

Pile (électrochimique)

Réaction d'oxydoréduction

Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction $E(Ox/Red)$

Prévision (de la polarité d'une pile) du sens d'évolution d'une réaction redox. Calcul de la constante d'équilibre

Influence du pH

Pourquoi le pH a-t-il une influence sur le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce ?

Comment prévoir cette influence à l'aide de représentation graphique ?

Diagramme E-pH ; potentiel standard apparent

Qu'est-ce qu'un diagramme E-pH ?

C'est la représentation **dans un plan (E, pH)**, pour un élément donné, des **domaines de stabilité d'existence** pour les formes solides et **des domaines de prédominance** pour les formes solubles.

Comment le construit-on ?

La détermination de l'équation des frontières séparant les différents domaines est une conséquence directe de leur définition. Il est nécessaire de fixer une **concentration maximale en élément dissout (C_{tr})** et une **pression pour les gaz (P_{tr})**.

Comment l'utilise-t-on ?

Ox_1 et Red_2 ne peuvent coexister que si leur domaine de stabilité ont une zone commune.

Diagramme E-pH de l'eau

Espèces prises en compte : $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{H}_{2(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$

Pression de tracé : $p = 1 \text{ bar}$

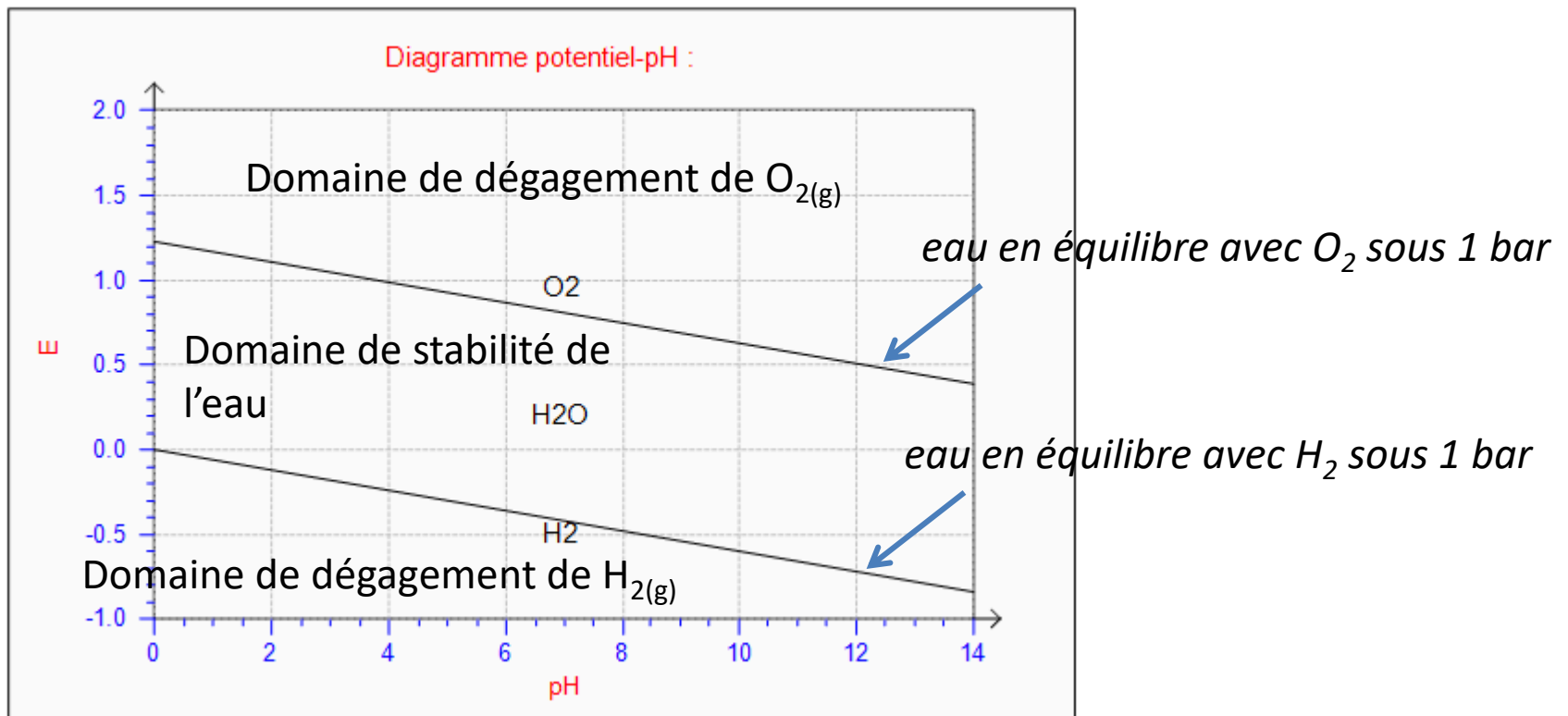


Diagramme E-pH du fer

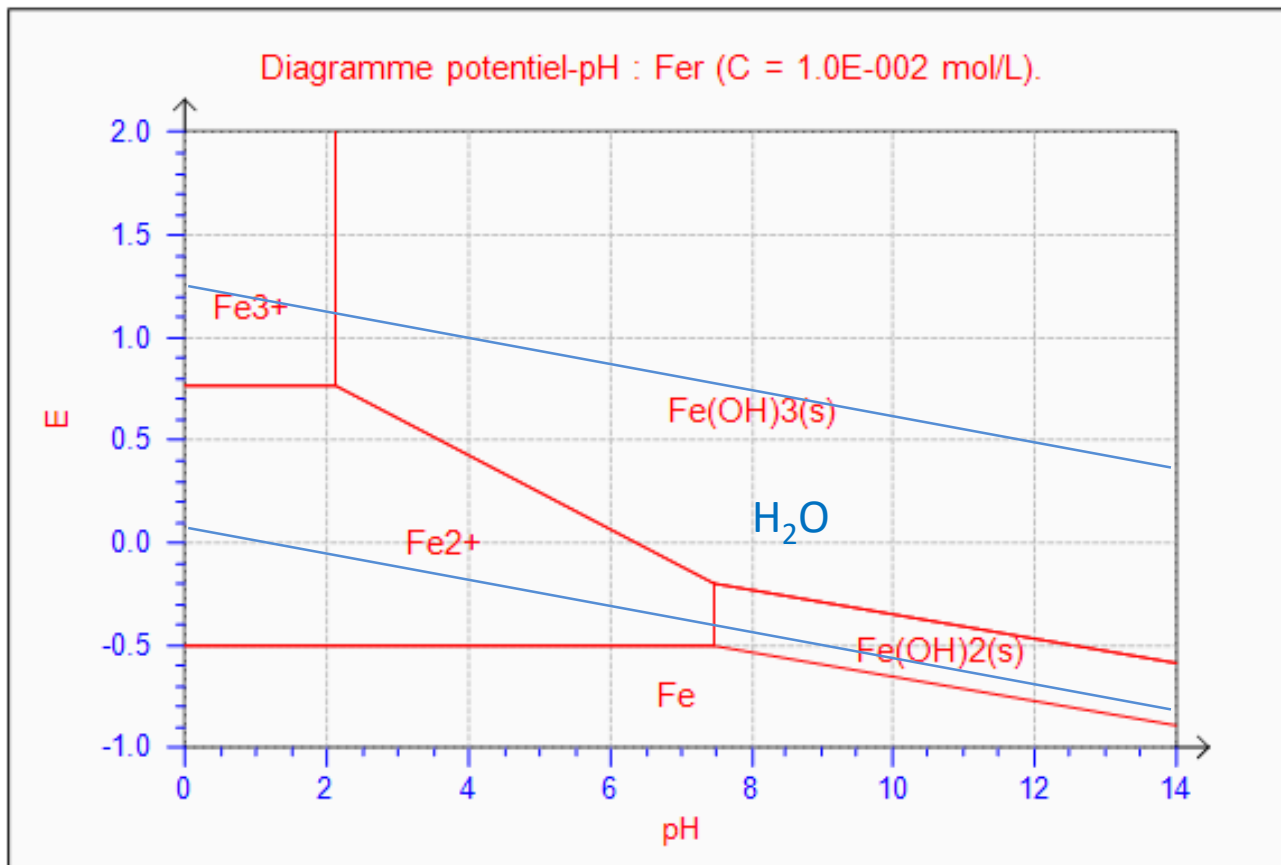
Espèces prises en compte : Fe^{3+} , Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$, $\text{Fe}_{(s)}$

