



- 2ème méthode : on ajoute dans le membre où figure l'oxydant le nombre d'électrons correspondant à la variation du nombre d'oxydation .On ajoute ensuite éventuellement des protons pour qu'il y ait conservation des charges de part et d'autre de l'équation bilan . Puis on ajoute éventuellement des molécules d'eau pour qu'il y ait conservation de l'élément oxygène .

Exemples : déterminer les demi-équations rédox correspondant aux couples suivants



### **V- Equation bilan :**

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction d'échange d'électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple . Les électrons , particules de haute énergie , n'existent pas isolés en solution aqueuse . Le nombre d'électrons cédés par le réducteur doit être égal aux nombres d'électrons captés par l'oxydant .

Pour écrire l'équation bilan d'une équation rédox , il faut :

- Ecrire les demi-équations électroniques mettant en jeu chaque couple .
- Combiner ces demi-équations électroniques de sorte qu'aucun électron n'apparaissent dans l'équation bilan .

Exemple : écrire l'équation bilan d'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par  $\text{MnO}_4^-$  .

### **V Réactions de dismutation et de médimutation :**

Réaction de dismutation: lors de ce type de réaction , une espèce réagit sur elle-même , jouant à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur .

Ex écrire la réaction de dismutation des ions  $\text{Cu}^{+}$  , les deux couples en présence sont  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^{+}$  et  $\text{Cu}^{+} / \text{Cu}$

Réaction de médimutation : lors d'une réaction de médimutation , deux espèces possédant un même élément à des no différents réagissent ensemble pour donner une même espèce dans laquelle le nombre d'oxydation de cet élément a une valeur intermédiaire .

Ex médimutation de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}$  en  $\text{Cu}^{+}$  .

### **VI- Système électrochimique :**

#### 1- Electrodes et interfaces :

L'électrochimie implique la mise en contact de différents matériaux conducteurs électriques. Afin de pouvoir assurer le contrôle du paramètre électrique, en utilisant par exemple un générateur de courant électrique continu, il est nécessaire que les deux extrémités du système reliées au dispositif de contrôle extérieur soient des matériaux conducteurs électroniques( métal ou semi-conducteur ).

Le système doit en outre comprendre au moins un conducteur ionique : solution électrolytique ( ex solution de KCl ) sel fondu ( NaCl à haute température ) .... L'électrochimie traite donc toujours de systèmes hétérogènes dont les deux extrémités sont des matériaux conducteurs électroniques.

On désigne souvent ce système hétérogène par le terme chaîne électrochimique.

Le terme électrode est un terme d'usage très courant en électrochimie. Il désigne cependant des objets relativement

différents suivant le contexte. Il est souvent utilisé le plus souvent pour désigner le métal constituant une des extrémités du système considéré ( ex électrode de platine ) , le terme électrode pourra désigner une demi-cellule électrochimique . Une électrode peut être active : ex électrode de cuivre plongée dans une solution de cuivre II ou passive ex électrode de platine .

Il existe une zone de faible épaisseur (typiquement une épaisseur de quelques nanomètres), entre deux matériaux dont la conduction est de nature différente : interface électrochimique.

L'exemple le plus simple d'interface électrochimique est la zone de contact entre un métal, l'électrode, et une solution contenant des espèces susceptibles de réagir ou d'intervenir dans un équilibre à cette interface. Ces dernières sont désignées par le terme espèces électroactives. A contrario, une espèce non-électroactive n'intervient pas dans les demi-réactions rédox mais peut jouer un rôle dans le transport du courant.

**Par définition, pour des interfaces où se déroule une seule demi-réaction rédox, l'électrode à l'interface de laquelle se déroule une oxydation est appelée anode, celle à l'interface de laquelle se produit une réduction est appelée cathode .**

## 2- Demi-pile :

Une demi-pile est constituée par l'oxydant et le réducteur d'un même couple , en contact avec un électrolyte et un conducteur solide .

Exemple :

Lame de fer plongeant dans une solution de sulfate de fer(II) :  $Fe^{2+} + SO_4^{2-}$

Lame de platine plongeant dans une solution contenant des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  .

## 3- Cellule électrochimique :

Une cellule électrochimique est l'association de deux demi-piles , reliées par une jonction électrolytique , qui peut être un pont salin ou une paroi poreuse ( assure le passage des ions pour assurer la passage du courant ) .

Dans le cas où un courant circule dans une cellule électrochimique :

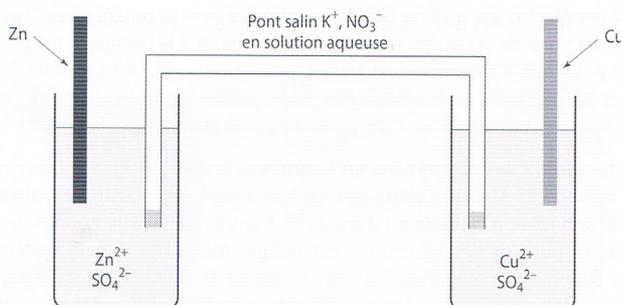
- Courant compté positivement si l'électrode est le siège d'une oxydation : à l'anode  $I > 0$  .
- Courant compté négativement si l'électrode est le siège d'une réduction : à la cathode  $I < 0$  .

a- Pile : cellule électrochimique fonctionnant en générateur : elle fait circuler des électrons dans un circuit extérieur , une résistance par exemple .

