



Exercices d'oxydoréduction

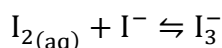
Potentiels standards, loi de NERNST, diagrammes E -pH

EXERCICE 1

On donne les potentiels standards des couples suivants, à pH = 0 :

$$E^0(\text{IO}_3^- / \text{I}_{2(\text{aq})}) = E_1^0 = 1,19 \text{ V} \text{ et } E^0(\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^-) = E_2^0 = 0,62 \text{ V}$$

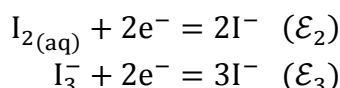
En réalité, l'iode est complexé sous forme I_3^- , selon une réaction d'équation :



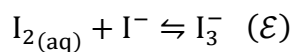
Sachant que $E_0(\text{I}_3^- / \text{I}^-) = E_3^0 = 0,54 \text{ V}$, calculer la constante d'équilibre de complexation.

Solution

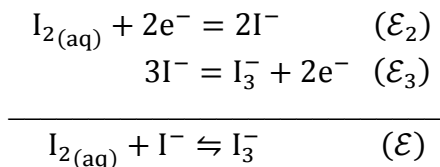
Les couples $\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^-$ et $\text{I}_3^- / \text{I}^-$ ont pour équations :



La réaction de complexation, d'équation :



apparaît alors comme une combinaison linéaire des deux premières :



C'est pourquoi l'enthalpie libre standard, $\Delta_r G^0$, de cette réaction, s'exprime aisément en fonction des enthalpies libres standard $\Delta_r G_2^0$ et $\Delta_r G_3^0$ de (\mathcal{E}_2) et (\mathcal{E}_3) :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r G_2^0 - \Delta_r G_3^0 \text{ où } \begin{cases} \Delta_r G_2^0 = -2\mathcal{F}E_2^0 \\ \Delta_r G_3^0 = -2\mathcal{F}E_3^0 \end{cases}$$

Du reste, la constante K^0 de formation du complexe I_3^- vérifie :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$$

d'où

$$-RT \ln K^0 = -2\mathcal{F}E_2^0 + 2\mathcal{F}E_3^0$$

d'où

$$\ln K^0 = \frac{2\mathcal{F}}{RT} (E_2^0 - E_3^0)$$

soit

$$\log K^0 = \frac{2\mathcal{F}}{RT \ln 10} (E_2^0 - E_3^0) \approx \frac{2}{0,06} (E_2^0 - E_3^0)$$

Par conséquent :

$$K^0 = 10^{\frac{1}{0,03}(E_2^0 - E_3^0)} = 10^{\frac{0,62 - 0,54}{0,03}}$$

soit enfin :

$$\boxed{K^0 = 464}$$

EXERCICE 2

On donne, ci-après, le diagramme potentiel-pH du chrome à 25 °C, la concentration des espèces dissoutes étant de 1 mol. L⁻¹.

On prend ici :

$$\frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} = 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}$$

On rappelle que, pour les couples d'oxydo-réduction de l'eau, le potentiel (exprimé en volts) varie en fonction du pH selon les lois :

$$O_{2(\text{gaz})}/H_2O \quad E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

$$H_{(\text{aq})}^+/H_{2(\text{gaz})} \quad E = -0,06 \text{ pH}$$

1. Parmi les six espèces figurant sur le diagramme ci-dessous, quelles sont celles qui sont thermodynamiquement stables dans l'eau, à tout pH ? Quelles sont celles qui sont thermodynamiquement instables, à tout pH ?
2. On constate, expérimentalement, que le chrome métallique n'est apparemment pas attaqué par l'eau dans un vaste domaine de pH (entre pH = 3 et pH = 14). Quel nom porte ce phénomène ? Quelle en est la cause probable ?
3. Calculer la pente du segment séparant les domaines de Cr₂O₃ et CrO₄²⁻.