Concentration de tracé : $C = 0,01 \text{ mol/L}$

Quels états d'oxydation ?

Construction du « pré-diagramme »

Quelle relation aux frontières ?

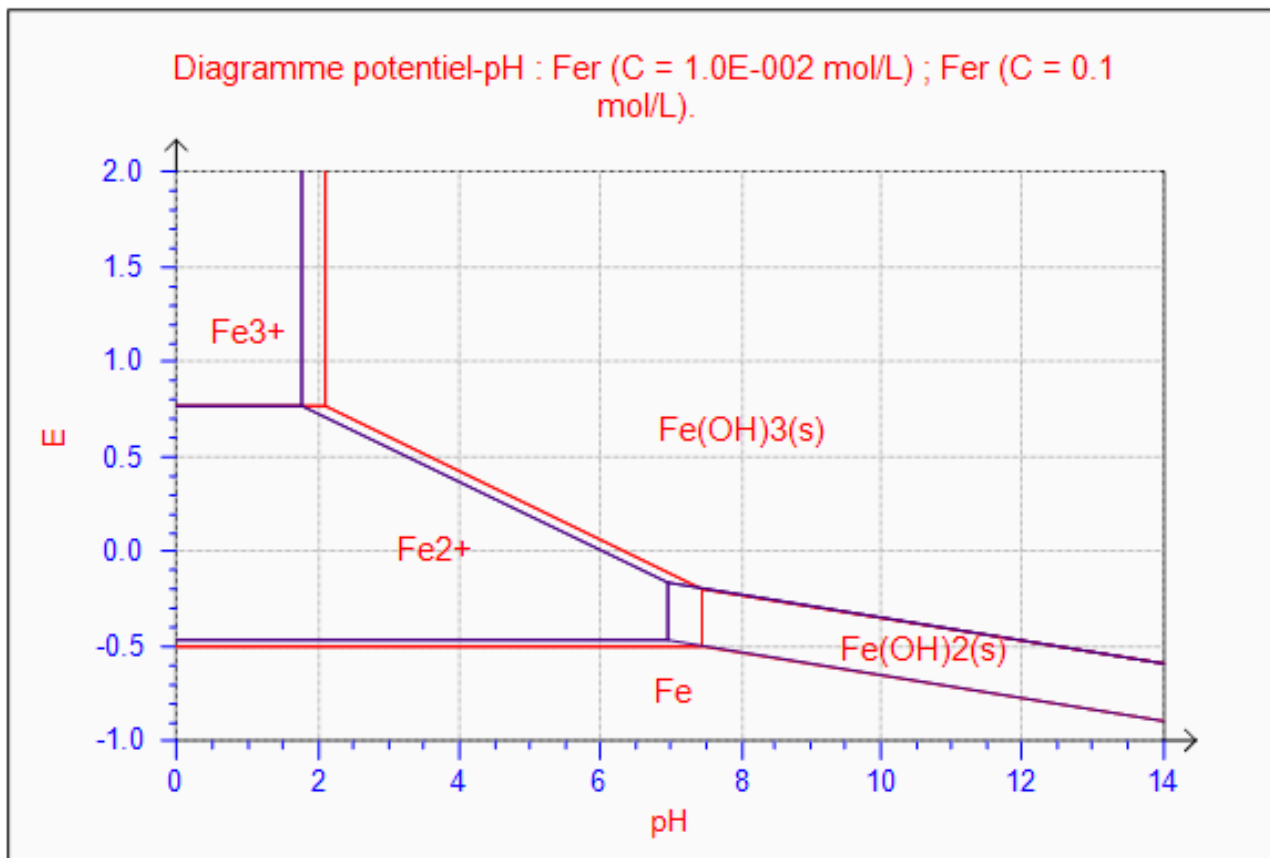


Stabilité relative des différentes espèces ?

Stabilité des différentes espèces vis-à-vis de l'eau ?

Notion de diagramme asymptotique

Influence de la concentration de tracé sur l'allure du diagramme



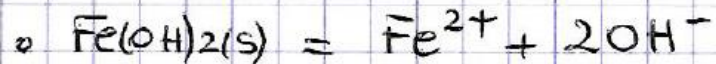
Frontière Fe(II)/Fe(0)

Données
à 25°C

$$pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$$

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}) = -0,44 \text{ V}$$

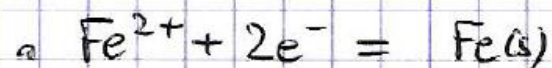
frontière $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) / \text{Fe}^{2+}$



$$\bullet K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_s / [\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\bullet \text{à la frontière : } [\text{Fe}^{2+}]_f = C_{\text{tr}} = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{d'où } \underline{\text{pH}_f = 7,5}$$

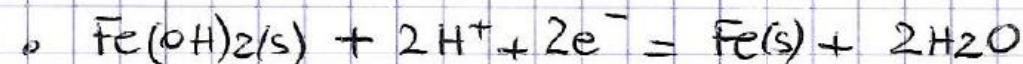
frontière $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe(s)}$



$$\bullet E = E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}) + \frac{0,06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]$$

$$\bullet \text{à la frontière } [\text{Fe}^{2+}]_f = C_{\text{tr}} \quad \text{d'où } \underline{E = -0,50 \text{ V}}$$

frontière $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) / \text{Fe(s)}$



$$\bullet E = E^0(\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log h^2 = \underbrace{E^0(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Fe(s)})}_A - 0,06 \text{ pH}$$

Par continuité au point M(7,5 ; -0,50 V), on a :

$$\text{pH}_1(7,5) = \text{pH}_2(7,5) \Leftrightarrow -0,50 = A - 0,06 \times 7,5 \Leftrightarrow A = -0,05 \text{ V}$$

