On ne peut cependant mesurer que des différences de potentiels.

La **force électromotrice** (fem) est la différence de potentiel mesurée aux bornes d'une pile en circuit ouvert. Par convention :

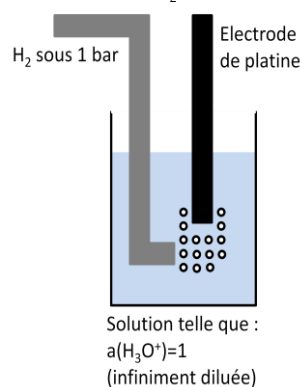
$$e = E^+ - E^- > 0$$

Le **potentiel standard** d'oxydo-réduction d'un couple Ox/Red, noté E° , est la valeur prise par le potentiel d'oxydo-réduction du couple quand les constituants sont dans leur état standard.

A l'équilibre, les potentiels des couples d'oxydo-réduction en solution sont égaux.

Afin de déterminer le potentiel d'électrode d'un couple d'oxydo-réduction, on choisit comme référence le couple H^+/H_2 dans les conditions particulières de **l'électrode standard à hydrogène** (ESH). Dans l'ESH, les constituants sont dans leur état standard et par convention, à toute température :

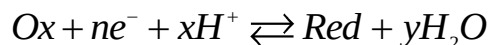
$$E_{ESH} = E_{H^+/H_2}^0 = 0,000V$$



L'ESH est souvent remplacée par l'électrode au calomel saturé (ECS), de représentation schématique : $\text{Hg}_{(l)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} \mid (\text{K}^+, \text{Cl}^-)_{\text{sat}}$ et de potentiel $E = 0,25\text{V}$ par rapport à l'ESH.

Relation de Nernst :

On considère la demi-équation :



La valeur du potentiel d'oxydo-réduction du couple est donnée par la formule de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}} a_{\text{H}^+}^x}{a_{\text{Red}} a_{\text{H}_2\text{O}}^y}$$

Avec :	E	=	Potentiel d'oxydo-réduction en V
	E^0	=	Potentiel standard d'oxydo-réduction en V
	R	=	Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
	T	=	Température de la solution en K
	n	=	Nombre d'électrons mis en jeu
	F	=	Constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$)
	a_i	=	Activité des espèces mises en jeu (sans dimension)

A 25°C, on peut réécrire la relation ;

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}} a_{\text{H}^+}^x}{a_{\text{Red}} a_{\text{H}_2\text{O}}^y}$$

2.1.3 Prévision des réactions d'oxydo-réduction

On peut tracer un **diagramme de prédominance**/existence des espèces d'un couple Ox/Red. Deux espèces présentant des domaines disjoints ne peuvent coexister.

Un oxydant est d'autant plus fort que le potentiel standard du couple est élevé.

Un réducteur est d'autant plus fort que le potentiel standard du couple est faible.

La **réaction spontanée** est celle qui a lieu entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort. Cette réaction a lieu jusqu'à atteindre un état final d'équilibre où les potentiels d'oxydo-réduction des deux couples sont égaux, ou jusqu'à consommation de réactif limitant.

Constante d'équilibre :

Soit les couples Ox_1/Red_1 de potentiel standard E_1^0 et Ox_2/Red_2 de potentiel standard E_2^0 , on montre que la constante d'équilibre associée à la réaction entre Ox_1 et Red_2 est égale à :

$$K = 10^{\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,06}} \quad \text{ou encore} \quad E^0 = E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,06}{n} \log K$$

Le pH, un milieu favorable à la précipitation d'une espèce peut modifier le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce et donc influencer sur la réaction d'oxydo-réduction.