### Ex pile Daniell :

Elle est constituée de l'association des deux demi-piles suivantes :

- 1ère demi-pile : lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc II :  $Zn^{2+} + SO_4^{2-}$
- 2ème demi-pile : lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre II :  $Cu^{2+} + SO_4^{2-}$



On observe expérimentalement que l'électrode de zinc est attaquée et que la solution de sulfate de cuivre ( bleue ) se décolore au cours du temps .

Oxydation du zinc : anode  $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$  des électrons sont fournis au circuit extérieur pôle -

Réduction des ions  $Cu^{2+}$  : cathode  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$  le circuit extérieur fournit des électrons pôle +

Equation globale du fonctionnement de la pile :  $Cu^{2+} + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}$

Schéma de la pile :  $- Zn(s) \mid Zn^{2+} + SO_4^{2-} \parallel Cu^{2+} + SO_4^{2-} \mid Cu(s) +$

La force électromotrice e d'une pile est la différence entre le potentiel de sa borne de droite et celle de la borne de gauche lorsque celle-ci ne débite pas .

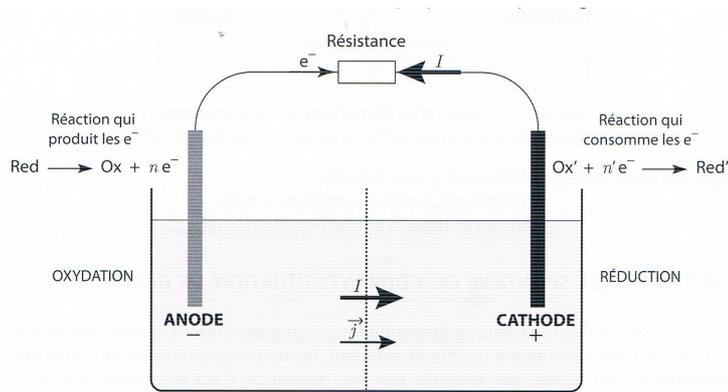


Schéma d'un système électrochimique en fonctionnement générateur  
Le trait pointillé schématise la membrane qui est éventuellement introduite pour éviter le mélange des électrolytes.

**Une pile est siège d'une réaction spontanée : l'oxydant le plus fort ( celui appartenant au couple de potentiel le plus élevé ) est réduit et le réducteur le plus fort ( appartenant au couple de plus bas potentiel ) est oxydé .**

**b- Electrolyseur :**

Dans une électrolyse , les deux extrémités de la cellule électrochimique sont reliée à une source extérieure fournissant l'énergie nécessaire pour réaliser une réaction non spontanée dans le système électrochimique .L'électrolyseur se comporte comme un récepteur .

Le générateur extérieur impose le sens du passage du courant ( du pôle + vers le pôle - du générateur .

Des électrons arrivent à l'électrode négative qui est le siège d'une réduction , l'électrode négative est donc la cathode .

Des électrons partent de l'électrode positive qui est le siège d'une oxydation , l'électrode positive est donc l'anode .

Le fonctionnement correspond au schéma suivant .

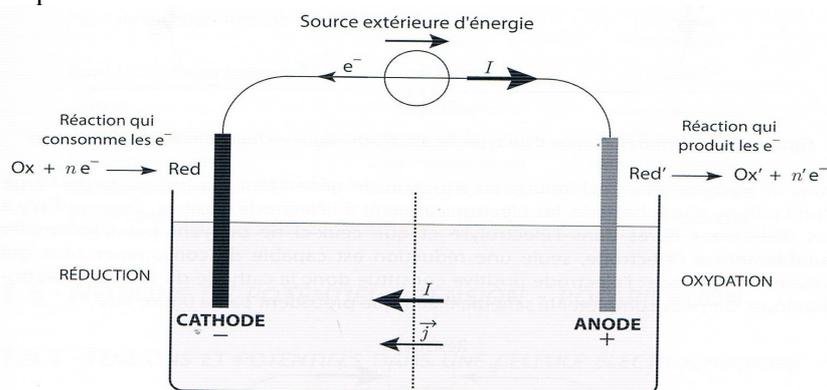
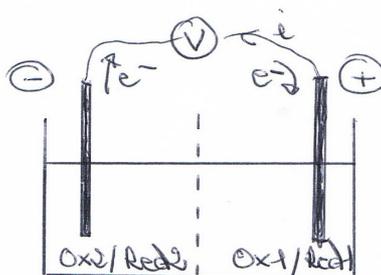


Schéma d'un électrolyseur et son alimentation  
Le trait pointillé schématise la membrane éventuellement introduite pour éviter le mélange des électrolytes.

**B- Aspects thermodynamiques :**

**1- Lien entre variation d'enthalpie libre et travail électrique :**

On considère le cas d'une cellule électrochimique ( système étudié ) fonctionnant en générateur .

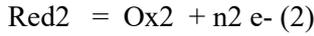
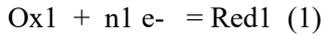


La cellule fournit un travail électrique à l'extérieur .

On note  $\Phi = \Phi+ - \Phi-$  la différence de potentiel entre les deux bornes de la pile .

On suppose la transformation isotherme et isobare et on suppose l'équilibre thermomécanique réalisé avec le milieu extérieur .

Equation bilan :



d'où  $n_2 \text{Ox1} + n_1 \text{Red2} = n_2 \text{Red1} + n_1 \text{Ox2}$

Energie interne :

$$dU = \delta Q - p_{ext} dV + \delta W' = \delta Q - p dV + \delta W' \quad \delta W' \text{ étant le travail électrique reçu}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_{crée} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{crée}$$

Travail électrique :

Soit  $\xi$  l'avancement de la réaction .

