

Chapitre 11 : Transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction**I. Enthalpie libre standard de réaction et potentiel standard****1. Relation****2. Application à la détermination du potentiel standard d'un couple**

Exemple 1 : Calculer le potentiel standard du couple $\text{Cu}^{+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$.

Données (à 25°C) : $E^\circ (\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}^{+}_{(\text{aq})}) = 0,17 \text{ V}$.

Exemple 2 : Calculer le potentiel standard E°_2 du couple $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}_{(\text{s})}$

Données (à 25°C) : $\beta_2 = \beta(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 10^{7,2}$; $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(\text{s})}) = 0,80 \text{ V}$.

Exemple 3 : Calculer le potentiel standard E_2° du couple $\text{AgCl}_{(s)} / \text{Ag}_{(s)}$

Données (à 25°C) : $pK_S(\text{AgCl}_{(s)}) = 10,0$; $E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = 0,80 \text{ V}$.

3. Application à une réaction d'oxydo-réduction – retour sur la constante d'équilibre et l'échelle de potentiels standards

II. Diagramme potentiel-pH (ou E-pH)

1. Diagramme de prédominance / existence

- Etude d'un exemple :

Fe³⁺/Fe²⁺ : $E^\circ_1 = 0,77 \text{ V}$

$E_1 =$; à la frontière entre Fe³⁺ et Fe²⁺ : $E_{\text{frontière } 1} =$

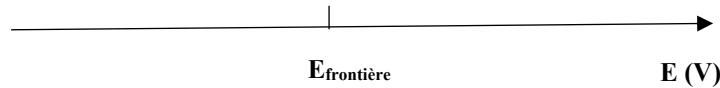
Fe²⁺ / Fe(s) : $E^\circ_2 = -0,44 \text{ V}$

$E_2 =$

pour une concentration arbitraire en Fe²⁺ dissout de 0,10 mol/L, $E_{\text{frontière } 2} =$



- Généralisation:



2. Conventions de tracé pour les diagrammes E-pH

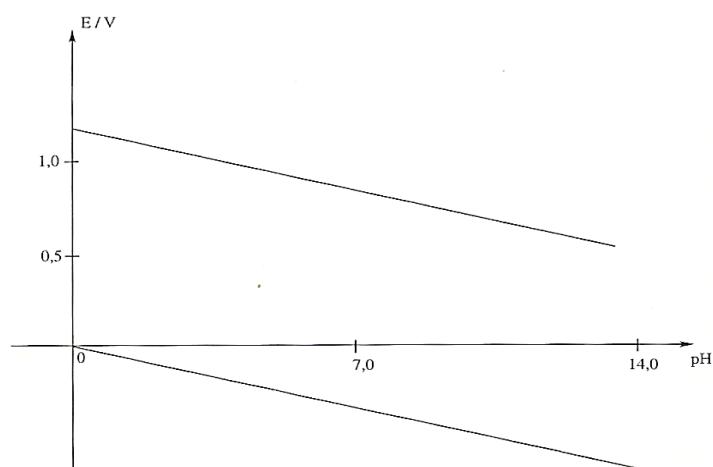
- La pression partielle de tous les gaz est prise égale à $P_{\text{tracé}} = P^0 = 1,0 \text{ bar}$
- La concentration en espèce dissoute (excepté H₃O⁺ ou HO⁻), à la frontière, est prise égale à une valeur fixée $C_{\text{tracé}}$. Ici on prendra : $C_{\text{tracé}} = 0,10 \text{ mol/L}$.

3. Diagramme E-pH de l'eau

Données :

$$E^\circ(H_2O_{(l)} / H_{2(g)}) = 0,00 \text{ V} ; E^\circ(O_{2(g)} / H_2O_{(l)}) = 1,23 \text{ V}$$

- Répartissez les espèces H₂O_(l), H_{2(g)} et O_{2(g)} dans les différents domaines du diagramme ci-contre.
- Etablir les équations des deux droites tracées sur le diagramme en écrivant le potentiel de Nernst de chacun des couples.