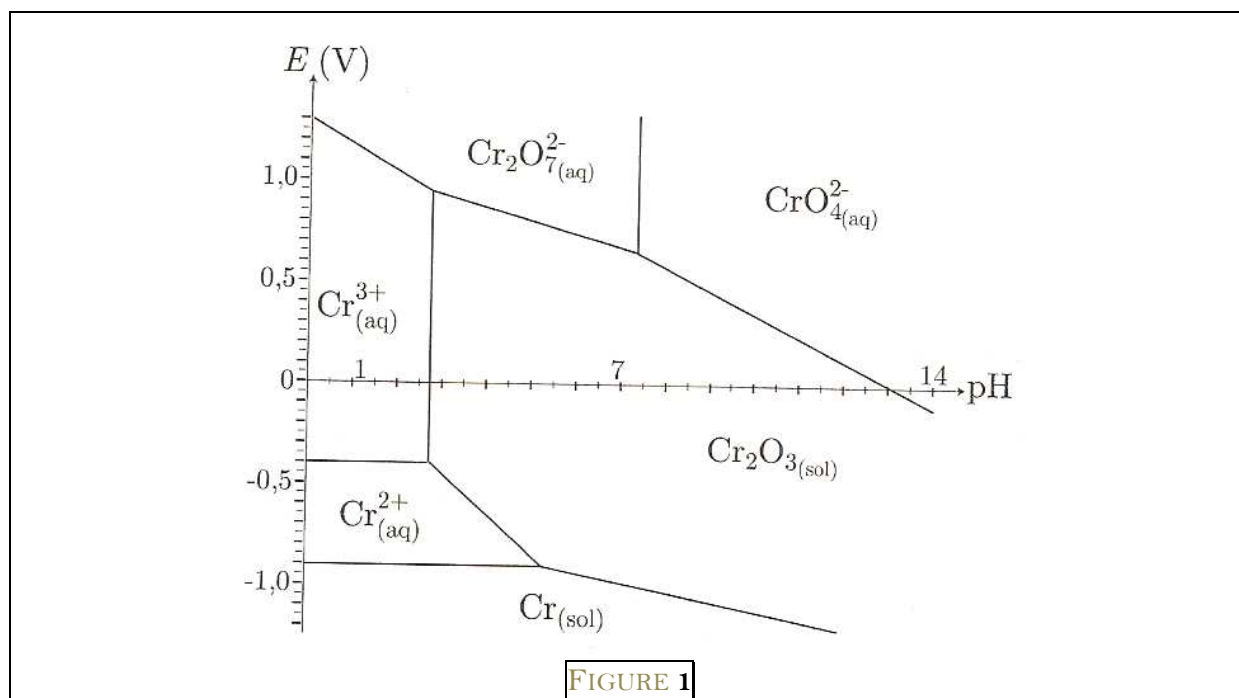


FIGURE 1

Solution

1. Afin de déterminer la stabilité, dans l'eau, des diverses espèces contenant du chrome, il convient de représenter le domaine de stabilité de l'eau, lequel est compris entre les courbes d'équations :

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06\text{pH} \text{ et } E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,06\text{pH}$$