Lorsque  $\xi$  varie de  $d\xi$  , il y a transfert de  $n_1 n_2 d\xi$  mole d'électron ce qui correspond à une charge transférée en valeur absolue de  $dq = n_1 n_2 N_A e d\xi = n_1 n_2 F d\xi$  F étant le faraday  $F = 96485 \text{ C}$  .

Le système fournit à l'extérieur un travail électrique  $dq\Phi$  et donc il reçoit le travail

$$\delta W' = -\Phi dq = -n_1 n_2 F d\xi \Phi$$

D'où  $dU = TdS - T \delta S_{crée} - pdV - n_1 n_2 F \Phi d\xi$  de plus  $dH = dU + V dp + p dV$

$$dH = TdS - T \delta S_{crée} + V dp - n_1 n_2 F \Phi d\xi$$

à T et P constantes  $dG = dH - T dS$

$$dG = -T \delta S_{crée} - n_1 n_2 F \Phi d\xi = -T \delta S_{crée} + \delta W'$$

$$T \delta S_{crée} \geq 0 \text{ d'où } dG \leq \delta W' \text{ soit sous forme intégrale } \Delta G \leq W'$$

Le travail fourni à l'extérieur vérifie  $-W' \leq -\Delta G$  .

Le caractère irréversible de la transformation, diminue le travail fourni à l'extérieur . Les conditions qui optimisent ce travail sont les conditions de réversibilité .

2- Lien entre fem et enthalpie libre de réaction :

Si on considère que les conditions sont proches de la réversibilité ( courant quasi nul ) alors :

$$dG = \Delta_r G d\xi = \delta W' = -n_1 n_2 F e d\xi \quad e \text{ est la fem de la pile}$$

En posant  $n = n_1 n_2$  le nombre d'électrons transférés, on obtient  $\Delta_r G = -n F e$

Lorsque tous les constituants sont dans leur état standard  $e = e^\circ(T)$  fem standard :  $e^\circ(T) = \frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{nF}$  .

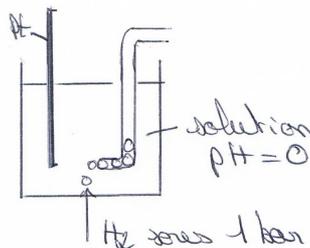
De plus  $\frac{d \Delta_r G^\circ}{dT} = -\Delta_r S^\circ$  ,  $\frac{de^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r S^\circ}{nF}$  coefficient de température .

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ \quad , \quad \Delta_r H^\circ = -n F e^\circ + T n F \frac{de^\circ}{dT}$$

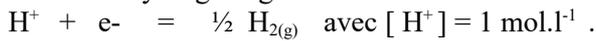
Si  $e^\circ(T)$  est connue toutes les grandeurs thermodynamiques le sont aussi .

3- Potentiel d'électrode . Formule de Nernst :

→ Electrode standard à hydrogène ( ESH ) :



Pt(s)/H<sub>2(g)</sub>(1 bar) / H<sub>3O<sup>+</sup></sub> ( 1 mol.l<sup>-1</sup> ) lame de platine platiné plongeant dans une solution de pH=0 dans laquelle barbote du dihydrogène gazeux sous P° = 1 bar .



→ Potentiel d'électrode :

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple rédox E<sub>ox/Red</sub>, appelé aussi potentiel d'électrode , est la fem d'une pile constituée de l'association, à droite d'une pile impliquant le couple redox Ox / Red et à gauche l'ESH .

$$e = E_{ox/Red} - E_{ESH} = E_{ox/Red} .$$

→ Enthalpie libre électrochimique :

4- Etude des réactions en solution à partir le l'enthalpie libre standard électrochimique :

a- Détermination de la constante d'équilibre d'une réaction redox :

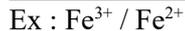
b- Couplage réaction redox – réaction acide-base :

c- Couplage réaction redox – réaction de précipitation :

**C-Domains de prédominance, d'existence.Stabilité des espèces chimiques :**

**I – Diagrammes de prédominance et d'existence :**

1- Cas où les deux espèces Ox et Red sont en solution :



La demi-équation électronique s'écrit : Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup> = Fe<sup>2+</sup>

Le potentiel d'électrode (ou potentiel d'oxydoréduction) a pour expression à 25 °C :

$$E ( Fe^{3+} / Fe^{2+} ) = E^{\circ} ( Fe^{3+} / Fe^{2+} ) + 0,06 \log ( [ Fe^{3+} ] / [ Fe^{2+} ] )$$

On constate donc sur cet exemple particulier (pour les autres, il faudra faire attention à la stoechiométrie des réactions) que :

→ [Fe<sup>3+</sup>] > [Fe<sup>2+</sup>] lorsque E ( Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup> ) > E° ( Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup> )

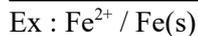
→ [Fe<sup>3+</sup>] < [Fe<sup>2+</sup>] lorsque E ( Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup> ) < E° ( Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup> )

E = E° représente donc une frontière délimitant les domaines de prédominance de l'oxydant et du réducteur. Pour E > E° , c'est l'oxydant Fe<sup>3+</sup> qui prédomine, et pour E < E° c'est le réducteur Fe<sup>2+</sup> qui prédomine.

$$E^{\circ} ( Fe^{3+} / Fe^{2+} ) = 0,77 \text{ V}$$



2- Cas où l'une des deux espèces est solide :



La demi-équation électronique s'écrit : Fe<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> = Fe

Le potentiel d'électrode (ou potentiel d'oxydoréduction) a pour expression :

$$E ( Fe^{2+} / Fe ) = E^{\circ} ( Fe^{2+} / Fe ) + 0,03 \log ( [ Fe^{2+} ] ) \quad a( Fe(s) ) = 1$$

Le fer étant solide, son activité est égale à 1 dès qu'il est présent : on ne peut pas parler, pour les solides de domaine de prédominance mais de domaine d'existence.