2.2 Relation entre l'affinité et les potentiels redox

2.2.1 Bilan d'énergie (hors programme)

Soit une pile en fonctionnement générateur, en utilisant les résultats du cours de thermodynamique des systèmes chimiques (1.1.3), on montre que :

$$dG = \delta W' + VdP - SdT$$

W' représente le travail autre que celui des forces de pression. Dans notre cas, la pile fournit de l'énergie électrique que l'on peut relier à la quantité d'électricité dq débitée du pôle + vers le pôle - par l'intermédiaire du circuit extérieur, ainsi qu'à la fem :

$$\delta W' = \delta W_{el} = -dq.e_{pile} < 0$$

L'enthalpie libre pour un fonctionnement isotherme et isobare se simplifie alors :

$$dG = \delta W_{el} = -dq.e_{pile}$$

Or, à la réaction chimique d'équation-bilan $\sum_i \nu_i B_i = 0$, on peut relier l'enthalpie libre à l'enthalpie

libre de réaction, ainsi qu'à l'affinité chimique :

$$dG = \Delta_r G d\xi = -\mathcal{A} d\xi$$

On obtient donc :

$$-dq.e_{pile} = -(nFd\xi).e_{pile} = \Delta_r G d\xi = -\mathcal{A} d\xi$$

On peut donc relier affinité et fem telles que :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G = nFe_{pile} \quad (1)$$

Avec :	$\mathcal{A}$	=	Affinité chimique en J.mol ⁻¹
	$\Delta_r G$	=	Enthalpie libre de réaction en J.mol ⁻¹
	n	=	Nombre d'électrons mis en jeu
	F	=	Constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$)
	e_{pile}	=	Force électromotrice en V

En utilisant les grandeurs standards :

$$\mathcal{A}^0 = -\Delta_r G^0 = nFe^0 \quad (2)$$

Avec :	$\mathcal{A}^0$	=	Affinité chimique standard en J.mol ⁻¹
	$\Delta_r G^0$	=	Enthalpie libre standard de réaction en J.mol ⁻¹
	n	=	Nombre d'électrons mis en jeu
	F	=	Constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$)
	e^0	=	Force électromotrice standard en V

La circulation spontanée des électrons correspond à $e_{pile} > 0$ et $\mathcal{A} > 0$, on a donc bien le sens d'évolution définit par :

$$\mathcal{A} d\xi > 0 \Leftrightarrow e_{pile} d\xi > 0$$

2.2.2 Expression de la fem

En partant de l'expression de l'affinité :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT \ln Q$$

$$nFe_{pile} = nFe^0 - RT \ln Q$$

On en déduit donc l'expression de la fem en cours d'évolution :

$$e = e^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (3)$$

Avec :	e	=	Force électromotrice en V
	e°	=	Force électromotrice standard en V
	R	=	Constante des gaz parfaits (R = 8,314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
	T	=	Température de la solution en K
	n	=	Nombre d'électrons mis en jeu
	F	=	Constante de Faraday (F = 96485 C.mol ⁻¹)
	Q	=	Quotient réactionnel (sans dimension)

Exemple : Pile Daniell -Zn|Zn²⁺|| Cu²⁺|Cu+

$$Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}$$

$$e^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{2F} = \frac{\mu_{Zn}^0 + \mu_{Cu^{2+}}^0 - \mu_{Cu}^0 - \mu_{Zn^{2+}}^0}{2F}$$

$$Q = \frac{a_{Cu} a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn} a_{Cu^{2+}}} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$e = e^0 - \frac{0,06}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

2.2.3 Potentiel d'électrode

Exemple : Pile Daniell -Zn|Zn²⁺|| Cu²⁺|Cu+

On sépare les termes relatifs à chaque demi-pile :

$$e = \left(\frac{1}{2F} (\mu_{Cu^{2+}}^0 - \mu_{Cu}^0) + \frac{0,06}{2} \log [Cu^{2+}] \right) - \left(\frac{1}{2F} (\mu_{Zn^{2+}}^0 - \mu_{Zn}^0) + \frac{0,06}{2} \log [Zn^{2+}] \right)$$

On trouve :

$$e = E_{(Cu^{2+}/Cu)} - E_{(Zn^{2+}/Zn)} \quad \text{avec} \quad E_{(Cu^{2+}/Cu)}^0 = \frac{\mu_{Cu^{2+}}^0 - \mu_{Cu}^0}{2F} = -\frac{\Delta_r G_{(Cu^{2+}/Cu)}^0}{2F}$$

Et :

$$E_{(Cu^{2+}/Cu)} = E_{(Cu^{2+}/Cu)}^0 + \frac{0,06}{2} \log [Cu^{2+}]$$

C'est l'origine de la formule de Nernst du potentiel d'un couple redox.

