

Oxydo-réduction en solution aqueuse

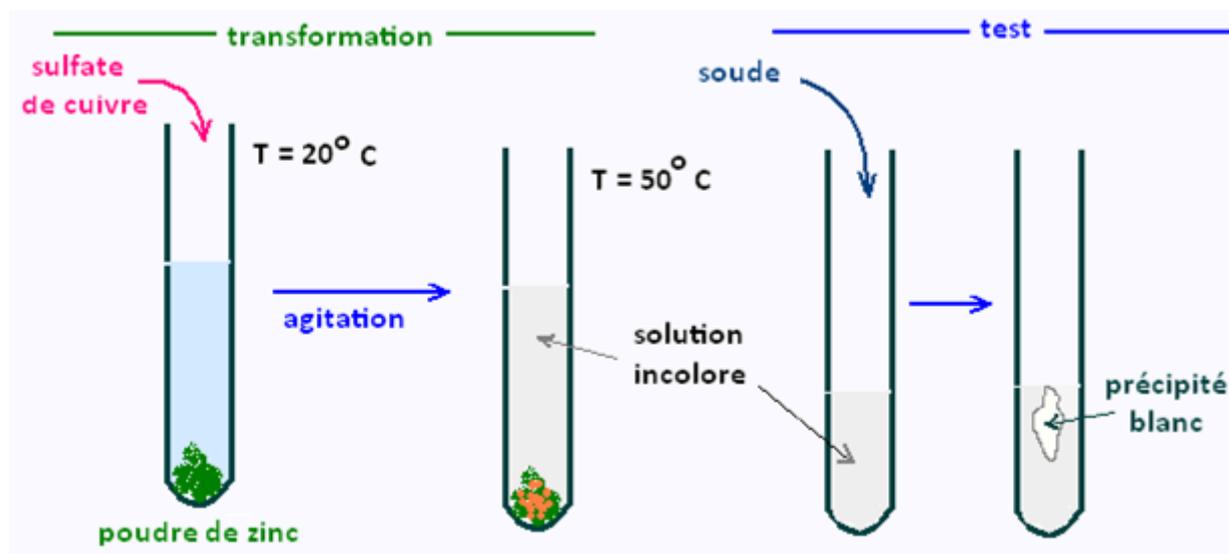
I- MISE EN ÉVIDENCE D'UNE RÉACTION D'OXYDO-RÉDUCTION

Expérience introductive :

Introduisons dans un tube à essai de la poudre de **zinc** (réactif en excès) et une solution de **sulfate de cuivre II** {Cu²⁺, SO₄²⁻} de couleur bleue (ions cuivre II complexés par H₂O).

Agitons : la solution se décolore et un **dépôt de cuivre** métallique rougeâtre apparaît sur le zinc.

Si on ajoute ensuite de la soude {Na⁺, OH⁻}, un précipité blanc se forme, qui caractérise **des ions zinc II** formés car il s'agit de Zn(OH)₂ (soluble en milieu très basique : → Zn(OH)₄²⁻).



Équation bilan : $\text{Zn (s)} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu (s)} \quad (+ \text{chaleur})$

Interprétation :

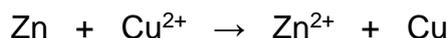
On constate un *échange d'électrons* entre les espèces concernées, et on peut interpréter cette réaction comme la combinaison de 2 « demi-réactions » formelles (ne se produiraient pas seules) :

$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$: il s'agit d'une **oxydation = perte d'électrons**.

$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$: il s'agit d'une **réduction = gain d'électrons**.

NB : - la « réduction » est celle de la charge électrique algébrique.

- ces ½ équations sont combinées pour équilibrer l'échange d'électrons, car *les électrons libres n'existent pas en solution*, ils sont échangés directement entre entités microscopiques :



II- OXYDANT ET RÉDUCTEUR ; COUPLE REDOX

Définitions

- Un **oxydant** est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs électrons (cf. O) ;
- Un **réducteur** est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

Une réaction d'oxydo-réduction est un échange d'électrons entre un oxydant et un réducteur :

- **le réducteur est oxydé** : cède des électrons (à l'oxydant), sa charge électrique augmente.
- **l'oxydant est réduit** : il gagne des électrons (du réducteur), sa charge électrique diminue.

Un **couple oxydant/réducteur** (ou *couple redox*) est constitué d'un oxydant et d'un réducteur, qui sont conjugués par échange de n électron(s). On l'écrit formellement :



NB : - la double flèche ne traduit pas ici un équilibre chimique mais *la possibilité* qu'a la transformation de se faire *dans un sens ou dans l'autre, selon les conditions expérimentales*.

- en effet, une telle transformation ne se fait pas seule, mais couplée à une autre comme précisé précédemment, pour donner une *réaction d'oxydoréduction* (cf. V).

III- NOMBRE D'OXYDATION D'UN ÉLÉMENT DANS UN COMPOSÉ

Généralités sur les nombres d'oxydation

Le **nombre ou degré d'oxydation** (noté *n.o.*) d'un élément dans un corps est un *nombre algébrique*, noté en chiffres romains avec son signe, *attribué conventionnellement* à cet élément et représentatif de son **état d'oxydation** (gain ou perte d'électrons) dans le corps considéré.

Plus le *n.o.* est élevé, plus l'élément est dans un état oxydé : un *n.o.* positif correspond à un déficit en électrons par rapport à la structure électronique de l'élément, un *n.o.* négatif à un excès.

Conventions :

- dans un *corps monoatomique*, le *n.o.* correspond à la charge :

0 pour Cu, - I pour Cl⁻, + III pour Fe³⁺ ;

- pour deux atomes liés par une *liaison covalente*, on affecte fictivement le doublet électronique de liaison à *l'atome le plus électronégatif*, qui l'attire plus fortement ; la *charge fictive* ainsi obtenue pour un atome donne le nombre d'oxydation (en nombre de e).

☛ c'est un déplacement formel, *la somme algébrique des charges "mobilisées" est donc nulle*.

Exemple fondamental : nombres d'oxydation dans l'eau

La liaison O-H est nettement *polarisée* car l'atome d'oxygène est beaucoup plus électronégatif que l'atome d'hydrogène.

Chaque atome H acquiert une *charge formelle* :

$$\delta^+ = x \cdot e \quad (0 < x < 1).$$

L'atome O acquiert donc une charge formelle :

$$\delta^- = - 2x \cdot e.$$

Chaque hydrogène *perdant formellement le doublet de liaison* :

H devient fictivement H⁺.

L'oxygène *reçoit fictivement les 2 doublets de liaison* : **O devient fictivement O²⁻.**

Le *n.o.* mesure le nombre de charges formelles ainsi apparues : + I pour H et - II pour O.

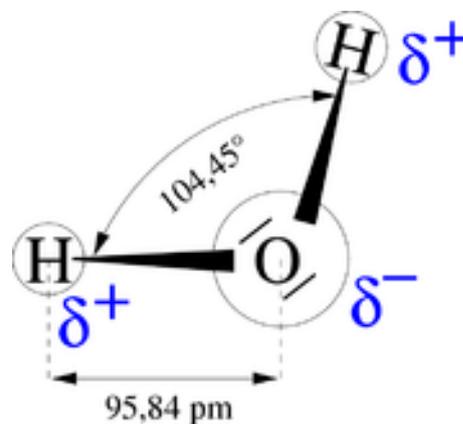
On aura *fréquemment des polarisations analogues*, et donc les mêmes ions fictifs pour H et O : chaque fois que H sera lié à un élément plus électronégatif que lui, et chaque fois que O sera lié à un élément moins électronégatif que lui.

D'où les nombres d'oxydation usuels :

$$\text{n.o. (H)} = + \text{I}$$

$$\text{n.o. (O)} = - \text{II}$$

Dans les corps usuels, H et O seront dans cet état d'oxydation.



Détermination pratique des nombres d'oxydation

- dans les corps purs simples, le *n.o.* de l'élément est nul : Fe, Cu, H₂, O₂...
- dans les corps purs moléculaires, ou ioniques,
la somme des *n.o.* est égale à la charge totale de l'édifice
et (sauf exceptions signalées) : *n.o.*(H) = + I et *n.o.*(O) = - II.

Exemple de l'élément soufre (particulièrement riche en *n.o.* de par ses diverses combinaisons avec O) :

H ₂ S	S	SO ₂	SO ₃ ²⁻	HSO ₃ ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₃	SO ₄ ²⁻
- II	0	+ IV	+ IV	+ IV	+ IV	+ VI	+ VI

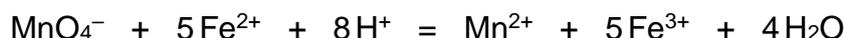
Exemples d'exceptions :

- **pour H** : dans les *hydrures*, *n.o.*(H) = - I car l'élément hydrogène y est présent sous la forme de l'ion hydrure H⁻ ; citons essentiellement l'*hydrure de lithium* LiH.
- **pour O** : dans les *peroxydes* où est présent le motif - O - O -, l'élément oxygène est présent avec le *n.o.* = - I puisqu'aucune polarisation n'est associée à la liaison O-O.

Exemple : dans H₂O₂ (peroxyde d'hydrogène : H - O - O - H), *n.o.*(H) = + I et *n.o.*(O) = - I.

Variation des *n.o.* dans les réactions d'oxydoréduction

Considérons l'oxydation équilibrée des ions fer II par les ions permanganate en milieu acide :



Au cours de cette réaction, le *n.o.* du manganèse passe de 7 à 2, et celui du fer de 2 à 3, donc une diminution de 5 pour l'élément Mn, et une augmentation de 5 pour l'ensemble des ions fer. Cela est à mettre en relation avec l'échange équilibré de 5 électrons entre oxydant et réducteur.

De manière générale :

- dans une **oxydation**, il y a **augmentation du *n.o.*** de l'élément qui la subit et *la variation du *n.o.* est égale au nombre d'électron(s) perdu(s)* ;
- dans une **réduction**, il y a **diminution du *n.o.*** de l'élément qui la subit et *la diminution du *n.o.* est égale au nombre d'électron(s) gagné(s)*.
- dans une **équation-bilan**, **la variation totale de *n.o.* est nulle** ; c'est un moyen de vérifier l'écriture correcte de cette équation obtenue comme vu précédemment.