Comme pour les précipités solides, on définit un domaine d'existence du fer solide, à condition de s'être donné la quantité totale en élément fer initialement mis dans la solution. Soit Co cette quantité (en mol.l<sup>-1</sup>).

Si on suppose que les seules espèces possibles contenant l'élément fer dans le mélange sont Fe et Fe<sup>2+</sup>, on voit donc que si [Fe<sup>2+</sup>] = Co, cela signifie que Fe n'est pas présent. On a alors E ( Fe<sup>2+</sup> / Fe ) = E° ( Fe<sup>2+</sup> / Fe ) + 0,03 log ( co ).

Par contre, si Fe est présent, alors [Fe<sup>2+</sup>] < Co ce qui implique que

$$E ( Fe^{2+} / Fe ) < E^{\circ} ( Fe^{2+} / Fe ) + 0,03 \log ( co )$$

E<sub>frontière</sub> = E° ( Fe<sup>2+</sup> / Fe ) + 0,03 log ( co ) représente donc une frontière délimitant le domaine d'existence de Fe. Le réducteur Fe existe pour E < E<sub>frontière</sub> .

Pour  $c_0 = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ ,  $E_{\text{frontière}} = -0,50 \text{ V}$



**3-Cas où l'une des deux espèces est gazeuse :**

Ex :  $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-$

La demi-équation électronique s'écrit :  $\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2e^- = 2\text{Cl}^-$

Le potentiel d'électrode (ou potentiel d'oxydoréduction) a pour expression :

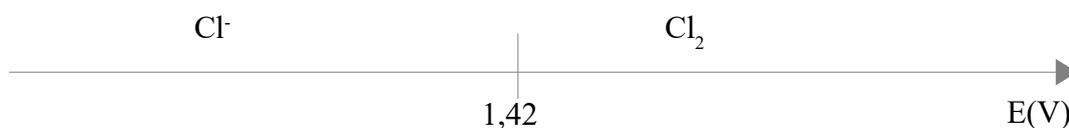
$$E = E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) + 0,03 \log\left(\frac{P(\text{Cl}_2)}{P^\circ[\text{Cl}^-]^2}\right)$$

Dans ce cas, on définit la frontière en précisant la pression en dichlore et la concentration  $C_0$  des ions  $\text{Cl}^-$  en solution.

Ainsi, pour  $P_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ bar}$  et  $[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ ,

$$E_f = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + 0,06 = 1,42 \text{ V}$$

Par extension de ce qui a été vu dans les cas précédents, on dira que pour  $E > E_f$  c'est l'oxydant ( $\text{Cl}_2$ ) qui prédomine et pour  $E < E_f$ , le réducteur prédomine.



**4- Application :**

Le tracé de ces diagrammes permet de prévoir les réactions d'oxydo-réduction.

En effet, un oxydant et un réducteur qui ont des domaines de prédominance ou d'existence disjoints réagissent l'un sur l'autre.

Ex :

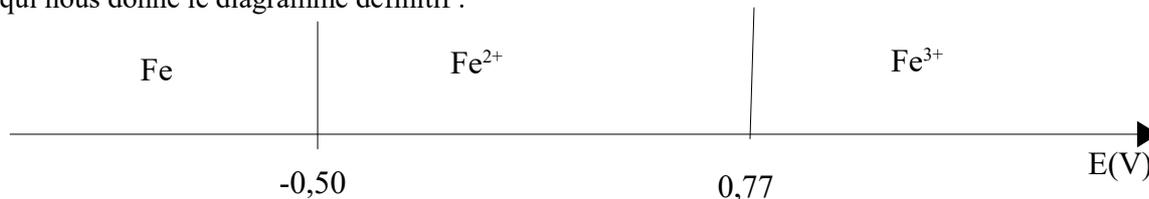
→ Cas du fer (sans tenir compte du pH) :

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ_1 = 0,77 \text{ V d'où } E_{f1} = 0,77 \text{ V.}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E^\circ_2 = -0,44 \text{ V d'où } E_{f2} = -0,50 \text{ V si } C_0 = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}.$$

On représente sur un diagramme dont l'ordonnée est le potentiel, les domaines d'existence et/ou de prédominance des différentes espèces, en examinant tout d'abord chaque couple.

On constate que chacune des 3 espèces possède un domaine dans lequel elle est stable par rapport aux deux autres, ce qui nous donne le diagramme définitif.

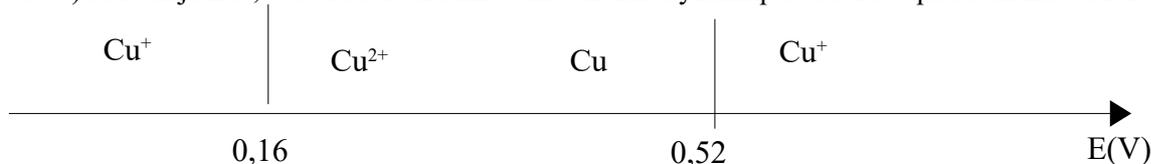


Ce premier diagramme permet de tirer une première remarque qui

s'avère générale : plus le potentiel est élevé, plus le nombre d'oxydation de l'espèce prédominante est élevé.