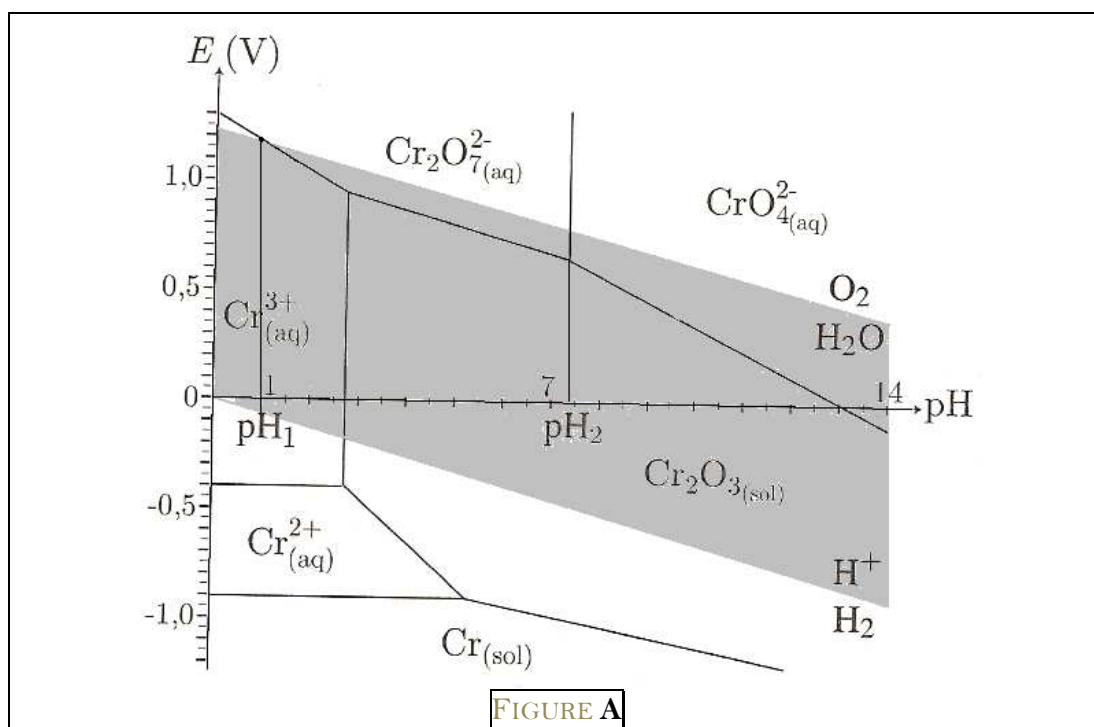
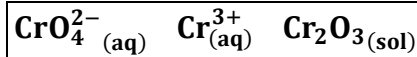


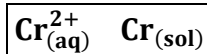
FIGURE A

Ce faisant :

- les espèces stables à tout pH sont celles dont une partie du domaine de prédominance est inclus dans le domaine de stabilité de l'eau (en gris sur le diagramme), pour tout pH délimitant leur domaine de prédominance ; il s'agit de :



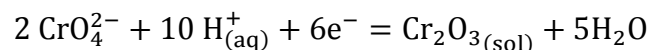
- les espèces instables, à tout pH, sont celles dont le domaine de prédominance est disjoint du domaine de stabilité de l'eau, à tout pH, c'est-à-dire :



- une espèce stable dans l'eau, dans un domaine de pH limité, présente une partie de son domaine de prédominance en dehors du domaine de stabilité d'eau :

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ est instable dans l'eau pour $\text{pH} < \text{pH}_1$ (cf diagramme ci-dessus) mais y demeure stable lorsque $\text{pH}_1 < \text{pH} < \text{pH}_2$

- D'après le diagramme précédent, le chrome métallique ne devrait pas être stable dans l'eau. Son inertie apparente provient néanmoins de la passivation, phénomène par lequel Cr est oxydé en Cr_2O_3 , lequel oxyde se dépose à la surface du métal en une couche solide imperméable à l'eau. Le métal, ainsi isolé de son agent oxydant (H^+), est protégé de la corrosion.
- Le couple $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ est lié par la demi-équation :



dont la loi de NERNST donne le potentiel E en fonction du potentiel standard E^0 de ce couple :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{6} \log([\text{CrO}_4^{2-}]^2 \times [\text{H}^+]^{10})$$

d'où

$$E = E^0 + 0,02 \log C_0 - 0,1 \times \text{pH}$$

et donc

$$\boxed{E = E^0 - 0,1 \times \text{pH}}$$

car, sur la frontière séparant les espèces CrO_4^{2-} et Cr_2O_3 , seul CrO_4^{2-} est dissous et est donc présent en solution à la concentration $C_0 = 1 \text{ mol. L}^{-1}$.