Valeurs extrêmes des *n.o.* possibles pour un élément :

Les valeurs extrêmes des nombres d'oxydation pour un élément chimique peuvent être déterminées à partir de sa configuration électronique.

- lorsqu'un élément est oxydé, le plus grand nombre d'oxydation accessible (dans les conditions usuelles) correspond à son nombre d'électrons de valence (seuls électrons facilement arrachés).
- lorsqu'un élément est réduit, le plus petit nombre d'oxydation accessible correspond en valeur absolue à l'ajout du nombre d'électrons qui confère à l'élément la configuration électronique d'un gaz noble.

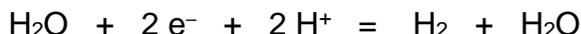
Exemple de l'élément soufre (Z = 16, 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁴) : S peut soit capter 2 e⁻ pour acquérir la structure du gaz noble suivant (Ar), soit perdre jusqu'à 6 e⁻ pour acquérir la structure du gaz noble précédent. Son *n.o.* varie donc de - II à + VI.

IV- COUPLES USUELS à connaître !

Couples de l'eau :

L'eau est un **ampholyte rédox** : elle est à la fois l'oxydant et le réducteur d'un autre couple.

- Elle est oxydante dans le couple $\text{H}_2\text{O}(\text{liq}) / \text{H}_2(\text{g})$:



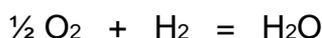
Sa $\frac{1}{2}$ équation-rédox se simplifie, ce qui fait qu'on note souvent ce couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$



- Elle est réductrice dans le couple $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{liq})$:



- La combinaison de ces deux $\frac{1}{2}$ équations se traduit par la synthèse (médiamentation) ou la dissociation (dismutation) de l'eau :



Autres couples usuels (les noms en gras sont à connaître) :

Couple rédox	Demi-équation électronique
(n.o +VII) MnO₄⁻ /Mn ²⁺ (n.o +II) ions permanganate / manganèse II	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
(n.o +VI) Cr₂O₇²⁻ /Cr ³⁺ (n.o +III) ions dichromate / chrome III	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
(n.o +I) ClO⁻ / Cl ⁻ (n.o -I) ions hypochlorite / chlorure	$\text{ClO}^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
(n.o -I) H₂O₂ / H ₂ O (n.o -II) peroxyde d'hydrogène / eau	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$
S₄O₆²⁻ / S₂O₃²⁻ lons peroxodisulfate / thiosulfate	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e}^- = 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
(n.o +V) NO₃⁻ / NO (n.o +II) lons nitrate / monoxyde d'azote	$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- = \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$

On en déduit, par élimination des électrons, l'équilibrage des réactions d'oxydoréduction.

Exemples avec le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:



V- ÉCRITURE D'UNE RÉACTION-BILAN REDOX

Réaction d'oxydoréduction :

C'est un **échange équilibré d'électron(s)** entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple : l'oxydant actif est réduit, il fixe les électrons cédés par le réducteur actif (qui est donc oxydé) de l'autre couple.

 L'équation bilan ne fait pas apparaître d'électrons : **Ox₁ + Red₂ = Red₁ + Ox₂**.

Remarques :

Les échanges d'électron(s) peuvent se faire :

- soit *directement* entre molécules et/ou ions au sein de la solution ;
- soit *indirectement*, les électrons passant dans un circuit électrique (cas des piles, électrolyseurs, accumulateurs en charge) ; ce mode permet à l'utilisateur d'utiliser le courant électrique correspondant (cf. piles au III)

- dans un couple, plus l'oxydant est fort, plus le réducteur conjugué est faible et *vice versa* ;
- si une espèce A figure dans un couple A/B comme oxydant et dans un couple C/A comme réducteur, c'est un **ampholyte rédox** et on peut alors envisager l'équilibre :



Exemple : $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$.

Dans le sens indiqué, on dit qu'il y a **dismutation**.

Dans le sens inverse, on parle de **médiamutation** ou **amphotérisation**.

Règles pratiques :

- (1) On écrit **d'abord** chaque demi-réaction électronique, en suivant *dans l'ordre*, les règles :
 - de conservation des éléments chimiques :
 - conservation de *l'élément principal*, i.e. qui est concerné par l'oxydoréduction ;
 - conservation de *l'élément oxygène*, par l'intermédiaire du solvant H₂O ;
 - conservation de *l'élément hydrogène*, par l'intermédiaire d'ions H⁺ (proton) ;
 - de conservation des charges électriques : autant de charges dans chaque membre de la réaction bilan ; on place *le nombre nécessaire d'électron(s) du côté de l'oxydant* ;
- (2) On fait **ensuite** le bilan de l'échange d'électrons en *combinant les deux demi-réactions* de sorte que tous les électrons cédés dans l'une soient captés dans l'autre.

Remarques importantes :

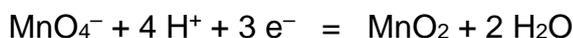
-  dans une demi-équation, *un seul élément* est oxydé et réduit ;
-  en conséquence, lorsque les éléments H et O ne sont pas concernés par l'oxydo-réduction, ils doivent être manipulés comme indiqué ci-dessus, *sans introduire H₂ ou O₂* ;

H₃O⁺ : si on veut faire apparaître H₃O⁺ à la place de H⁺, on ajoute de chaque côté autant de molécules d'eau que d'ions H⁺, puis on simplifie en remplaçant {H⁺ + H₂O} par H₃O⁺ ;

HO⁻ : si le milieu est basique, on fera plutôt figurer les ions OH⁻ à la place des ions H⁺ ; pour cela, *on ajoute à la fin*, dans la réaction écrite en milieu acide autant d'ions OH⁻ de chaque côté qu'il y a d'ions H⁺ ; on simplifie alors la réaction en remplaçant {H⁺ + OH⁻} par H₂O.

Exemple : équilibrer la réaction $\text{MnO}_4^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{CO}_3^{2-}$ en milieu basique.

On écrit d'abord les ½ équations rédox en milieu acide :



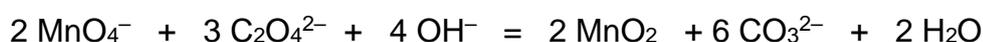
et



puis on combine ces deux équations pour éliminer les e⁻ :



et enfin, on passe en milieu basique :



VI- PILES ÉLECTROCHIMIQUES : PRÉSENTATION

C'est à la fin du 18^e siècle qu'Alessandro Volta (1745-1827) invente les « piles » qui permettent de *recupérer l'énergie d'une réaction chimique sous forme électrique* (générateurs de courant continu).

La pile de Volta est au sens propre constituée par un empilement de disques de cuivre et de zinc séparés par un tissu imbibé d'acide sulfurique dilué.

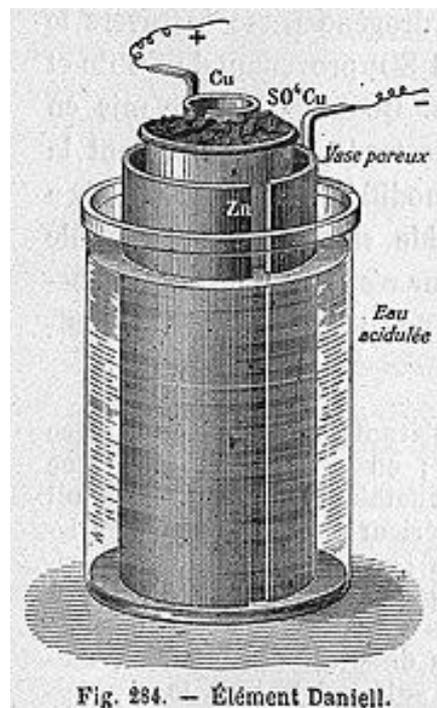
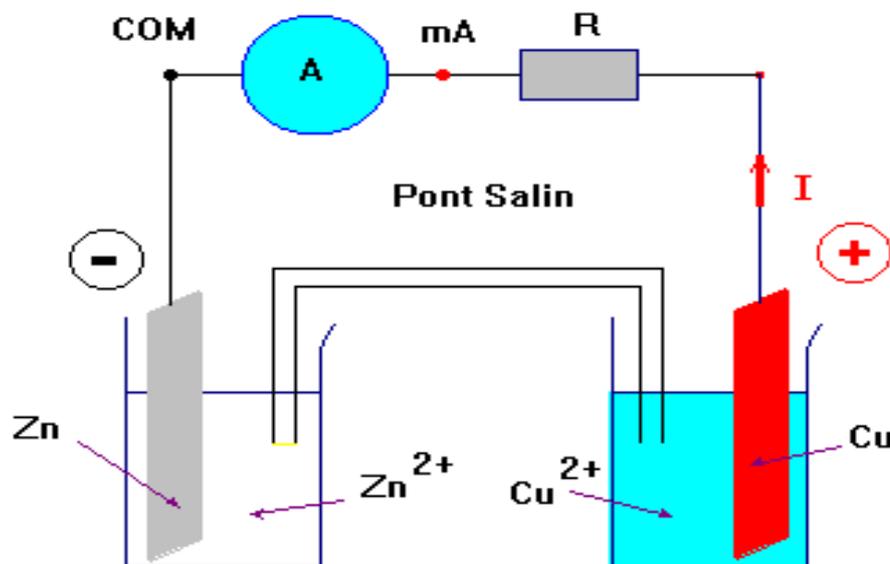
Elle apparaît ainsi comme l'*association en série* d'un grand nombre de piles élémentaires identiques, dont les f.é.m. s'ajoutent. L'unité de la tension électrique, le volt, tire son nom de Volta.



Volta montre le fonctionnement de sa pile à Bonaparte qui l'avait invité à Paris (1801).
Fresque de Nicola Cianfanelli (1841) - Florence, Musée "La Specola"

La pile de Daniell (1836)

Inventée fort à propos par le physicien et chimiste britannique John Daniell (1790-1845) au moment où le développement du télégraphe faisait apparaître un besoin urgent de sources de courant locales, sûres et constantes (<https://photoolivier.com/wp/san-francisco-wells-fargo/>, 3^e image).