Pour tout couple redox, on associe une enthalpie libre conventionnelle redox de demi-réaction $\Delta_r G^\circ_{(Ox/Red)}$ liée au potentiel d'électrode standard par :

$$\Delta_r G^\circ_{(Ox/Red)} = -nFE^\circ_{(Ox/Red)} \quad (4)$$

Avec : $\Delta_r G^\circ$ = Enthalpie libre standard redox de demi-réaction en J.mol⁻¹
 n = Nombre d'électrons mis en jeu
 F = Constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$)
 E° = Potentiel d'électrode standard en V

Le potentiel d'électrode obéit à la loi de Nernst :

$$E_{(Ox/Red)} = E^\circ_{(Ox/Red)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^\alpha_{Ox}}{a^\beta_{Red}} \quad (5)$$

Avec : E = Potentiel d'électrode en V
 E° = Potentiel d'électrode standard en V
 R = Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
 T = Température de la solution en K
 n = Nombre d'électrons mis en jeu
 F = Constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$)
 a_i = Activité des espèces mises en jeu (sans dimension)

Par convention, on choisit l'ESH comme électrode de référence pour laquelle :

$$E_{ESH} = E^\circ_{(H^+/H_2)} = 0 \quad \text{et} \quad \Delta_r G^\circ_{(H^+/H_2)} = 0 \quad (6)$$

2.2.4 Equilibre redox

Lorsqu'une pile cesse de débiter, cela signifie que l'équilibre est atteint, ou encore que $E^+ = E^-$:

$$e_{pile} = 0 \Leftrightarrow \mathcal{A} = 0 \Leftrightarrow Q = K^0$$

On obtient alors la relation déjà exprimée (2.1.3) :

$$\mathcal{A}^0 = nFe^\circ = nF(E^0_+ - E^0_-) = RT \ln K^0 \quad (7)$$

Avec : $\mathcal{A}^0$ = Affinité chimique standard en J.mol⁻¹
 n = Nombre d'électrons mis en jeu
 F = Constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$)
 e° = Force électromotrice standard en V
 E° = Potentiel d'électrode standard en V
 R = Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
 T = Température de la solution en K
 K^0 = Constante d'équilibre thermodynamique (sans dimension)

Exemple : Pile Daniell -Zn|Zn²⁺||Cu²⁺|Cu+

$$\log K^0 = \frac{n}{0,06} (E^0_+ - E^0_-) = \frac{2}{0,06} (0,34 - (-0,76)) = 36,7 \Rightarrow K^0 = 4,6.10^{36}$$

La charge transférée, ou quantité d'électricité débitée, entre l'état initial et l'état final lors du fonctionnement d'une pile est :

$$q = nF\xi \quad (8)$$

Avec : q = quantité d'électricité débitée en C
 n = Nombre d'électrons mis en jeu
 F = Constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$)
 ξ = Avancement de réaction en mol

Exemple : Pile Daniell $\text{-Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu+}$

	$\text{Zn}_{(s)}$	Cu^{2+}	Zn^{2+}	$\text{Cu}_{(s)}$
Etat initial	excès	0,1	0,1	excès
Etat final		$0,1-\xi$	$0,1+\xi$	

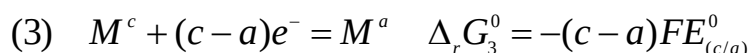
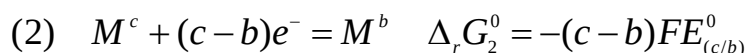
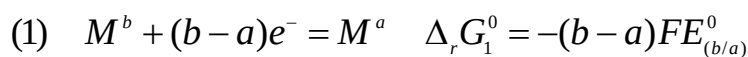
Comme $K^\circ = 4,6 \cdot 10^{36}$ alors la réaction est totale et $\xi = 0,1$
 Donc, $q = 19\,300 \text{ C}$

2.2.5 Applications de la relation $\Delta_r G^0 = -nFE^0$

2.2.5.1 Calcul d'un nouvel E^0

On cherche à calculer le potentiel standard d'un nouveau couple correspondant à une combinaison linéaire de deux couples donnés.