Du reste, l'expression $E(\text{pH})$ montre que le segment de droite figurant cette frontière a pour pente :

$$\frac{dE}{d\text{pH}} = -0,1 \text{ V}$$

EXERCICE 3

On donne, à 298 K, les enthalpies libres molaires standards de formation suivantes :

$$\Delta_f G^0(\text{Fe}^{2+}) = -78,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta_f G^0(\text{Fe}^{3+}) = 4,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On donne :

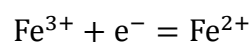
- $\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le FARADAY ;
- $\frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} \approx 0,059 \text{ V}$;
- les produits de solubilité

$$K_{s1} = 2,6 \cdot 10^{-39} \text{ pour } \text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ et } K_{s2} = 4,8 \cdot 10^{-17} \text{ pour } \text{Fe}(\text{OH})_2$$

- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour la constante molaire des gaz parfaits.
1. Trouver les valeurs des potentiels standards des couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.
 2. Etablir le diagramme potentiel-pH du fer, pour une concentration totale de fer dissous égale à $C_t = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Solution

1. L'enthalpie libre standard associé la demi-équation :



vaut :

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_f G^0(\text{Fe}^{2+}) - \Delta_f G^0(\text{Fe}^{3+}) = -74,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

auquel cas le potentiel standard E_1^0 du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ vérifie :

$$\Delta_r G_1^0 = -\mathcal{F} E_1^0$$

d'où

$$E_1^0 = \frac{74300}{96500}$$

soit

$$E_1^0 = 0,770 \text{ V pour } \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$$

De même, la réaction d'équation : $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$ a pour enthalpie libre standard :

$$\Delta_r G_2^0 = \underbrace{\Delta_f G^0(\text{Fe})}_{=0} - \Delta_f G^0(\text{Fe}^{2+}) = 78,9 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

car $\text{Fe}_{(\text{sol})}$ est dans son état standard de référence, dont l'enthalpie libre et l'enthalpie standard de formation sont nulles. C'est pourquoi le potentiel standard E_2^0 du couple Fe^{2+}/Fe vérifie :

$$\Delta_r G_2^0 = -2\mathcal{F}E_2^0$$

d'où

$$E_2^0 = -\frac{78900}{2 \times 96500}$$

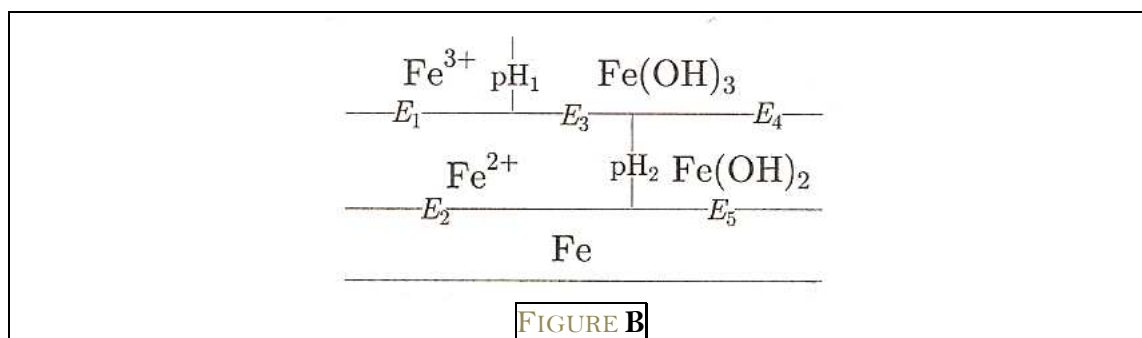
soit

$$E_2^0 = -0,409 \text{ V pour } \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$$

2. Le recensement des espèces mentionnées par l'énoncé, qui contiennent l'élément fer, fait apparaître celui-ci :

- au degré d'oxydation (III) dans Fe^{3+} et $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
- au degré d'oxydation (II) dans Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_2$;
- au degré d'oxydation (0) dans Fe .