$$\text{d'où } E_f = -0,05 - 0,06 \text{ pH}$$

Diagramme E-pH du cuivre

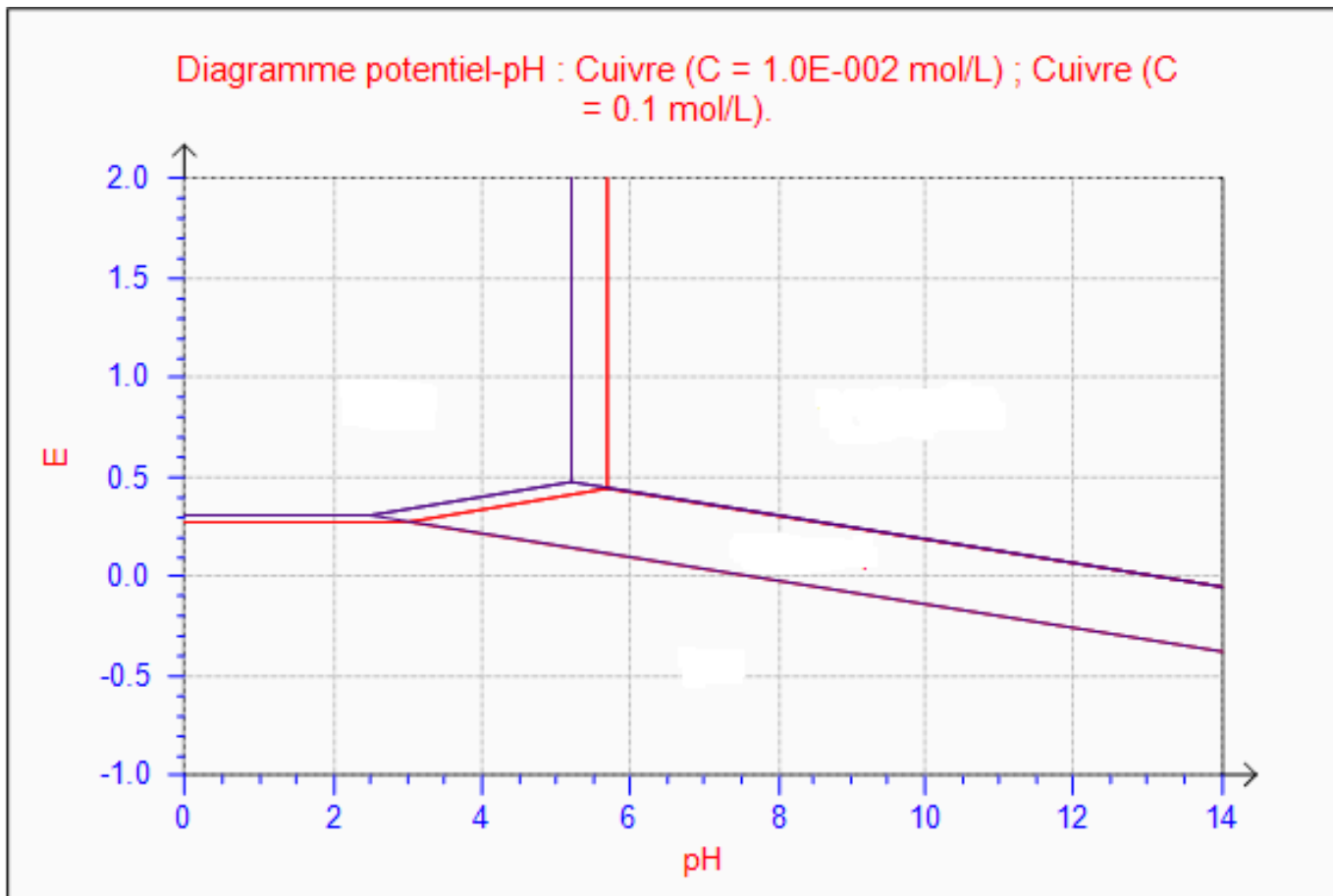
Espèces prises en compte : Cu^{2+} , Cu^{+} , $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Cu}(\text{OH})_{3(s)}$, $\text{Cu}_{(s)}$

Concentration de tracé : $C = 0,01 \text{ mol/L}$

Quels états d'oxydation ?

Construction du « pré-diagramme »