Ce diagramme permet également de prévoir que mis en présence  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}$  réagiront totalement (ils n'ont pas de zone d'existence et de prédominance commune) pour donner  $\text{Fe}^{2+}$ .

→ Dans le cas de  $\text{Cu}^+$ , les domaines de prédominance de  $\text{Cu}^+$  (oxydant du couple  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  et réducteur du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ) sont disjoints, ceci traduit une instabilité thermodynamiques de  $\text{Cu}^+$  qui se dismute en  $\text{Cu}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ .

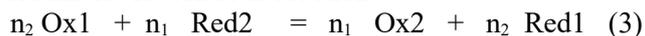


**II Prévision des réactions rédox à partir des potentiels :**

On considère deux couples rédox :



Dans quel sens est favorisée la réaction :



$$(3) = n_2 (1) - n_1 (2) \quad \Delta_r G_3 = n_2 \Delta_r G_1 - n_1 \Delta_r G_2 = -n_2 n_1 F E_1 + n_1 n_2 F E_2 = n_1 n_2 F (E_2 - E_1)$$

La réaction a lieu dans le sens direct si  $\Delta_r G_3 < 0$  si  $E_1 > E_2$ , dans le sens inverse si  $\Delta_r G_3 > 0$  si  $E_2 > E_1$ .

### Conclusion :

L'oxydant du couple dont le potentiel est le plus élevé ( oxydant le plus fort ) oxyde le réducteur de l'autre couple ( réducteur le plus fort qui correspond au couple de plus bas potentiel ) .

Si plusieurs réactions rédox sont possibles , on applique la méthode de la réaction prépondérante . La réaction prépondérante correspond à l'action de l'oxydant le plus fort ( potentiel le plus élevé ) sur le réducteur le plus fort ( potentiel le plus bas ) .

Rem : si le terme logarithmique intervenant dans la formule de Nernst ne modifie pas l'ordre des potentiels ( c'est assez souvent le cas ) alors il suffit de comparer les potentiels standards .

## D- Diagramme E-pH :

### I- Généralités :

Le diagramme potentiel-pH d'un élément permet de préciser, dans le plan (pH,E) les domaines de prédominance des différentes formes dissoutes, ou les domaines d'existence des différentes formes condensées correspondant aux différents états d'oxydation de l'élément considéré, et, pour un degré d'oxydation donné, aux différentes formes acido-basiques, complexées ou précipitées éventuellement présentes.

### Conventions de tracé :

On note  $co$  la concentration de tracé .

→ Si les deux espèces sont en solution : deux types de convention .

- On écrit l'égalité des concentrations des deux espèces sur la frontière .
- La frontière séparant les domaines de prédominance des deux espèces est telle que les concentrations atomiques de l'élément considéré sont égales.

Ex1 : frontière entre  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$

$$co = [ Fe^{3+} ] + [ Fe^{2+} ] \quad \text{avec} \quad [ Fe^{3+} ] = [ Fe^{2+} ] = co/2$$

Ex2 :  $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$  à la frontière, on écrira :  $2[Cr_2O_7^{2-}] = [Cr^{3+}]$

si  $co$  est la concentration atomique totale de l'élément étudié  $2[Cr_2O_7^{2-}] + [Cr^{3+}] = co$

$$\text{d'où} \quad 2[Cr_2O_7^{2-}] = [Cr^{3+}] = co/2$$

→ Si une des deux espèces est solide : la frontière délimitera le domaine d'existence du solide ( début d'apparition du solide ) .

→ Si une des deux espèces est gazeuse : on fixe conventionnellement la valeur de la pression du gaz (1 bar généralement) : la frontière séparera alors le domaine pour lequel  $P_{gaz} > 1$  bar de celui pour lequel  $P_{gaz} < 1$  bar.

→ Si les deux espèces sont solides : leur activité vaut 1 lorsqu'ils existent. En dehors de la frontière, seule une des deux espèces existera.

### **Détermination des réactions rédox par lecture du diagramme :**

**Un oxydant peut oxyder tout réducteur dont la frontière est située en dessous de la sienne .**

**Un réducteur peut réduire tout oxydant dont la frontière est située au dessus de la sienne .**

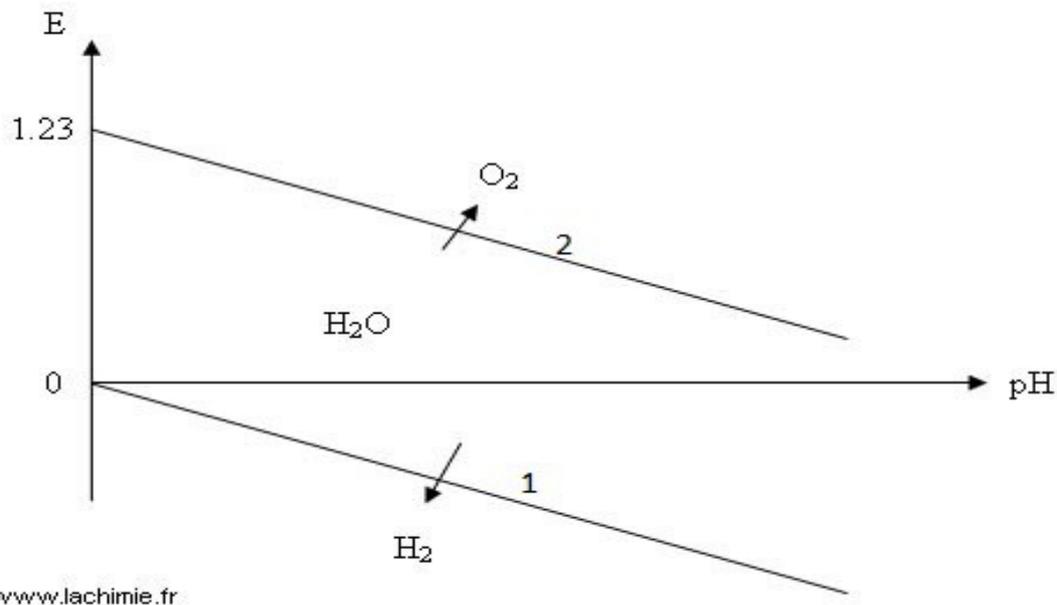
**Deux entités dont les domaines de prédominance ou d'existence ont une partie commune ne réagissent pas entre eux .**