La pile Daniell est constituée de deux « demi-piles », contenant chacune un couple : Zn / Zn²⁺ à l'anode et Cu / Cu²⁺ à la cathode (cf infra) :

- les métaux de chaque couple sont électriquement reliés par un circuit électrique.
- les deux solutions sont reliées par un « pont salin » qui permet le passage de charge (portées par des ions), ce qui assure la fermeture du circuit électrique global.

Observations :

- il existe une différence de potentiel entre les deux électrodes (les plaques métalliques), mesurée en tant que *tension à vide* par un voltmètre branché entre les deux électrodes. Pour la pile Daniell dans les conditions standards ($a(\text{Cu}^{2+}) = a(\text{Zn}^{2+}) = 1$) :

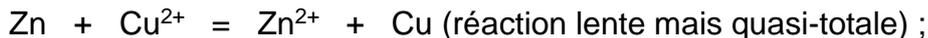
$$e = V(\text{Cu}) - V(\text{Zn}) \cong 1,1 \text{ V} > 0.$$

- **le pôle +** est l'électrode de **potentiel le plus élevé** (ici Cu), **le pôle -** est l'électrode de potentiel le plus bas (ici Zn) ;
- si un dipôle récepteur (par ex. R) est connecté à la pile, il est traversé par un **courant d'intensité positive du pôle + vers le pôle -** de la pile ;
- au bout d'un temps suffisamment long, on observe un dépôt de cuivre sur la plaque de cuivre et l'épaisseur de la plaque de zinc diminue, ce qui révèle les équations chimiques :

Interprétation :

- des électrons circulent dans le circuit, du zinc vers le cuivre : ils sont libérés par *l'oxydation du zinc* selon : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ et sont consommés à l'interface métal/solution par *la réduction des ions cuivre II* selon : $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$;

- bilan : Il y a un transfert d'électrons spontané du métal zinc vers les ions Cu^{2+} , de façon indirecte (via le circuit extérieur), dont l'équation-bilan est :



- on a créé ainsi un générateur de courant électrique sous forme d'une *pile électrochimique*, devenu "pile" dans le langage courant ;

- le **pont salin** contient une solution ionique, donc conductrice : nitrate de potassium ou d'ammonium (chimiquement inerte), gélifiée avec de l'agar-agar ; son rôle est double :

- il assure la *fermeture électrique du circuit* et est parcouru par un double déplacement de cations (dans le sens du courant) et d'anions (dans le sens contraire) ;

- il assure la *neutralité électrique* des 2 bechers constituant les demi-piles : des cations migrent du côté où les ions Cu^{2+} disparaissent, pour compenser la perte de charge ; inversement, des anions migrent du côté où apparaissent des ions Zn^{2+} , pour compenser le gain de charge dans la solution (https://fr.wikipedia.org/wiki/Pont_salin).

VII- PILES ÉLECTROCHIMIQUES : DESCRIPTION GÉNÉRALE

Toute pile se compose au minimum de *deux demi-piles* reliées entre elles par une jonction électrolytique, qui peut être un pont salin ou une *paroi poreuse*, perméable aux ions et assurant l'électroneutralité et la fermeture du circuit électrique.

Dans une demi-pile sont en présence *l'oxydant et le réducteur d'un couple redox*.

Une *électrode conductrice* y est plongée afin de permettre les transferts d'électrons (arrivée ou départ). Si le réducteur est un métal, il jouera ce rôle d'électrode (cas de la pile Daniell).

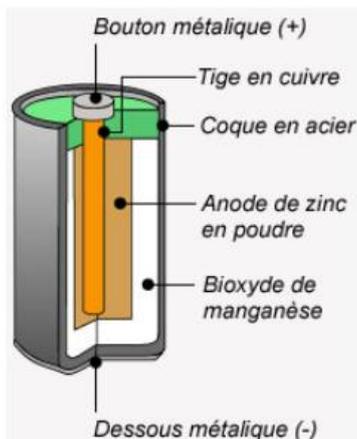
Sinon (ions, gaz...), l'électrode sera constituée par un *conducteur chimiquement inerte* : *platine* ou *graphite*, en contact avec le milieu réactionnel (cf. l'électrode à hydrogène présentée plus loin).

- **anode** : c'est électrode où se produit une **oxydation** ; il y a **libération d'électrons**, c'est donc le point d'arrivée du courant conventionnel positif : il s'agit du pôle - de la pile ;
- **cathode** : c'est électrode où se produit une **réduction** ; il y a **fixation d'électrons**, c'est donc le point de départ du courant conventionnel positif : il s'agit du pôle + de la pile.

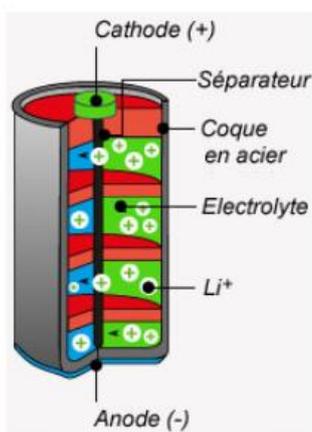
NB : dans les électrodes métalliques et le circuit extérieur, la circulation du courant est assurée par les électrons, tandis que dans les électrolytes, elle est assurée par les ions.

Exemples de piles actuelles (figures : <https://www.abix.fr/pile>) :

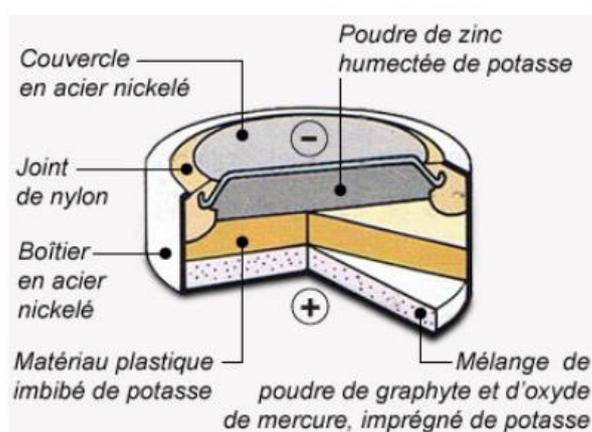
pile alcaline :



pile lithium :



pile bouton :



Représentation schématique :

Par convention, on schématise une pile en notant les séparations des phases (red. et ox.) par un trait vertical et les jonctions (pont salin ou paroi poreuse) par un double tiret vertical :



Force électromotrice :

La pile est un générateur de Thévenin, sa f.é.m. est donc la tension à ses bornes lorsqu'elle ne débite pas (tension à vide), prise dans le sens :

$$e = V_+ - V_- = V_{\text{cathode}} - V_{\text{anode}}$$

Électrode standard à hydrogène (E.S.H.) :

Seules les différences de potentiel étant mesurables, « le » potentiel d'une électrode ne peut être défini que par rapport à celui d'une **électrode de référence**.

L'électrode choisie comme référence absolue est l'**électrode standard à hydrogène (E.S.H.)**.

Elle met en jeu une électrode de platine Pt (inerte) et le couple $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ dans les conditions standards, c'est-à-dire :

- solution acide telle que $a_{\text{H}^+} = 1$ dans laquelle barbotte...
- du dihydrogène à la pression partielle $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$.

On a par définition, à toute température :

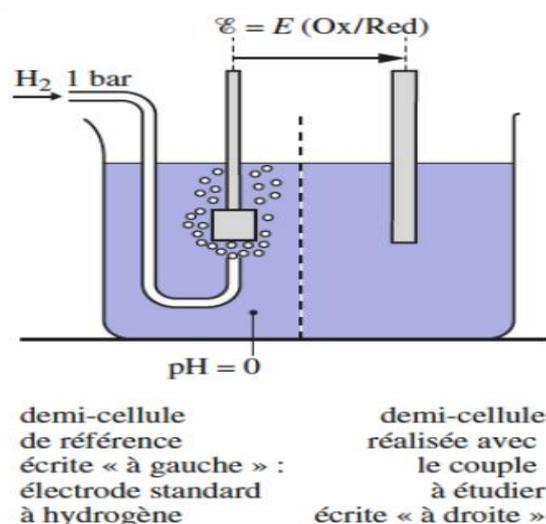
$$E^\circ(\text{E.S.H.}) = 0.$$

Le **potentiel d'électrode** ou **potentiel rédox** d'un couple Ox/Red, noté $E(\text{Ox/Red})$, est alors la f.é.m. d'une pile dans laquelle une $\frac{1}{2}$ pile est l'E.S.H. et l'autre est constituée par le couple considéré, avec pour convention de signe :

$$e = E(\text{Ox/Red}) - E^\circ(\text{E.S.H.}) = E(\text{Ox/Red}).$$

NB : - c'est une grandeur algébrique qui est positive si Ox oxyde H_2 , négative si H^+ oxyde Red ;

- Pour un couple Ox/Red donné, E dépend de la température, et des *activités des espèces chimiques impliquées dans la demi-réaction* du couple, selon la relation de Nernst.



VIII- RELATION DE NERNST



Walther NERNST (1864-1941) est un physicien et chimiste allemand, prix Nobel en 1920 pour son travail en thermochimie, dont la formule éponyme.

Potentiel d'électrode ou potentiel rédox :

Indépendamment du sens réel de fonctionnement dans une pile, considérons la demi-pile associée au couple Ox/Red (espèces dissoutes) ; la $\frac{1}{2}$ réaction associée à ce couple s'écrit :



La relation de Nernst donne le potentiel d'électrode :

$$E = E^{\circ} + \left[\frac{R.T}{(n.F)} \right]. \ln \left[\frac{(Ox)^{\alpha}}{(Red)^{\beta}} \right]$$

E° : **potentiel standard** (i.e. sous $p^{\circ} = 1$ bar) du couple Ox/Red en volts.

Pour un couple donné, il ne dépend que de la température. C'est une grandeur thermodynamique tabulée à 298 K.