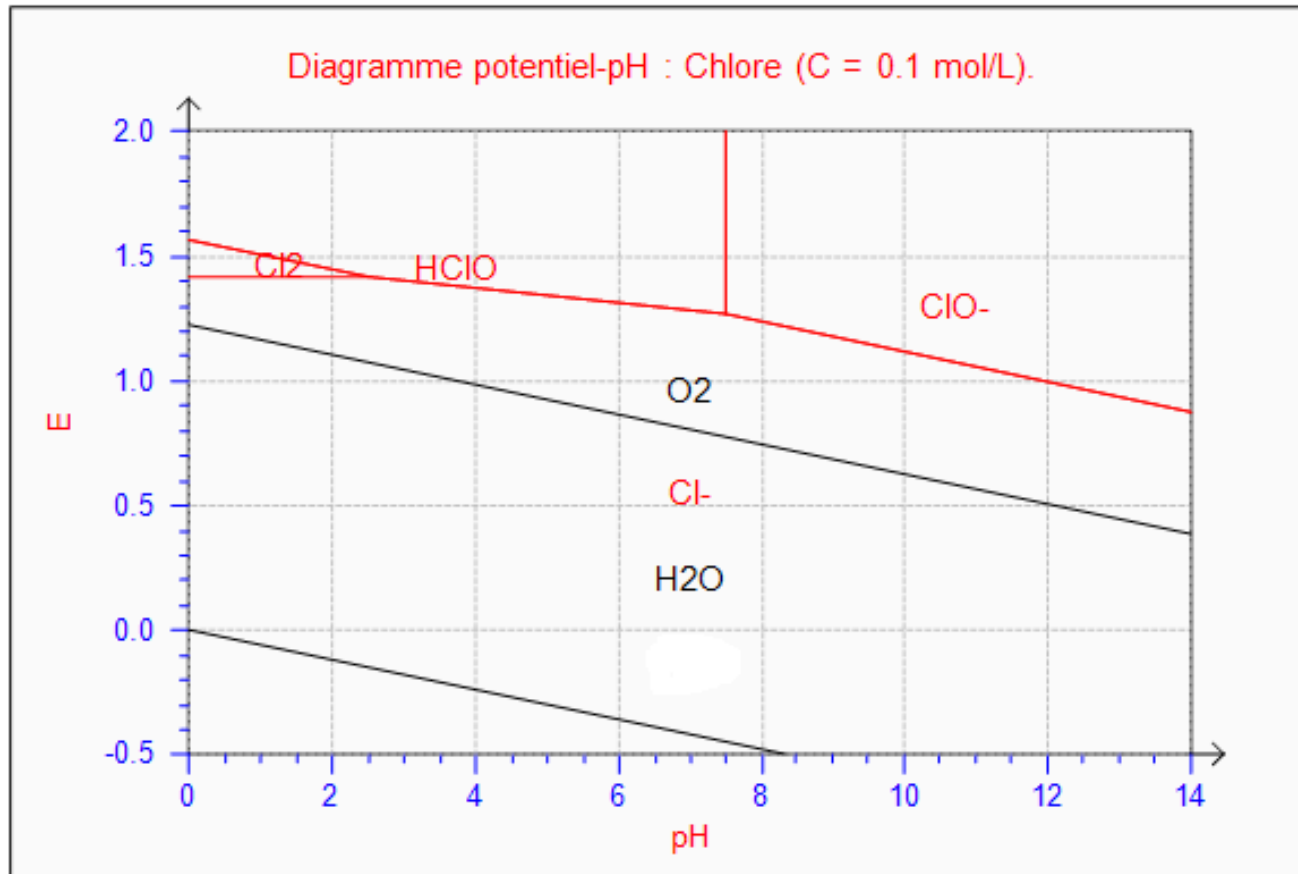
Quelle relation aux frontières ?