### **II Diagramme E-pH de l'eau :**

Dans la molécule d'eau, l'hydrogène est à l'état +I et l'oxygène à l'état -II. L'eau intervient donc de deux façons, du point de vue rédox:

→  $H_2O$  oxydant: H passe de l'état +I à l'état 0 couple  $H^+ / H_2$  . On peut donc écrire la  $\frac{1}{2}$  équation :  
 $2 H^+ + 2 e^- = H_2 \quad E ( H^+ / H_2 ) = 0,03 \log ( [ H^+ ]^2 ) = - 0,06 \text{ pH} \quad E^\circ ( H^+ / H_2 ) = 0 \text{ V}$   
 avec  $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$

→  $H_2O$  réducteur : O passe du no -II à 0 couple  $O_2 / H_2O$  . On peut donc écrire la  $\frac{1}{2}$  équation :  
 $\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- = H_2O \quad E ( O_2 / H_2O ) = E^\circ ( O_2 / H_2O ) + 0,03 \log ( [ H^+ ]^2 )$   
 $E ( O_2 / H_2O ) = 1,23 - 0,06 \text{ pH} \quad \text{avec} \quad P_{O_2} = 1 \text{ bar et} \quad E^\circ ( O_2 / H_2O ) = 1,23 \text{ V}$



### Interprétation :

Un point au dessous de la droite (1) représente un état du système tel que  $E < -0,06$  pH donc  $P_{H_2} > 1 \text{ bar}$  et le dihydrogène se dégage dans l'atmosphère, ce qui entraîne la poursuite de la réduction de l'eau. On est donc dans le domaine d'existence de H<sub>2</sub>(g) qui est le réducteur du couple.

Un point au dessus de la droite (1) représente un état du système tel que  $E > -0,06$  pH donc  $P_{H_2} < 1 \text{ bar}$  donc le dihydrogène ne se dégage pas et la réduction de H<sub>2</sub>O n'a pas lieu. On est dans le domaine d'existence de H<sub>2</sub>O qui est l'oxydant du couple.

De même, un point au dessus de la courbe (2) représente un état du système tel que  $E > 1,23 - 0,06$  pH donc  $P_{O_2} > 1 \text{ bar}$  donc O<sub>2</sub> se dégage dans l'atmosphère ce qui entraîne la poursuite de l'oxydation de l'eau. On est dans le domaine d'existence de O<sub>2(g)</sub> qui est l'oxydant du couple.

Un point au dessous de la courbe (2) représente un état du système tel que  $E < 1,23 - 0,06$  pH donc  $P_{O_2} < 1 \text{ bar}$  donc O<sub>2</sub> ne peut pas se dégager dans l'atmosphère et l'oxydation de l'eau n'a plus lieu. On est dans le domaine d'existence de H<sub>2</sub>O qui est le réducteur du couple.

Entre les deux droites, l'eau ne peut être ni réduite ni oxydée: ce domaine est donc **le domaine de stabilité thermodynamique** de l'eau.

La largeur de ce domaine est indépendante du pH (car les deux droites sont parallèles) mais dépend de la pression de travail choisie.

Expérimentalement, on constate que le domaine d'utilisation pratique de l'eau est plus large car la réaction de réduction de l'eau et celle de son oxydation sont très lentes.

### III Diagramme E-pH du zinc :

#### 1- Données :

Les différentes espèces prises en compte, dans un diagramme simplifié, sont:



Grandeurs thermodynamiques, à 298 K:

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

$$\text{Zn(OH)2(S)} \text{ p}K_s = 17;$$

$$\text{pour le bilan } \text{Zn}^{2+} + 4 \text{ OH}^- = [\text{Zn(OH)4}]^{2-} \text{ log } \beta = 15,5$$