R : constante des gaz parfaits : $R \approx 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

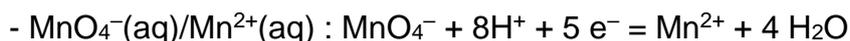
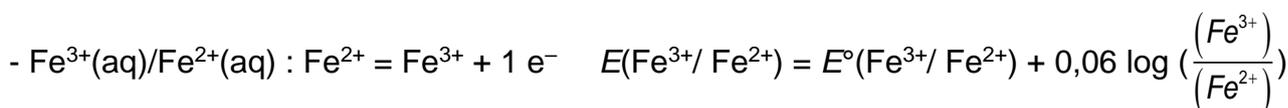
T : température absolue : $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$.

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la $\frac{1}{2}$ réaction.

$F = N_A.e =$ constante de Faraday = $96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$.

(X) = activité chimique de l'espèce X

Exemples :



$$E(MnO_4^{-}/Mn^{2+}) = E^{\circ}(MnO_4^{-}/Mn^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{(MnO_4^{-})(H^{+})^8}{(Mn^{2+})} \right)$$

Exemples de potentiels standards à 25°C :

Oxydant	E° (V)	Réducteur	Oxydant	E° (V)	Réducteur
F ₂	+2.87	F ⁻	H ₃ O ⁺	0.00	H ₂ (g)
S ₂	+2.10	SO ₄ ²⁻	CH ₃ CO ₂ H	-0.12	CH ₃ CHO
MnO ₄ ⁻	+1.69	MnO ₂	Pb ²⁺	-0.13	Pb
MnO ₄ ⁻	+1.51	Mn ²⁺	Sn ²⁺	-0.14	Sn
Au ³⁺	+1.50	Au	Ni ²⁺	-0.23	Ni
PbO ₂	+1.45	Pb ²⁺	Cd ²⁺	-0.40	Cd
Cl ₂ (aq)	+1.39	Cl ⁻	Fe ²⁺	-0.44	Fe
Cr ₂ O ₇ ²⁻	+1.33	Cr ³⁺	Zn ²⁺	-0.76	Zn
O ₂ (g)	+1.23	H ₂ O	Al ³⁺	-1.66	Al
Br ₂	+1.07	Br ⁻	Mg ²⁺	-2.37	Mg
NO ₃ ⁻	+0.96	NO (g)	Na ⁺	-2.71	Na
Ag ⁺	+0.80	Ag	Ba ²⁺	-2.90	Ba
Fe ³⁺	+0.77	Fe ²⁺	K ⁺	-2.92	K
I ₂ (aq)	+0.62	I ⁻	Li ⁺	-3.02	Li
Cu ²⁺	+0.34	Cu			
CH ₃ CHO	+0.19	CH ₃ CH ₂ OH			
SO ₄ ²⁻	+0.17	SO ₂			
S ₄ O ₆ ²⁻	+0.09	S ₂ O ₃ ²⁻			
H ₃ O ⁺	0.00	H ₂ (g)			

Ecriture générale du potentiel de Nernst :

En pratique, à 298 K : $\frac{RT}{nF} \ln(10) = 0,059 \text{ V} \approx 0,06 \text{ V}$. On pourra donc utiliser à 25 °C l'expression suivante ; en utilisant le **log décimal**, l'équation s'écrit, **en volts** :

$$E = E^\circ + (0,06/n) \cdot \log_{10}[(\text{Ox})^\alpha / (\text{Red})^\beta]$$

NB : - pour pouvoir écrire la formule de Nernst, la demi-équation électronique doit être équilibrée avec des protons H⁺ (en milieu acide).

- dans le cas où la ½ réaction redox fait intervenir d'**autres espèces que Ox et Red**, leurs activités figurent de la même façon dans le terme logarithmique : activités avec les exposants *ad hoc*.

Potentiel standard apparent :

On appelle potentiel standard apparent d'un couple rédox, le potentiel d'électrode de ce couple quand $a(\text{Ox}) = a(\text{Red}) = 1$. Ce potentiel dépend des activités des autres espèces qui interviennent dans la demi-équation du couple. L'influence du pH est particulièrement fréquente.

Exemple du couple $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$:

$$E_{\text{apparent}}(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - 8 \frac{0,06}{5} \text{pH}$$

Expression de la fém et fonctionnement d'une pile :

On considèrera toujours nulle la tension aux bornes du pont salin. Dans ces conditions, la f.é.m. d'une pile constituée de deux $\frac{1}{2}$ piles est :

$$e = V_1 - V_2 = (V_1 - V_{\text{ESH}}) - (V_2 - V_{\text{ESH}})$$

donc :

$$e = E(\text{Ox/Red})_1 - E(\text{Ox/Red})_2$$

$E(\text{Ox/Red})_1$ le potentiel d'électrode du couple rédox présent à la cathode (couple qui subit la réduction) et $E(\text{Ox/Red})_2$ le potentiel d'électrode du couple rédox présent à l'anode (couple qui subit l'oxydation).

Exemple : pile Daniell

$$e = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{(\text{Zn}^{2+})}{(\text{Cu}^{2+})} \right)$$

Remarque : pile de concentration

Avec deux demi-piles utilisant le même couple, on peut obtenir une f.é.m. non nulle en jouant sur les *différences de concentrations* entre les deux demi-piles.

Exemple :

$$E(\text{Ag} / \text{Ag}^+ 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \parallel \text{Ag} / \text{Ag}^+ 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}) = 0,06 \cdot \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]_1}{[\text{Ag}^+]_2} \right) = 0,12 \text{ V à } 298 \text{ K.}$$

Fonctionnement d'une pile :

Lorsque la pile débite : $\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1$ et $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2$, de sorte que E_1 diminue et E_2 augmente.

La f.é.m. de la pile diminue au fur et à mesure du fonctionnement, et la pile s'arrêtera nécessairement de fournir du courant si E s'annule, donc lorsque $E_1 = E_2$.

L'arrêt de fonctionnement correspond à l'équilibre électrochimique, lorsque $E_1 = E_2$.

Remarques :

- les réactifs ne sont pas nécessairement épuisés lorsque la pile s'arrête ;
- la quantité de charge fournie, souvent **exprimée en $A \cdot h$** (voir les batteries rechargeables du commerce) *se déduit de l'avancement à l'équilibre.*

Capacité d'une pile :

La quantité de charge électrique totale Q fournie par une pile, improprement appelée "capacité" de la pile est :

$$Q = n \cdot F = n \cdot N_A \cdot e$$

n est le nombre total de moles d'électrons échangés lors du fonctionnement de la pile

$$F = N_A \cdot e = \text{constante de Faraday} = 6.10^{23} \times 1,6.10^{-19} = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Dans le S.I., Q se mesure en coulomb, mais on l'exprime souvent en A.h :

$$1 \text{ A}\cdot\text{h} = 3600 \text{ C}.$$

Exemple : Calculer la capacité maximale d'une pile Daniell dont les deux compartiments sont constitués par 100mL de solution à la concentration $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

	Zn	+	Cu ²⁺	=	Zn ²⁺	+	Cu
Etat initial	excès		0,01		0		0
Etat final	excès		$0,01 - \xi \approx 0$		$\xi \approx 0,01$		$\xi \approx 0,01$

Pou

Pour 1 Cu²⁺ consommé, 2 électrons circulent, donc :

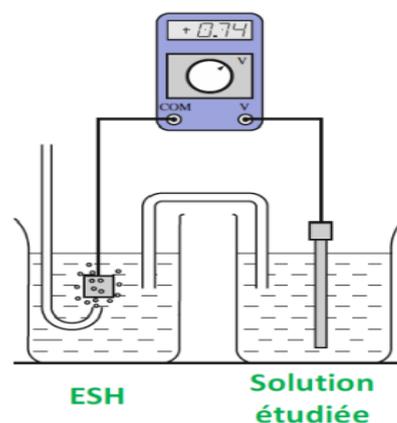
$$Q = nF = 0,02 \times 96500 = 1930 \text{ C} = 536 \text{ mA}\cdot\text{h}.$$

VIII- ELECTRODE AU CALOMEL SATURE (E.C.S.)

Nécessité d'une électrode de référence pratique :

Pour déterminer expérimentalement le potentiel d'électrode d'une solution, il faut théoriquement réaliser l'expérience déjà décrite utilisant l'E.S.H.

- si les deux espèces du couple rédox étudié sont présentes en solution, on utilise une électrode inerte (de platine par exemple).
- si une seule espèce du couple est présente en solution, il faut choisir une électrode constituée de l'autre espèce du couple (par exemple une électrode d'argent pour mesurer le potentiel d'une solution de nitrate d'argent).



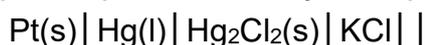
Cependant, l'E.S.H. étant une électrode fictive, on utilise plutôt d'autres demi-piles de référence, dont le potentiel est connu et ne dépend que de la température.

L'électrode au calomel saturé (E.C.S.) :

L'électrode de référence usuelle est l'électrode au calomel, saturée en chlorure de potassium.

Cette électrode de référence, qui gardera un potentiel constant lors des mesures, est constituée d'une gaine de verre remplie d'un mélange intime mercure métallique Hg (liquide) et de dichlorure de dimercure I de formule $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$, anciennement appelé chlorure mercureux, ou encore "calomel". Le tout est en contact avec une solution saturée de chlorure de potassium. Un fil de platine parcourt l'électrode. C'est lui qui permettra la jonction avec le voltmètre. La jonction électrolytique avec la solution à étudier est assurée par une pastille poreuse, en bas de l'électrode. Un orifice est installé en tête de l'électrode et permet le remplissage en chlorure de potassium.

L'E.C.S. a donc pour représentation symbolique :



Expression du potentiel de l'E.C.S. :

- $\frac{1}{2}$ -équation : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2 e^- = 2 \text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$
- expression du potentiel d'électrode :

$$E_{\text{ECS}} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + 0,03 \log \left(\frac{1}{(\text{Cl}^-)} \right)$$

avec $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0,79 \text{ V}$ à 25°C .