Soit l'élément M aux nombres d'oxydation a, b, c. Connaissant $E_{(b/a)}^0$ et $E_{(c/b)}^0$, on cherche à calculer $E_{(c/a)}^0$. On a les demi-équations suivantes :



La réaction (3) est la somme de (1) et (2), d'où :

$$\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0$$

$$(c-a)FE_{(c/a)}^0 = (b-a)FE_{(b/a)}^0 + (c-b)FE_{(c/b)}^0$$

On obtient la relation dite barycentrique :

$$E_{(c/a)}^0 = \frac{(b-a)E_{(b/a)}^0 + (c-b)E_{(c/b)}^0}{c-a} \quad (9)$$

Avec : E^0 = Potentiel d'électrode standard en V

Exemple :

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: $E_1^0 = 0,77 \text{ V}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$: $E_2^0 = -0,44 \text{ V}$, donc $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{(s)}$: $E_3^0 = -0,04 \text{ V}$

2.2.5.2 Modification de E° par précipitation

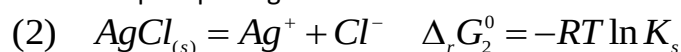
Par suite de la formation d'un précipité, la concentration d'un ion peut être très faible ce qui fait que le potentiel E de l'électrode est très différent du potentiel standard E° . Il est alors intéressant de définir un autre potentiel standard relatif aux espèces (Red et Ox) prédominantes dans ces conditions.

Exemple :

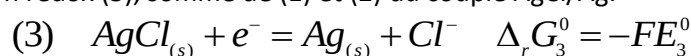
Soit le couple Ag^+/Ag : $E^\circ_1 = 0,80 \text{ V}$ à 25°C . En présence de Cl^- , on observe le précipité de chlorure d'argent, AgCl ($pK_s = 10$). On peut écrire :



Mais les ions Ag^+ proviennent du précipité AgCl :



Il en résulte la réaction redox (3), somme de (1) et (2) du couple AgCl/Ag :



On en déduit :

$$\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0$$

$$E_3^0 = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln K_s \quad \Rightarrow \quad E_3^0 = E_1^0 - 0,06 pK_s = 0,20 \text{ V}$$

L'argent a vu son pouvoir réducteur augmenter (E° diminue) par précipitation.

A retenir et savoir faire :

- Savoir équilibrer une équation rédox (ainsi que des demi-équations).
- Pouvoir prévoir le sens d'une réaction.
- Savoir calculer la constante d'une réaction.
- Savoir calculer le potentiel pris par une électrode dans une solution.
- Savoir calculer la force électromotrice d'une pile.

2.3 Exercices d'application

2.3.1 Pile alcaline - $\text{Zn}_{(s)}|\text{ZnO}_{(s)}|\text{KOH}_{(aq)}|\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}|\text{Ag}_{(s)}$ +

- Faire un schéma de cette pile. Indiquer le sens du courant, des électrons, des ions et donner les équations aux électrodes.
- Montrer que la mesure de e se ramène à e° .
- A l'aide des tables de thermodynamique, calculer les grandeurs standard de l'équation-bilan de cette pile $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ à 298 K, puis $\Delta_r G^\circ$ dans le modèle d'Ellingham.
- En déduire e° et le coefficient de température de la pile $k = de^\circ/dT$ dans le modèle précédent. On prendra $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Données : à 25°C

	$\text{Ag}_{(s)}$	$\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$	$\text{Zn}_{(s)}$	$\text{ZnO}_{(s)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	-30,6	0	-348,1
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	42,7	121,7	41,6	43,9

2.3.2 Dismutation de l'acide méthanoïque

L'acide méthanoïque HCOOH en solution aqueuse peut être réduit en méthanal HCHO ou oxydé en $\text{CO}_{2(aq)}$.