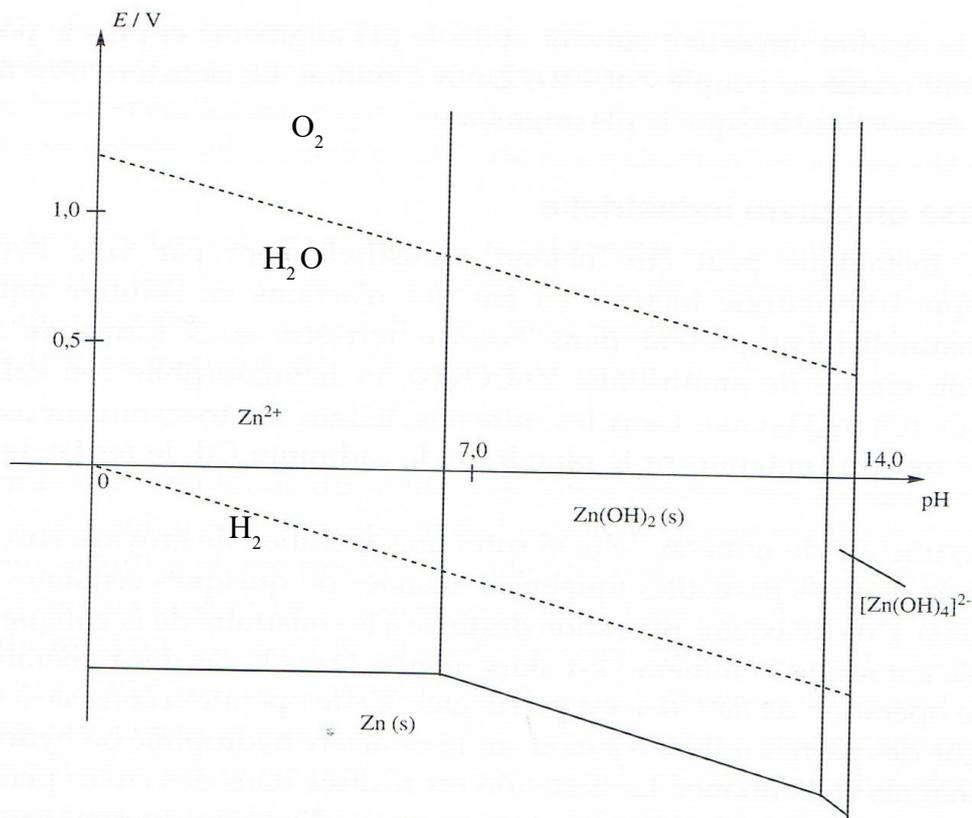
La concentration totale en élément zinc sous forme d'espèces libres en solution est  $c_0 = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  soit  $[\text{Zn}^{2+}] + [[\text{Zn(OH)4}]^{2-}] = c_0$ .

#### 2- Etude préliminaire :

- Détermination des no classement des espèces :
- Détermination des équations de frontières verticales .
- Ebauche du diagramme .

### 3- Etude et tracé du diagramme :

→ Frontières " horizontales " .



### 4- Interprétation du diagramme :

On a superposé au diagramme du zinc le diagramme de l'eau .

Quel que soit le pH, le domaine d'existence du zinc métal et le

domaine de stabilité de l'eau sont disjoints: le zinc métal ne peut donc exister de manière stable au contact d'une solution aqueuse. Le zinc métal est oxydé en  $Zn(+II)$  avec dégagement de  $H_2$ .

Les solutions d'acides à anion non oxydant (comme  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  dilué et froid, l'acide acétique), oxydent le métal en ions zinc (II) selon le bilan :

Les solutions concentrées de bases oxydent également le métal en ions zincate (II) selon le bilan :

## IV Diagramme E-pH du fer :

### 1- Données :

Les différentes espèces prises en compte, dans un diagramme simplifié, sont:

$Fe(s)$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe(OH)_{2(s)}$ ,  $Fe(OH)_{3(s)}$

Grandeurs thermodynamiques, à 298 K:

$E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 V$ ;  $E^\circ(Fe^{2+}/Fe(s)) = -0,44 V$ ;

$Fe(OH)_{3(s)} pKs1 = 38$ ;  $Fe(OH)_{2(s)} pKs2 = 15$ ;

La concentration totale en élément fer sous forme d'espèces libres en solution est  $c_0 = 0,01 mol.l^{-1}$ .

## 2- Etude préliminaire :

→ Détermination des no classement des espèces :

	Fe(s)	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe(OH) <sub>2(s)</sub>	Fe(OH) <sub>3(s)</sub>
no	0	II	III	II	III

→ Détermination des équations de frontières verticales .

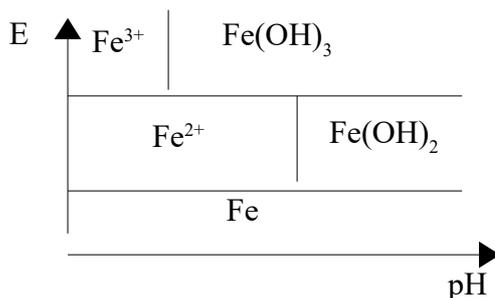
- pH de début de précipitation de Fe(OH)<sub>2(s)</sub> :

$$[Fe^{2+}] = c_0 \quad K_{s2} = [Fe^{2+}] [OH^-]^2 \quad \text{d'où} \quad [OH^-] = \sqrt{\frac{K_{s2}}{c_0}} \quad \underline{\text{pH} = 7,5}$$

- pH de début de précipitation de Fe(OH)<sub>3(s)</sub> :

$$[Fe^{3+}] = c_0 \quad K_{s1} = [Fe^{3+}] [OH^-]^3 \quad \text{d'où} \quad [OH^-] = \left(\frac{K_{s1}}{c_0}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \underline{\text{pH} = 2}$$

→ Ébauche du diagramme .