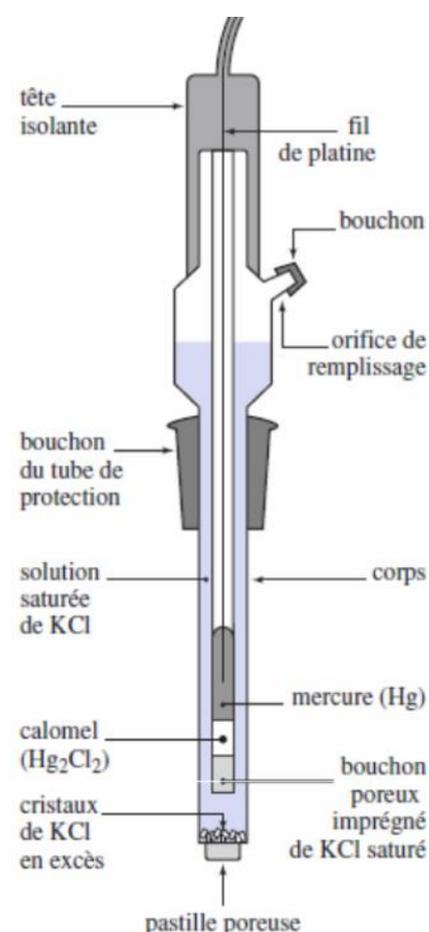
Si on utilise une solution de KCl saturée, alors :

$$[\text{Cl}^-] = [\text{K}^+] = \sqrt{K_s} = c^{\text{ste}}$$

donc :

$$\boxed{E_{\text{ECS}} = c^{\text{ste}} = 0,244 \text{ V à } 25^\circ\text{C}}$$

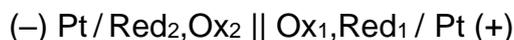
Rq : lorsque la présence d'ions chlorure est indésirable (par exemple s'il y a risque de réaction avec un des ions de la solution à étudier, comme les ions argent par exemple), il faut utiliser une autre électrode de référence, ou bien utiliser un manchon de protection.



IX- PREVISION DU SENS D'UNE REACTION REDOX

Soit 2 couples redox Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 . A quelle condition, portant sur les potentiels d'électrode E_1 et E_2 de ces couples, Ox_1 va-t-il oxyder Red_2 selon $Ox_1 + Red_2 = Red_1 + Ox_2$?

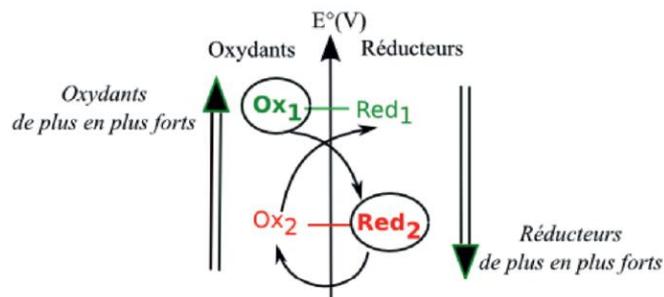
Pour répondre à la question, on considère cette réaction mise en œuvre dans la pile électrochimique :



La réaction se produit effectivement dans le sens envisagé si l'électrode (1) est la cathode, qui correspond au pôle (+) de la pile, on a alors :

$$E_1 > E_2$$

L'oxydant du couple de potentiel le plus élevé oxyde le réducteur du couple de potentiel le plus faible, ce qui se mémorise par la règle dite « du γ ».



La condition $E_1 > E_2$ est *souvent* équivalente à $E^\circ_1 > E^\circ_2$ car les termes logarithmiques de l'équation de Nernst sont *souvent* faibles, mais il y a des contre-exemples (les piles de concentration, ou les couples de E° proches...).

Remarques :

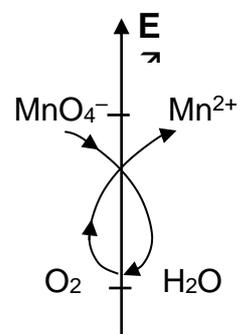
- que la réaction entre Ox_1 et Red_2 soit directe ou dans une pile, les raisonnements précédents s'appliquent ;
- la condition établie est **nécessaire mais non suffisante**. En effet, un *blocage cinétique* peut se produire, entraînant qu'une réaction thermodynamiquement possible n'est pas observée pour des raisons cinétiques, sa vitesse étant nulle dans les conditions expérimentales où on se place.

Exemple :

On considère l'oxydation de l'eau par l'ion permanganate en milieu acide : MnO_4^-

$$E^\circ(MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V} > E^\circ(O_2 / H_2O) = 1,23 \text{ V}$$

donc on prévoit la réaction dans le sens direct :



X- CALCUL DE LA CONSTANTE D'UN ÉQUILIBRE REDOX

Pour déterminer la ou les constantes d'équilibre dans un système contenant plusieurs couples rédox, il suffit de considérer que dans une pile contenant ces couples, l'équilibre est atteint lorsque la f.é.m. s'annule, donc :

Dans un système à l'équilibre, tous les couples Ox/Red présents ont la même valeur de potentiel d'électrode.

On dit qu'il y a unicité du potentiel à l'équilibre.

L'unicité du potentiel à l'équilibre permet de déterminer les constantes d'équilibre des réactions.

Exemple : réaction de $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Zn}(\text{s})$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$

$$\text{On a :} \quad \text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}^- = \text{Cu} \quad E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log (\text{Cu}^{2+})$$

$$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{ e}^- \quad E = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log (\text{Zn}^{2+})$$

$$\text{L'équation-bilan est :} \quad \text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \quad K^\circ = \frac{(\text{Zn}^{2+})}{(\text{Cu}^{2+})}$$

On a l'égalité des potentiels :

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log (\text{Cu}^{2+}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log (\text{Zn}^{2+})$$

donc :

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \frac{0,06}{2} \log (\text{Zn}^{2+}) - \frac{0,06}{2} \log (\text{Cu}^{2+}) = \frac{0,06}{2} \log (K^\circ)$$

donc :

$$\log (K^\circ) = \frac{2}{0,06} (E^\circ(\text{Cu}^{2+}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+})) = 36,7 \quad \text{ou} \quad K^\circ = 10^{36,7} \gg 1.$$

On retrouve l'idée que lorsque les deux potentiels standards ne sont "pas trop proches", la réaction prévue par la "règle du γ " est quantitative.

Généralisation (*relation à établir à chaque fois*) :

$$\log (K^\circ) = \frac{2}{0,06} (E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red}))$$

$E^\circ(\text{Ox})$ est le potentiel standard du couple du réactif oxydant

$E^\circ(\text{Red})$ est le potentiel standard du couple du réactif réducteur

n est le nombre d'électrons échangés dans l'équation bilan de la réaction.

XI- COUPLAGE ENTRE OXYDO-REDUCTION ET AUTRES REACTIONS

Considérations générales :

Soit un couple Ox/Red en solution pour lequel la formule de Nernst s'écrit :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(\text{Ox})}{(\text{Red})} \right)$$

Si l'oxydant est consommé dans une autre réaction, sa concentration diminue et le potentiel rédox diminue. On dit que le pouvoir oxydant de l'espèce diminue (et que le pouvoir réducteur augmente) sous l'action de cette réaction.

Si le réducteur est consommé dans une autre réaction, sa concentration diminue et le potentiel augmente. Le pouvoir oxydant est alors augmenté alors que le pouvoir réducteur diminue.

Influence du pH sur les propriétés redox :

Observation :

Une solution aqueuse de diiode (brune) se décolore si le milieu devient basique.

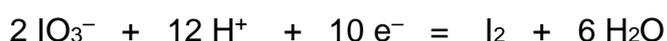
Interprétation :

$E^\circ_1 = 0,62 \text{ V}$ pour le couple I_2/I^- : $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-$

donc :

$$E = E^\circ_1 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{(\text{I}_2)}{(\text{I}^-)^2} \right) \quad \text{et} \quad E_{\text{app}, 1} = E^\circ_1 = 0,62 \text{ V}$$

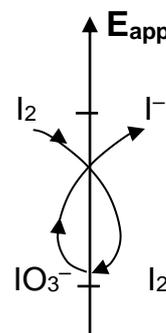
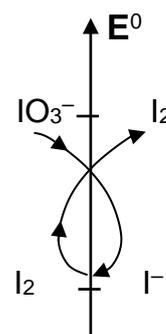
$E^\circ_2 = 1,20 \text{ V}$ pour le couple IO_3^-/I_2 :



donc :

$$E = E^\circ_2 + \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{(\text{IO}_3^-)^2 (\text{H}^+)^{12}}{(\text{I}_2)} \right) \quad \text{et} \quad E_{\text{app}, 2} = 1,20 - 0,072 \cdot \text{pH}$$

En milieu acide, $E_{\text{app}, 1} < E_{\text{app}, 2}$ et il n'y a pas lieu d'envisager la réaction de dismutation du diiode, mais au voisinage de $\text{pH} = 8$, $E_{\text{app}, 1} > E_{\text{app}, 2}$ et I_2 se dismute suivant la réaction (que nous équilibrons en milieu basique) :



Influence de la complexation :

Expérience :

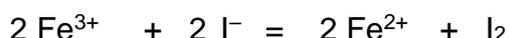
Dans un tube à essai, on met en présence des ions fer III (dissolution de FeCl_3) et des ions iodure (dissolution de KI) ; on observe un brunissement de la solution par formation de diiode.

Dans un deuxième tube à essai, on mélange des ions fer III, des ions fluorure (dissolution de KF) et enfin des ions iodure. On n'observe pas la formation de diiode.

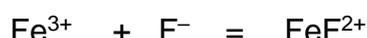
Interprétation :

On donne $E^\circ_1 = 0,77 \text{ V}$ pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; $E^\circ_2 = 0,62 \text{ V}$ pour I_2/I^- ; $\text{FeF}^{2+} : \log\beta = 5,5$.