Stabilisation de Cu(I) en milieu acide par complexation

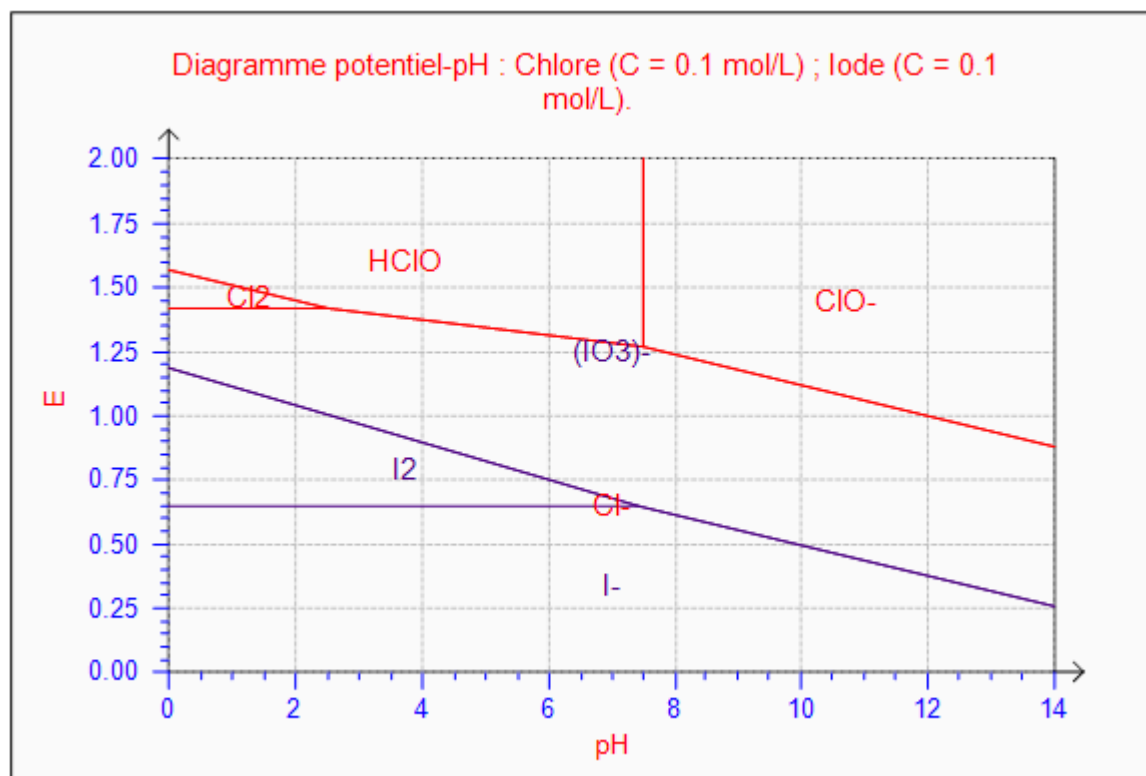
Diagramme E-pH du chlore

Stabilité de l'eau de Javel



Dosage de l'eau de Javel

Principe du dosage



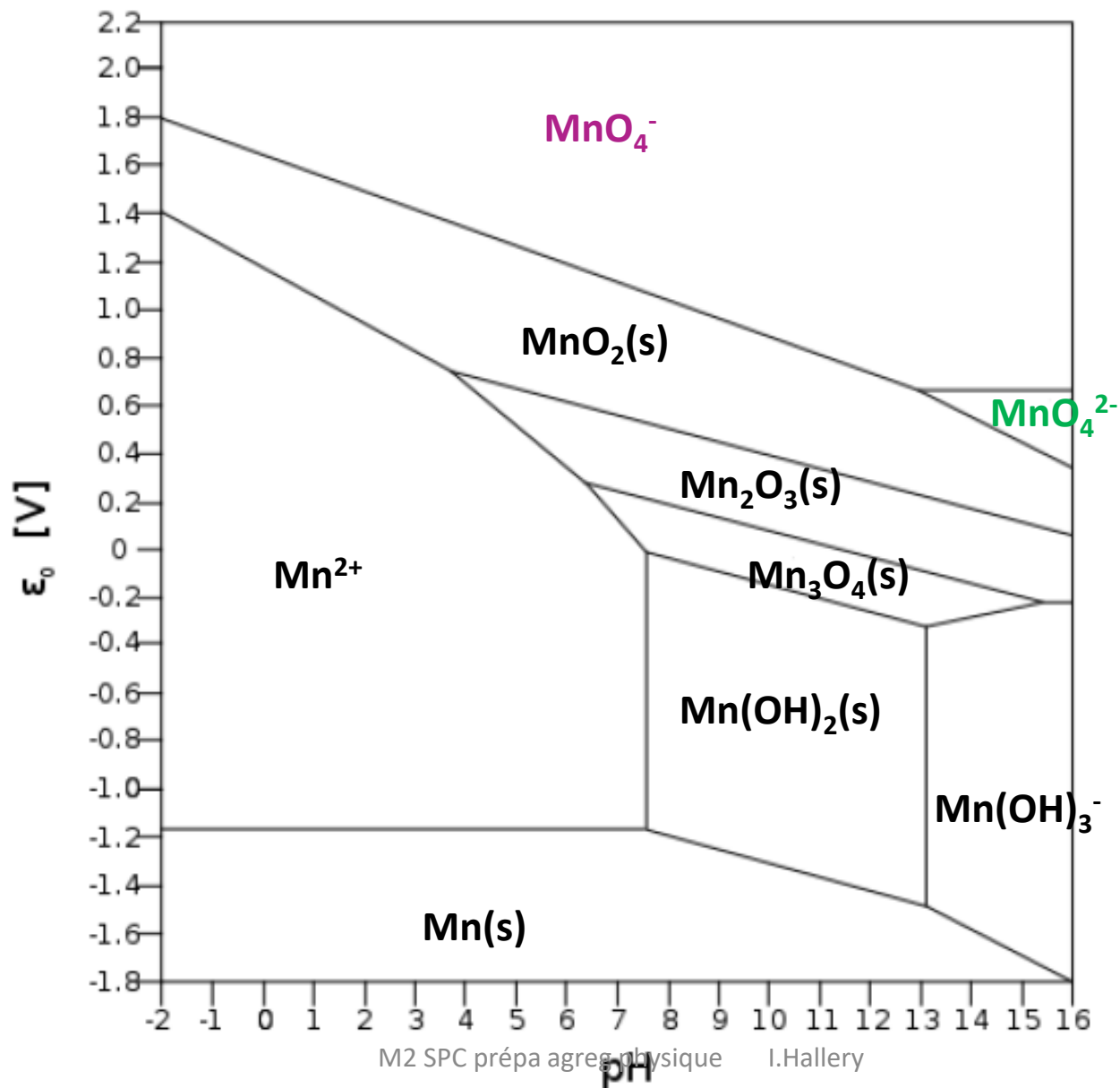
Fin séance 5

- Compléter E-pH de Mn
- Stabilité solutions KMnO_4 , dosage ...

Diagramme E-pH de Mn ($C_{\text{tra}} = ??$)

Espèces prises en compte : $\text{Mn}_{(\text{s})}$, Mn^{2+} , $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$, $\text{MnO}_{2(\text{s})}$, $\text{Mn}_3\text{O}_{4(\text{s})}$, $\text{Mn}_2\text{O}_{3(\text{s})}$, MnO_4^{2-} , MnO_4^- .

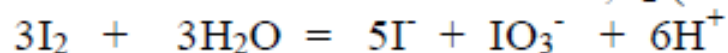
Application : dosage de O_2 par la méthode de Winckler, cf TP



Influence du pH : notion de potentiel standard apparent

Cf Moodle, vidéo

On considère la réaction de dismutation du diode, I_2 (en fait I_3^-) :



- Quelle est l'influence d'une augmentation de pH sur cet équilibre.
- Donner l'expression du potentiel redox du couple IO_3^-/I_2 en fonction des paramètres de composition et de $E^\circ(IO_3^-/I_2)$.
- Donner l'expression des potentiels standard apparents des couples IO_3^-/I_2 et I_2/I^- .
- Que se passe-t-il quand on met du diode en solution tampon pH = 0 puis pH = 10.
 $E^\circ(I_2/I^-) = 0,62 \text{ V}$, $E^\circ(IO_3^-/I_2) = 1,21 \text{ V}$

couple	I_2 / I^-	IO_3^- / I_2
E° à pH = 4 /V	0,62	0,92
E° à pH = 10 /V	0,62	0,49