On donne : $E^\circ_1(\text{HCOOH}/\text{HCHO}) = 0,056 \text{ V}$ et $E^\circ_2(\text{CO}_{2(aq)}/\text{HCOOH}) = -0,156 \text{ V}$

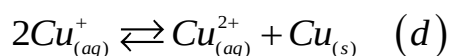
Calculer la constante d'équilibre de la dismutation de l'acide méthanoïque.

2.4 Exercices

2.4.1 Dismutation des ions cuivreux

Les ions Cu^+ existent en solution aqueuse en présence d'ion Cu^{2+} et de cuivre métallique. Dans une expérience ayant pour but la détermination du potentiel standard du couple Cu^+/Cu , de la poudre de cuivre en excès est agitée dans des solutions de perchlorate de cuivre (II). A l'équilibre, les concentrations en ions Cu^{2+} et Cu^+ sont mesurées par une technique électrochimique. Lors d'un essai, on a trouvé $1,82.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la concentration des ions Cu^{2+} et $1,4.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour celle des ions Cu^+ .

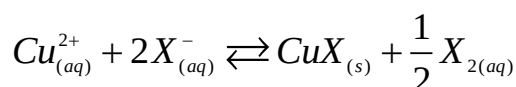
- Calculer la constante d'équilibre K_d de la relation de dismutation des ions Cu^+ :



- Quelle est la concentration initiale du perchlorate de cuivre (II) ?
- Ecrire les deux relations entre les potentiels standard E_1° du couple Cu^{2+}/Cu , E_2° du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, E_3° du couple Cu^+/Cu et la constante K_d . En déduire les valeurs de E_2° et E_3° . On donne $E_1^\circ = 343 \text{ mV}$.
- Calculer les enthalpies libres standard de formation des ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Cu}^+_{(aq)}$.

2.4.2 Précipitation des ions cuivreux - pile générateur

On considère les réactions éventuelles entre les ions Cu^{2+} et les ions halogénures X^- :



Les tables donnent, à 25°C, les enthalpies libres standard de formation $\Delta_f G^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$:

$\text{CuI}_{(s)}$	$\text{CuCl}_{(s)}$	$\text{I}^{-}_{(aq)}$	$\text{Cl}^{-}_{(aq)}$	$\text{I}_{2(s)}$	$\text{I}_{2(aq)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{Cl}_{2(aq)}$
-69,6	-119,8	-51,7	-131,1	0	16,4	0	7,2

a) Calculer les enthalpies libres standard de la réaction ci-dessus avec $X = \text{I}$, puis $X = \text{Cl}$. Que peut-on dire au sujet de l'existence des solutions standard de CuI_2 , de CuCl_2 ?

b) On constitue la cellule galvanique suivante :

$-\text{Pt} | \text{H}_{2(g), 10^{-5} \text{ Pa}} | \text{H}^{+}_{(aq, 1 \text{ mol.L}^{-1})} || \text{I}^{-}_{(aq, 1 \text{ mol.L}^{-1})} | \text{CuI}_{(s)} | \text{Cu}^{+}$ dont la force électromotrice est -189 mV.

- Ecrire les réactions spontanées aux électrodes et la réaction globale (réaction de cellule). Vérifier la valeur de la fem. En déduire le potentiel standard du couple CuI/Cu .

- En admettant que l'entropie standard de la réaction globale soit constante entre 25 et 35°C, calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25°C ainsi que le coefficient de température de la cellule, de°/dT , valable entre 25 et 35°C. Les entropies standard absolues à 25°C ($\text{kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) sont :

$\text{Cu}_{(s)}$	$\text{CuI}_{(s)}$	$\text{I}^{-}_{(aq)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{H}^{+}_{(aq)}$
33,2	96,4	111,3	130,7	0

- Pour quelle concentration de $\text{I}^{-}_{(aq)}$ la force électromotrice de la cellule s'annule-t-elle ? La concentration des ions $\text{H}^{+}_{(aq)}$ reste égale à 1 mol.L^{-1} .

- Calculer le produit de solubilité de $\text{CuI}_{(s)}$.