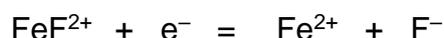
$E^\circ_1 > E^\circ_2$ donc en l'absence de réaction de complexation, Fe^{3+} oxyde I^- suivant la réaction :



En présence d'ions fluorure, la réaction de formation de FeF^{2+} est quantitative :



et il apparaît un nouveau couple de $\frac{1}{2}$ équation :

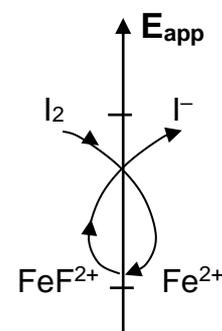
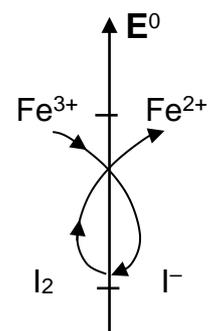


$$E = E^\circ_1 + 0,06 \log \frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+})} = 0,77 - 0,06 \log \frac{(\text{FeF}^{2+})}{\beta (\text{Fe}^{2+})(\text{F}^-)}$$

donc :

$$E_{\text{app}, 1} = 0,77 - 0,06 \cdot \log\beta = 0,44 \text{ V} < E^\circ_2$$

Dans ces conditions, il n'y a plus d'oxydation de I^- par Fe^{3+} .



Compléments :

Pour bien mettre en évidence le diiode, on ajoute un peu de tétrachlorure de carbone CCl_4 , solvant organique non miscible avec l'eau ; la solubilisation préférentielle du diiode dans ce solvant se traduit par l'apparition d'une teinte rose-violacée caractéristique.

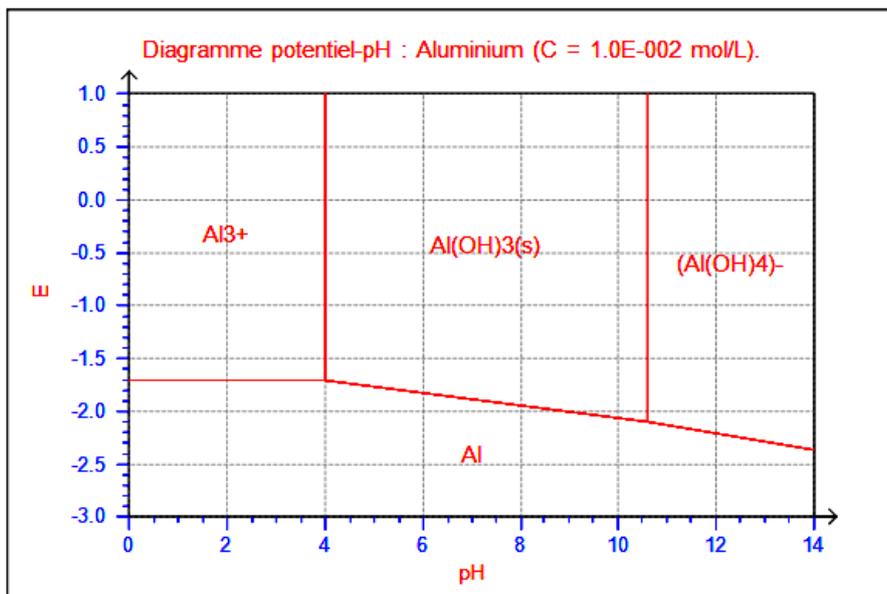
Diagrammes potentiel-pH, ou diagrammes de POURBAIX

I- PRESENTATION

Diagramme E-pH

En 1938, le chimiste belge Marcel POURBAIX a proposé de regrouper les *domaines de prédominance ou d'existence* relatifs à un élément en fonction du pH et du potentiel de la solution.

Ces domaines sont séparés par des *droites frontières*.



Zones et frontières

L'espèce associée à une zone est :

- *prédominante* par rapport à d'autres s'il s'agit d'une forme dissoute,
- ou bien *existante ou non* s'il s'agit d'une forme solide.

On rencontre les situations suivantes :

- *dans un couple acido-basique* : prédominance, frontière verticale
ex. : $\text{HClO} / \text{ClO}^-$
- *dans un couple hydroxyde solide - ions* : existence, frontière verticale
ex. : $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$
- pour un *équilibre d'oxydoréduction sans H^+* : frontière horizontale
ex. : $\text{Al}^{3+} / \text{Al}(\text{s})$
- pour un *équilibre d'oxydoréduction avec H^+* (équilibre mixte) : frontière oblique
ex. : $\text{Al}^{3+} / \text{Al(OH)}_3(\text{s})$

États d'oxydation

En accord avec la relation de Nernst, les espèces se succèdent de bas en haut dans l'ordre croissant de l'état d'oxydation. Exemples :

Aluminium :			
n.o. +III	Al^{3+}	$\text{Al(OH)}_3(\text{s})$ ou Al_2O_3	Al(OH)_4^- ou AlO_2^-
n.o. 0	Al		

Fer			
n.o. +III	Fe^{3+}	$\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ ou Fe_2O_3	
n.o. +II	Fe^{2+}	$\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$	
n.o. 0	Fe		

II- DIAGRAMME DE L'EAU

L'eau est un ampholyte rédox : elle est *oxydant et réducteur* dans deux couples.

NB : du point de vue redox, les trois espèces H_2O , H^+ et OH^- sont équivalentes : mêmes n.o..

- couple $\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})$ ($E^\circ = 0 \text{ V}$) :



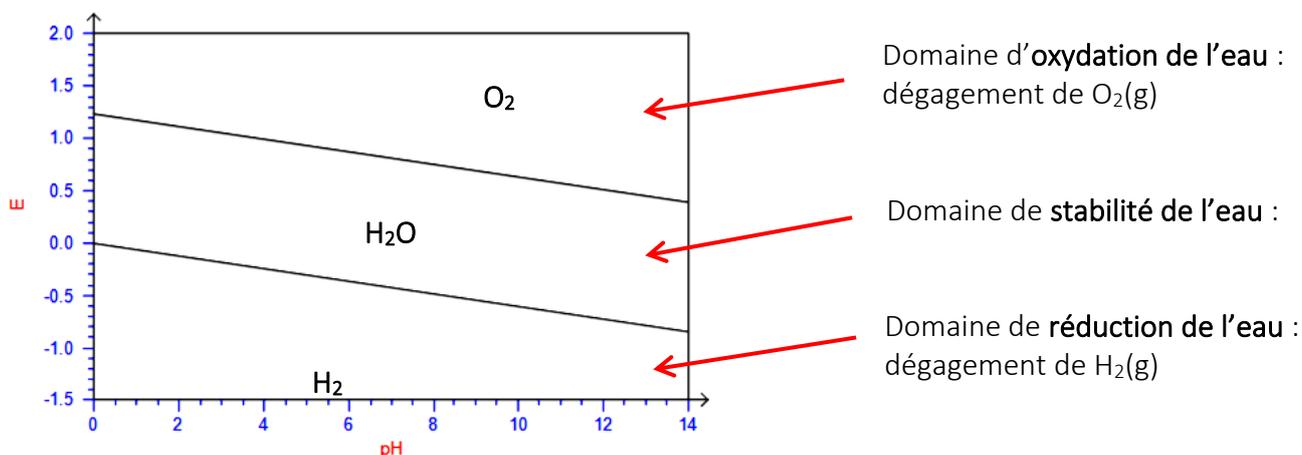
Nernst : dans les conditions standards ($P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$) : $E_1 = -0,06 \text{ pH}$

- couple $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$) :



Nernst : dans les conditions standards ($P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$) : $E_2 = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

Les droites E_1 et E_2 permettent de délimiter les domaines de prédominance :



Remarques :

- l'eau a un domaine de prédominance pour tout pH : elle ne se dismute jamais ;
- H_2 et O_2 ne peuvent pas coexister de façon stable et réagissent totalement :



cependant, un mélange H_2 et O_2 est *métastable*, et la réaction doit être déclenchée (catalyseur, étincelle...) ; elle est alors très rapide et totale ; comme elle est exoénergétique, il y a flamme (comme dans le chalumeau oxyhydrique), voire explosion.

- la zone de *stabilité thermodynamique* de l'eau a une largeur de 1,23 V ; mais en réalité, la zone de stabilité pratique couvre une bande plus large (elle est d'environ 2 V), à cause de *blocages cinétiques* qui rendent les réactions de décomposition de l'eau très lentes ;

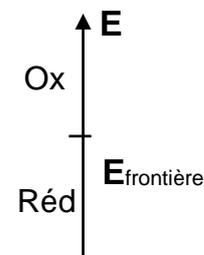
III- THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE

 Le diagramme illustre les zones de *stabilité au sens thermodynamique* (énergie minimale compte tenu des contraintes), mais *l'évolution vers l'équilibre peut être lente* voir complètement bloquée, pour des raisons cinétiques comme la métastabilité (nécessité d'un petit apport initial d'énergie), ou la lenteur de la diffusion des espèces dans le milieu. On observe souvent, en pratique, des systèmes hors de l'équilibre thermodynamique (ex. du fer en train de rouiller).

IV- LECTURE DES DIAGRAMMES

Les domaines de stabilité de l'oxydant et du réducteur d'un couple rédox sont disposés de part et d'autre du potentiel de la frontière :

- l'espèce oxydante *existe* (s'il s'agit d'une espèce solide) ou *prédomine* (s'il s'agit d'un soluté) lorsque $E > E_{\text{frontière}}$;
- l'espèce réductrice *existe* (s'il s'agit d'une espèce solide) ou *prédomine* (s'il s'agit d'un soluté) lorsque $E < E_{\text{frontière}}$.

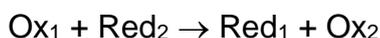


Superposition de diagrammes

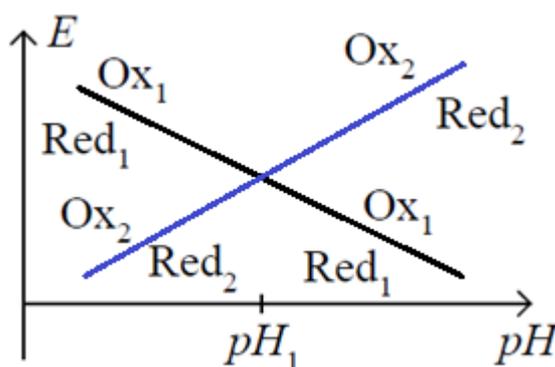
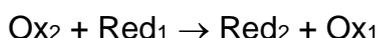
En superposant les diagrammes de deux éléments, on peut visualiser quelles sont les espèces compatibles et prévoir l'évolution de systèmes chimiques.