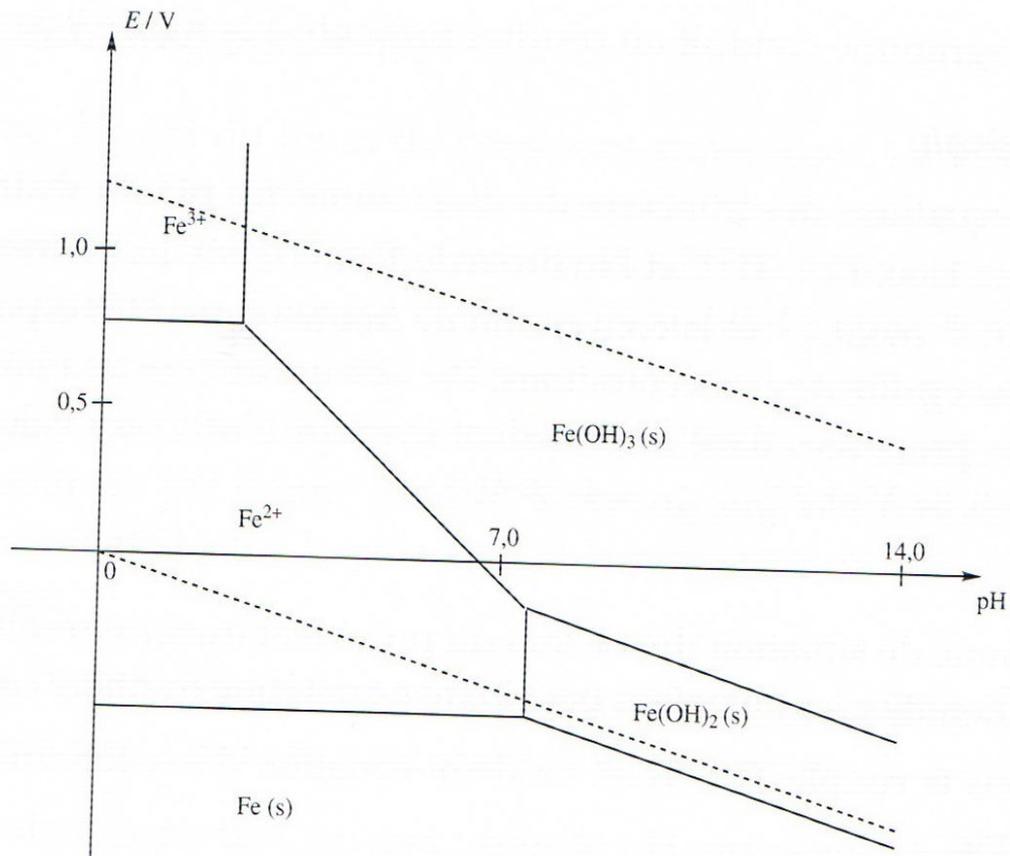
## 3- Etude et tracé du diagramme :

→ Couple Fe(III)/ Fe(II) :

- pH < 2 :  
 $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad (1)$   
 $E_1 = E^\circ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06 \log ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}])$   
 sur la frontière  $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$  d'où  $\underline{E_1 = 0,77 V}$
- 2 < pH < 7,5 :  
 $Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- = Fe^{2+} + 3H_2O \quad (1')$   
 $E_1' = E^\circ (Fe(OH)_3 / Fe^{2+}) + 0,06 \log ([H^+]^3 / [Fe^{2+}])$   
 Sur la frontière :  $[Fe^{2+}] = c_0$  de plus il y a continuité en pH = 2 d'où  $\underline{E_1' = 1,13 - 0,18 \text{ pH}}$  en V
- pH > 7,5 :  
 $Fe(OH)_3 + H^+ + e^- = Fe(OH)_2 + H_2O$   
 $E_1'' = E^\circ (Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2) + 0,06 \log ([H^+])$   
 Il y a continuité en pH = 7,5 d'où  $\underline{E_1'' = 0,23 - 0,06 \text{ pH}}$  en V

→ Couple Fe(II)/Fe(0) :

- pH < 7,5 :  
 $Fe^{2+} + 2e^- = Fe \quad (2)$   
 $E_2 = E^\circ (Fe^{2+}/Fe) + 0,03 \log ([Fe^{2+}])$   
 Sur la frontière ,  $[Fe^{2+}] = c_0$   $\underline{E_2 = -0,50 V}$
- pH > 7,5 :  
 $Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Fe + 2H_2O \quad (2')$   
 $E_2' = E^\circ (Fe(OH)_2 / Fe) + 0,03 \log ([H^+]^2)$   
 Continuité en pH = 7,5 d'où  $\underline{E_2' = -0,05 - 0,06 \text{ pH}}$



#### 4- Interprétation du diagramme :

On peut superposer les diagrammes du fer et de l'eau.

On peut conclure que:

→ dans l'eau désoxygénée,  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  ne sont pas oxydés (absence d'oxygène) mais  $Fe(s)$  l'est par  $H_2O$ , l'oxydation du fer par l'eau est d'autant plus favorisée thermodynamiquement que le pH est faible.

Equation bilan :

→ dans l'eau aérée, l'oxygène oxyde  $Fe^{2+}$  (et  $Fe(s)$ ). Par exemple, une solution de  $Fe^{2+}$  s'oxyde progressivement en  $Fe^{3+}$  au contact de l'air, un précipité verdâtre de  $Fe(OH)_2(s)$  devient de couleur rouille par oxydation en  $Fe(OH)_3(s)$ .

Les solutions de fer II se conservent donc mal, il ne faut pas les préparer trop à l'avance.

En milieu acide, la réaction d'oxydation du fer II est plus lente, de plus elle est moins favorisée thermodynamiquement, pour améliorer leur conservation, les solutions de fer sont en général acidifiées.