Par conséquent, le diagramme potentiel-pH doit présenter la structure schématisée ci-dessous :



- La frontière qui sépare les domaines de stabilité de Fe^{3+} et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est donnée par la valeur pH_1 du pH à laquelle apparaît le précipité $\text{Fe}(\text{OH})_3$, auquel cas :

$$K_{s1} = [\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3 \text{ pour } \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{HO}^-$$

Or, la convention selon laquelle la concentration totale de fer dissous vaut $C_t = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$:

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = C_t$$

se simplifie dans le domaine de stabilité de Fe(III) :

$$[\text{Fe}^{3+}] \approx C_t$$

d'où

$$K_{s1} = C_t \times [\text{HO}^-]^3 = C_t \times \left(\frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \right)^3$$

d'où

$$\text{pH}_1 = 14 + \frac{1}{3} \times (\log K_{s1} - \log C_t)$$

d'où

$$\text{pH}_1 = 14 + \frac{1}{3} \times [\log(2,5 \cdot 10^{-39}) - \log(0,1)]$$

soit

$$\boxed{\text{pH}_1 = 1,47}$$

- Dans le domaine de stabilité de Fe(II), il existe une valeur pH_2 du pH à partir de laquelle apparaît le précipité $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



En outre, dans ce domaine, les ions Fe^{3+} sont quasi inexistantes, ce qui simplifie l'équation $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = C_t$:

$$[\text{Fe}^{2+}] \approx C_t$$

d'où

$$K_{s2} = C_t \times \left(\frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \right)^2$$

d'où

$$\log K_{s2} = \log C_t + 2 \times (\text{pH}_2 - 14)$$

d'où

$$\text{pH}_2 = 14 + \frac{1}{2} (\log K_{s2} - \log C_t)$$

d'où

$$\text{pH}_2 = 14 + \frac{1}{2} \times [\log(4,8 \cdot 10^{-17}) + 1]$$

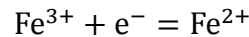
soit

$$\boxed{\text{pH}_2 = 6,34}$$

Enfin, le diagramme potentiel-pH du fer sera accessible dès que seront connues les expressions des frontières qui délimitent les domaines de stabilité de Fe(III), de Fe(II) et de Fe(0).

- **Frontière E_1**

Pour $\text{pH} < \text{pH}_1$, le couple Fe(III)/Fe(II) est représenté par la demi-équation :



dont le potentiel est donné par la loi de NERNST :

$$E_1 = E_1^0 + 0,059 \times \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \text{ où } E_1^0 = 0,770 \text{ V}$$

Or, sur une frontière, les concentrations des espèces dissoutes sont égales :

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = \frac{C_t}{2}$$

d'où

$$\boxed{E_1 = E_1^0 = 0,770 \text{ V}}$$

– Frontière E_3

Le couple Fe(III)/Fe(II) est encore caractérisé par le potentiel :

$$E_3 = E_1^0 + 0,059 \times \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

sur une frontière qui correspond à une solution contenant seulement des ions Fe^{2+} (le fer III est présent sous forme d'hydroxyde insoluble), d'où l'on déduit que :

$$[\text{Fe}^{2+}] + \underbrace{[\text{Fe}^{3+}]}_{=0} = C_t$$

d'où

$$[\text{Fe}^{2+}] \approx C_t = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$$

En outre, l'existence de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{sol})$ impose :

$$K_{s1} = [\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3$$

d'où

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{s1}}{[\text{HO}^-]^3} = K_{s1} \times \left(\frac{[\text{H}^+]}{10^{-14}} \right)^3$$

Par suite :

$$E_3 = E_1^0 + 0,059 \times \log \left[\frac{K_{s1}}{C_t} \times \left(\frac{[\text{H}^+]}{10^{-14}} \right)^3 \right]$$

$$= E_1^0 + 0,059 \times (\log K_{s1} - \log C_t) + 3 \times 0,059 \times (14 - \text{pH})$$

$$= 0,770 + 0,059 \times [\log(2,6 \cdot 10^{-39}) + 1 + 3 \times 14] - 3 \times 0,059 \times \text{pH}$$

D'où

$$\boxed{E_3 = 1,030 - 0,177 \times \text{pH}}$$

Remarque : la comparaison de $E_1 = 0,770 \text{ V}$ avec :

$$E_3(\text{pH}_1) = 1,030 - 0,177 \times 1,47 = 0,770 \text{ V}$$

suffit à confirmer la continuité de la frontière Fe(III)/Fe(II) en $\text{pH} = \text{pH}_1$.