En effet, lorsqu'on associe les diagrammes de stabilité de deux couples rédox différents, caractérisés par deux potentiels standards $E^{\circ}_1(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)$ et $E^{\circ}_2(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$, on fait apparaître :

- en-dessous de pH_1 , Red1 et Ox2 ont un domaine de coexistence, mais pas Ox1 et Red2 ; si ces espèces sont mises en présence, elles réagiront dans le sens :



- au-dessus de pH_1 , Red2 et Ox1 ont un domaine de coexistence, mais pas Ox2 et Red1 ; si ces espèces sont mises en présence, elles réagiront dans le sens :



Rappel : dismutation et médiamutation

Une espèce ampholyte rédox peut réagir sur elle-même pour donner deux espèces avec des n.o. différents qui l'encadrent, selon une réaction dite de **dismutation** : ex. $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$.

La réaction inverse est appelée réaction de **médiamutation**, ou d'**amphotérisation**.

V- APPLICATION : ACTION DE L'EAU SUR LES METAUX

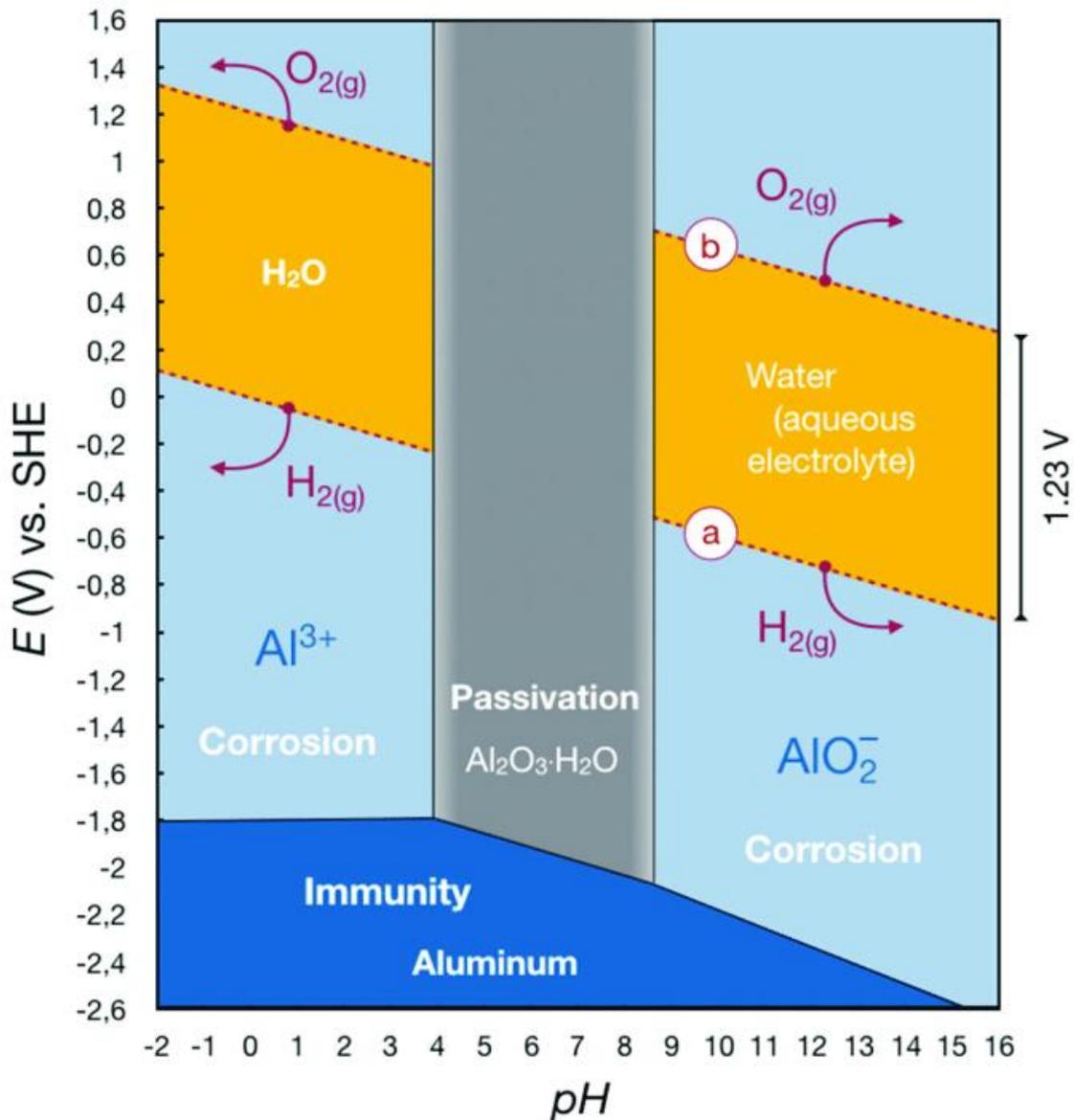
Généralités :

Quand on superpose le diagramme de l'eau et celui du métal, on observe souvent que :

- les cations métalliques ont des domaines de prédominance communs avec l'eau, ce qui correspond en effet à la stabilité de ces espèces dans l'eau ;
- ces cations sont susceptibles de former des hydroxydes $\text{M}(\text{OH})_n$; il faudra acidifier la solution si on veut garder les métaux en solution, ou au contraire augmenter le pH pour les faire précipiter (ce qui peut permettre ensuite de les extraire).
- le domaine de stabilité *du métal est en-dessous de celui de l'eau*, il y a donc a priori oxydation du métal par l'eau (H_2O , H^+ , OH^-) et aussi par le dioxygène dissous dans l'eau, ce qui peut conduire à une dissolution progressive du métal : c'est *la corrosion humide*, comme la rouille du fer. Cependant, cette oxydation peut être lente (contraintes cinétiques), ou s'accompagner d'une « passivation », lorsque le métal est protégé par son oxyde étanche.

Immunité, corrosion et passivité :

Il peut être pertinent de distinguer plusieurs zones dans les diagrammes potentiel-pH d'un métal en relation avec l'eau, comme par exemple ici pour l'aluminium :



https://www.researchgate.net/figure/Pourbaix-diagram-of-aluminum-in-water-at-25-C-showing-its-corrosion-behavior-lt_fig2_332786554

On voit que selon le couple (E , pH) de la solution, on aura affaire à :

- la zone d'**immunité** : domaine de stabilité du métal ;
- la zone de **corrosion** : domaine où le métal est oxydé en espèces solubles ;
- la zone de **passivation** : domaine où le métal est oxydé en espèces solides ; dans certains cas, cette couche solide est étanche et protège le reste du métal d'une oxydation plus profonde, c'est le cas de l'aluminium et du zinc (utilisé pour cette raison pour les gouttières), mais *ce n'est pas le cas pour le fer*, car les hydroxydes $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$ sont poreux, ce qui permet aux oxydants de diffuser à travers et de creuser le métal, éventuellement jusqu'à destruction complète (cf. restes archéologiques).

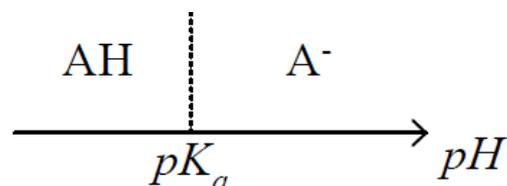
VI- EXPLICITATION DES FRONTIERES

Domaine de prédominance acido-basique

Pour un couple AH / A^- , $K_a = \frac{(H^+)(A^-)}{(AH)}$, donc $pH = pK_a + \log\left(\frac{(A^-)}{(AH)}\right)$.

On en tire le diagramme ci-contre qui traduit le fait que :

- si $pH < pK_a$, AH est majoritaire p/r à A^- ;
- si $pH > pK_a$, A^- est majoritaire p/r à AH.



NB : une telle frontière est indépendante des concentrations de travail.

Domaine d'existence d'un hydroxyde métallique

Le sel (M^{n+} , nOH^-) existe sous forme solide au-dessus d'un pH limite tel que $[M^{n+}][OH^-]^n = K_s$.

NB : - une telle frontière dépend des concentrations de travail ;

- si le solide n'existe pas, on a $[M^{n+}][OH^-]^n < K_s$.

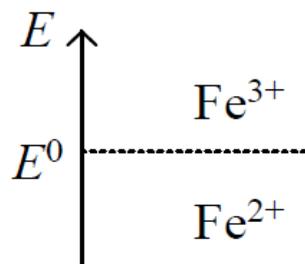
Domaine de prédominance/existence rédox sans influence du pH

Pour un couple rédox dans lequel la demi-équation rédox ne fait pas

intervenir de protons : $E = E^0 + 0,06 \cdot \log\left(\frac{(Ox)}{(Réd)}\right)$.

D'où le type de frontière horizontale ci-contre.

Mais il faut parfois approfondir la question (§ VII), car dans le cas général une telle frontière dépend des concentrations de travail.



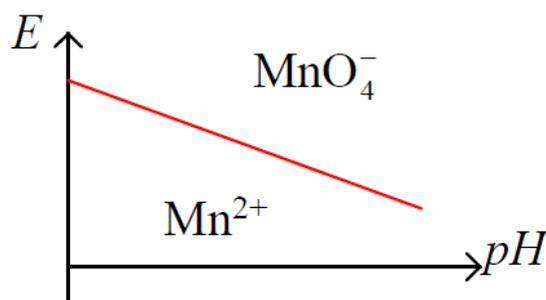
Domaine mixte

Dans le cas où le potentiel rédox dépend d'autres paramètres que les activités en oxydant et en réducteur, on peut isoler $\log\left(\frac{(Ox)}{(Réd)}\right)$ et faire ainsi apparaître le *potentiel standard apparent* en fonction du pH.