- Couple $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)}$:

- Couple $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$:

4. Diagramme E-pH du fer

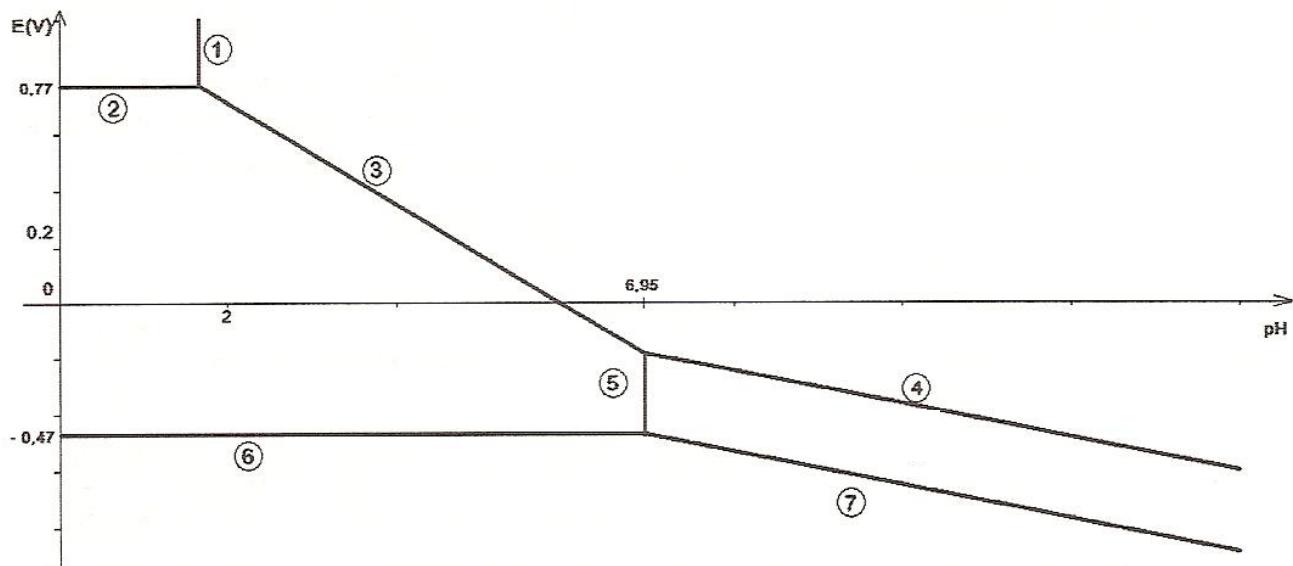
Données : $E^0(\text{Fe}_{(aq)}^{3+} / \text{Fe}_{(aq)}^{2+}) = E_1^0$; $E^0(\text{Fe}_{(aq)}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}) = E_2^0$; $K_s(\text{Fe(OH)}_{3(s)}) = K_{s1}$; $K_s(\text{Fe(OH)}_{2(s)}) = K_{s2}$

a. Les différents degrés d'oxydation du fer

On considère les espèces suivantes : Fe^{2+} , $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$, Fe , Fe^{3+} et $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$. Placer ces espèces dans le tableau ci-dessous :



b. Diagramme



- Placer les différentes espèces à base de fer dans le diagramme ci-dessus
- Donner l'équation de la droite 2. En déduire la valeur de E_i^0
- Donner l'équation de la droite 6. En déduire la valeur de E_2^0
- Déduire de la frontière 1, K_{s1} .

- Déterminer de la même manière K_{s2} .

- Déterminer les pentes des droites 3, 4 et 7.

5. Diagramme E-pH du fer et de l'eau

- Sur le diagramme E-pH du fer, superposer celui de l'eau.
- Identifier alors les espèces stables et instables dans l'eau.
- Fe(0) et Fe(III) peuvent-ils coexister ? Ecrire l'équation correspondante en milieu acide et en milieu basique.

Les questions à se poser à l'issue de ce chapitre

- Est-ce que je connais la relation entre enthalpie libre standard et potentiel standard d'oxydo-réduction d'un couple ? Est-ce que je connais la méthode pour déterminer la valeur d'un potentiel standard d'un couple oxydant-réducteur à partir de données thermodynamiques ?
- Est-ce que je sais établir le diagramme E-pH de l'eau ?
- Est-ce que je sais attribuer les différents domaines d'un diagramme E-pH à des espèces chimiques données ?
- Est-ce que je sais lire et exploiter un ou plusieurs diagrammes E-pH pour déterminer des constantes thermodynamiques ? Pour prévoir une éventuelle dismutation ou médiamutation ? Pour prévoir le caractère favorable ou défavorable d'une réaction d'oxydo-réduction ainsi que les produits éventuels ?