– **Frontière E_4**

Pour $\text{pH} \geq \text{pH}_2 = 6,34$, Fe(III) et Fe(II) se présentent sous formes d'hydroxydes insolubles $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{sol})$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sol})$. C'est pourquoi $[\text{Fe}^{3+}]$ est donné par la relation vue précédemment :

$$[\text{Fe}^{3+}] = K_{s1} \times \left(\frac{[\text{H}^+]}{10^{-14}} \right)^3$$

tandis que :

$$K_{s2} = [\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2$$

d'où

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{s2}}{[\text{HO}^-]^2} = K_{s2} \times \left(\frac{[\text{H}^+]}{10^{-14}} \right)^2$$

Ainsi, la loi de NERNST, appliquée au couple Fe(III)/Fe(II), devient-elle :

$$E_4 = E_1^0 + 0,059 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = E_1^0 + 0,059 \log \left(\frac{K_{s1}}{K_{s2}} \times \frac{[\text{H}^+]}{10^{-14}} \right)$$

$$= E_1^0 + 0,059 \times (14 + \log K_{s1} - \log K_{s2}) - 0,059 \times \text{pH}$$

$$= 0,77 + 0,059 \times [14 + \log(2,6 \cdot 10^{-39}) - \log(4,8 \cdot 10^{-17})] - 0,059 \times \text{pH}$$

ce qui conduit finalement à :

$$\boxed{E_4 = 0,282 - 0,059 \times \text{pH}}$$

Remarque : on s'assure de la continuité de la frontière Fe(III)/Fe(II) en $\text{pH} = \text{pH}_2$ en comparant :

$$E_3(\text{pH}_2) = 1,030 - 0,177 \times 6,34 = -0,092 \text{ V}$$

et

$$E_4(\text{pH}_2) = 0,282 - 0,059 \times 6,34 = -0,092 \text{ V}$$

– **Frontière E_2**

Le couple Fe^{2+}/Fe , de demi-équation $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$, présente le potentiel :

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]$$

Or, dans le domaine de stabilité de Fe^{2+} , l'identité $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = C_t$ devient :

$$\underbrace{[\text{Fe}^{3+}]}_{\approx 0} + [\text{Fe}^{2+}] = C_t$$

soit

$$[\text{Fe}^{2+}] \approx C_t = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$$

Par conséquent :

$$E_2 = -0,409 + \frac{0,059}{2} \log(0,1)$$

d'où

$$\boxed{E_2 = -0,438 \text{ V}}$$

– Frontière E_5

Le potentiel du couple $\text{Fe(II)}/\text{Fe(0)}$ est à nouveau donné par la loi de NERNST :

$$E_5 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]$$

où, lorsque $\text{pH} > \text{pH}_2$, la concentration $[\text{Fe}^{2+}]$ est exprimée par la relation vue précédemment :

$$[\text{Fe}^{2+}] = K_{s2} \times \left(\frac{[\text{H}^+]}{10^{-14}} \right)^2$$

soit

$$E_5 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(K_{s2} \times \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-28}} \right)$$

d'où

$$E_5 = -0,409 + \frac{0,059}{2} \times (28 + \log K_{s2}) - 0,059 \times \text{pH}$$

d'où il découle que :

$$\boxed{-0,064 - 0,059 \times \text{pH}}$$

Remarque : la détermination de :

$$E_5(\text{pH}_2) = -0,064 - 0,059 \times 6,34 = -0,438 \text{ V} = E_2$$

confirme la continuité de la frontière $\text{Fe(III)}/\text{Fe(0)}$ en $\text{pH} = \text{pH}_2$.