Exemple du couple MnO_4^- / Mn^{2+} :



$$E = E^0 + \frac{0,48}{5} \log \frac{[MnO_4^-]h^8}{[Mn^{2+}]} = \left(E^0 - \frac{0,48}{5} pH\right) + \frac{0,48}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = E_{\text{apparent}}^0 + \frac{0,48}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$



Équilibre, non-équilibre, potentiel de Nernst

- ☛ : - si les deux formes du couple coexistent, le potentiel de la solution suit la formule de Nernst ;
- si l'une des espèces est solide, la frontière est une limite d'existence de cette espèce ;
- si le solide n'existe pas, il n'y a pas d'équilibre rédox, on ne peut pas utiliser la formule de Nernst pour avoir le potentiel de la solution.

VII- CONVENTIONS DE FRONTIERE DES ZONES DE STABILITE

Position du problème

Comme les $\frac{1}{2}$ équations rédox font intervenir des coefficients stœchiométriques, ou des espèces sous plusieurs phases, le tracé des diagrammes impose de *fixer des conventions de frontière*.

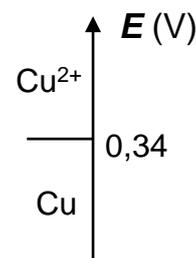
Exemple illustratif 1 : couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}_{(s)}$

$$\text{donc : } E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1}$$

Si on pose c_0 la concentration totale en atomes de cuivre dans la solution, on peut écrire la formule de Nernst dans le cas limite où le solide est à l'état de « traces », ce qui assure l'équilibre, mais avec $[\text{Cu}^{2+}] \cong c_0$:

$$E_{\text{frontière}} = E^\circ + 0,03 \log c_0 = f(c_0)$$

On constate qu'il faut envisager une *concentration de travail* pour pouvoir calculer les frontières.



Exemple illustratif 2 : pour le couple I_2/I^- on a : $\text{I}_2 + 2 e^- = 2 \text{I}^-$ donc :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{(\text{I}_2)}{(\text{I}^-)^2} \right) \quad \text{avec} \quad E^\circ = 0,62 \text{ V}$$

Même en posant c_0 la concentration totale en atomes d'iode dans la solution, une question subsiste : comment définir la frontière délimitant la prédominance d'une forme par rapport à l'autre quand la stœchiométrie atomique n'est pas la même dans l'oxydant et le réducteur ?

Voici les diverses conventions utilisées :

Frontière entre une espèce gazeuse et une espèce en solution :

A la frontière avec le domaine de stabilité d'un gaz, on convient de prendre la *pression partielle du gaz* égale à $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Frontière entre une espèce solide et une espèce en solution :

Dans ce cas, la frontière représente la limite du domaine d'existence du solide.

À la frontière :

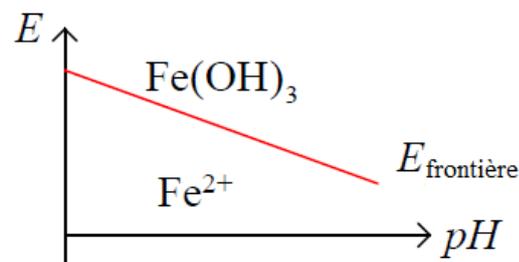
- seule une quantité infinitésimale de solide existe, ce qui assure l'équilibre et *permet d'écrire la relation de Nernst*,
- avec la concentration de la forme soluble qui est donc (quasiment) égale à C_0 .

Exemple : $\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- = \text{Fe}^{2+} + 3 \text{OH}^-$
 $\rightarrow E = E^\circ + 0,06 \log \frac{1}{(\text{Fe}^{2+})(\text{OH}^-)^3}$

Sur la frontière, on prend $[\text{Fe}^{2+}] = C_0$, alors :

$$E_{\text{frontière}} = E^\circ - 0,06 \log C_0 + 0,18 \text{ pK}_e - 0,18 \text{ pH.}$$

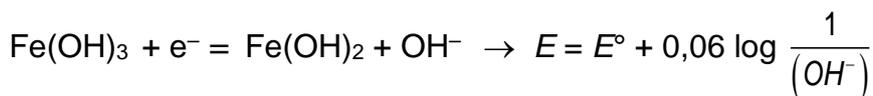
- si $E > E_{\text{frontière}}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est *présent* et $[\text{Fe}^{2+}] < C_0$; Nernst s'applique car il y a équilibre ;
- si $E < E_{\text{frontière}}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est *absent* et $[\text{Fe}^{2+}] = C_0$;
- ☛ dans ce cas la relation de Nernst ne s'applique pas puisqu'il n'y a pas équilibre.



Frontière entre deux espèces sous forme solide :

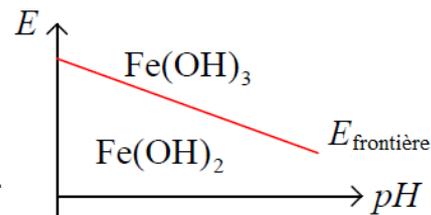
Dans ce cas, les deux activités valent 1 et la frontière ne peut dépendre que du pH.

Exemple :



La frontière ne dépend pas de C_0 : $E = E^\circ + 0,06 \text{ p}K_e - 0,06 \text{ pH}$.

☛ On ne peut écrire la relation de Nernst que sur la frontière, car les deux solides ne coexistent que sur celle-ci.



Frontière entre deux espèces en solution :

Il existe ici trois conventions régulièrement utilisées :

Convention	Description	Exemple de frontière obtenue pour le couple $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$
"simple"	A la frontière entre les D.P. de deux espèces dissoutes : - les deux concentrations valent C_0 .	$[\text{I}_2] = [\text{I}^-] = C_0$ donc : $E_{\text{frontière}} = E^\circ - 0,03 \log(C_0)$
"espèces"	A la frontière entre les D.P. de deux espèces dissoutes : - les concentrations sont égales ; - et leur somme est égale à C_0 .	$[\text{I}_2] = [\text{I}^-]$ et $[\text{I}_2] + [\text{I}^-] = C_0$ $\rightarrow [\text{I}_2] = [\text{I}^-] = C_0/2$ donc : $E_{\text{frontière}} = E^\circ - 0,03 \log(C_0/2)$
"atomique"	A la frontière entre les D.P. de deux espèces dissoutes : - les concentrations en atomes sous les deux formes sont égales ; - et la concentration totale en atomes est égale à C_0 .	$[\text{I}^-] = 2[\text{I}_2]$ et $2[\text{I}_2] + [\text{I}^-] = C_0$ $\rightarrow [\text{I}_2] = C_0/4$ et $[\text{I}^-] = C_0/2$ donc : $E_{\text{frontière}} = E^\circ - 0,03 \log(C_0)$

Remarques :

- la convention atomique est plus satisfaisante mais plus délicate à mettre en oeuvre ;
- les différentes conventions conduisent à des valeurs de potentiel de frontière légèrement différentes, mais *globalement proches car le terme logarithmique reste petit*.

Conclusion :

La position des frontières entre les domaines de stabilité sera déterminée en écrivant :

- 1) la demi-équation rédox relative au couple concerné ;
- 2) d'où la relation de Nernst associée ;
- 3) avec une convention de frontière, pour une concentration choisie C_0 (souvent 10^{-2} mol/L).

VIII- Exemple : CONSTRUCTION DU DIAGRAMME DE L'ALUMINIUM

On donne à 25°C : $pK_S(\text{Al}(\text{OH})_3) \approx 33$; constante $K \approx 10$ pour $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Potentiels standards : $E^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{Al}(\text{s})) \approx -2,3 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}(\text{s})) \approx -1,7 \text{ V}$.

NB : il n'y a que deux n.o. concernés : I et III (cf. § I), d'où l'allure générale du diagramme :

n.o. +III	Al^{3+}	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
n.o. 0	Al		

En fonction du pH croissant, au n.o. III, il y a d'abord formation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui précipite, puis quand il y a davantage d'ions hydroxyde il y a redissolution par formation du complexe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Calculons les frontières verticales avec $c_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

limite d'apparition : $[\text{Al}^{3+}] = c_0$ et $[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = K_S$, d'où $\text{pH} \approx 3,7$.

limite de disparition : $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = c_0$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = K \times [\text{OH}^-]$ d'où $\text{pH} \approx 11$.

Calcul des frontières entre les n.o. I et III, continuité du tracé :



IX- Exemple : CONSTRUCTION DU DIAGRAMME DU CHLORE

1) Construction du diagramme correspondant directement aux espèces du chlore données, avec la *convention de frontière* entre espèces dissoutes : chaque concentration égale à $c_0 = 0,1 \text{ mol/L}$.

Couple (espèces dissoutes sauf NO) :	$\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^-$	$\text{HClO}/\text{Cl}_{2(\text{aq})}$	HClO/ClO^-
Potentiel standard à 298 K à pH = 0 :	$E^\circ_1 = 1,39 \text{ V}$	$E^\circ_2 = 1,60 \text{ V}$	$\text{pKa} = 7,5$

2) Mise en évidence de la dismutation de Cl_2 et correction pour en tenir compte lorsque le pH est supérieur à une certaine valeur.



https://uel.unisciel.fr/chimie/elements1/elements1_ch04/co/chapitre4_25.html

X- METHODE GENERALE DE CONSTRUCTION

Afin de tracer le diagramme E - pH d'un élément il faut (dans cet ordre) :

- 1) Lister les espèces à considérer, les répartir par n.o. et les classer verticalement et horizontalement, pour avoir un portrait-robot du diagramme.
- 2) Rechercher les frontières verticales : valeur du $\text{pH}_{\text{frontière}}$ qui sépare deux espèces de même nombre d'oxydation, soit par réaction acido-basique, soit par précipitation.
- 3) Rechercher les frontières horizontales ou obliques, c.-à-d. les frontières entre deux espèces rédox de nombre d'oxydation différent.
- 4) Tracer le diagramme en partant de la gauche (pH bas).

 on peut *raccorder les segments par continuité* s'il manque des potentiels standards dans les données, ce qui est fréquent.

L'essentiel est alors la *détermination des pentes*, par l'analyse du potentiel de Nernst : on obtient donc souvent $-0,06n$ volt par unité de pH.

- 5) Surveiller l'apparition d'éventuelles dismutations, corriger si nécessaire.