

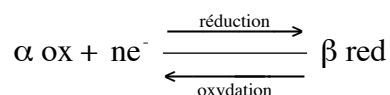
Les diagrammes potentiel-pH

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce, mesuré par le potentiel d'oxydo-réduction, est fonction de son environnement : ainsi, une réaction chimique autre qu'une réaction d'oxydo-réduction peut-elle modifier les activités des espèces redox et donc leur pouvoir redox. Nous étudierons dans ce chapitre l'influence des réactions de complexation, de précipitation et surtout celle du pH (au travers des diagrammes potentiel-pH) sur les pouvoirs oxydants ou réducteurs d'espèces en solution aqueuse.

1. RAPPELS

1.1. Réactions d'oxydo-réduction en solution aqueuse

Toute réaction d'oxydoréduction peut se décomposer en deux **demi-équations électroniques** du type :



ox et red sont deux espèces (respectivement oxydante et réductrice) appartenant à un même couple redox.

Les e^- n'existant pas à l'état libre en solution aqueuse, l'échange électronique permettant de réduire l'oxydant d'un couple en son réducteur associé (ou d'oxyder le réducteur en son oxydant) peut se faire soit par l'intermédiaire d'un circuit électrique (comme dans les piles ou les électrolyseurs), soit par celui d'espèces appartenant à un autre couple redox au cours d'une réaction d'oxydoréduction dont l'équation-bilan ne devra pas faire apparaître d' e^- et sera du type : $\text{ox}_1 + \text{red}_2 = \text{red}_1 + \text{ox}_2$.

L'oxydation d'une espèce se traduit par l'augmentation de son **nombre d'oxydation**. La réduction d'une espèce se traduit quant à elle par la diminution de ce nombre d'oxydation.

Exemples : couples; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

1.2. Potentiel d'oxydo-réduction – Formule de Nernst

Le potentiel d'électrode associé à la demi-équation d'oxydo-réduction : $\alpha \text{ ox} + n e^- = \beta \text{ red}$ obéit à la loi de Nernst :

$$E_{(\text{Ox}/\text{Red})} = E^\circ_{(\text{Ox}/\text{Red})} + \frac{2,3RT}{nF} \log\left(\frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta}\right) = E^\circ_{(\text{Ox}/\text{Red})} + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta}\right) \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

Ce potentiel d'électrode correspond à la d.d.p. liée à l'interface métal/solution : $E_{(\text{Ox}/\text{Red})} = V_{\text{métal}} - V_{\text{solution}}$, où le métal est le métal de l'électrode plongeant dans la solution, c'est-à-dire soit M du couple M^{n+}/M , soit le platine si les deux espèces redox sont en solution.

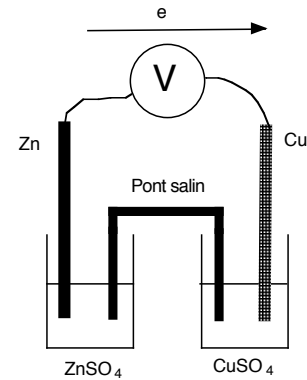
La d.d.p. mesurée aux bornes d'une pile correspond donc (en négligeant la d.d.p. introduite par le pont salin ou la paroi poreuse) à la différence des potentiels d'électrode associés aux deux couples redox dont on s'est servi pour faire la pile.

Exemple de la pile Daniell : $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4||\text{CuSO}_4|\text{Cu}$

$$e = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = (V_{\text{Cu}} - V_{\text{sol}}) - (V_{\text{Zn}} - V_{\text{sol}}).$$

On peut remarquer que dans cet exemple, le voltmètre ayant une forte impédance interne, la pile ne débite pas.

Si de plus, les constituants sont pris dans leur état standard (solution 1 mol.L⁻¹ de ZnSO₄ et de CuSO₄), cette différence de potentiel correspond à la différence des potentiels normaux d'oxydoréduction de deux couples : $E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}$.



1.3. Choix d'une électrode de référence

Comme tout potentiel, le potentiel d'électrode ne se mesure que par sa différence d'avec un autre potentiel. La référence des potentiels normaux a été conventionnellement choisie comme étant celle du couple H⁺/H₂ mis en œuvre dans l'électrode à hydrogène. On a donc : $E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0$

L'électrode normale à hydrogène (E.N.H.) dans laquelle H⁺ et H₂ sont pris dans leur état standard (à savoir [H⁺] = 1 mol.L⁻¹ et p_{H2} = 1bar) a donc un potentiel d'électrode nul.

1.4. Relation entre potentiels normaux et enthalpie libre standard

Pour tout couple redox de demi-équation $\alpha \text{ox} + n e^- = \beta \text{red}$, on associe une enthalpie libre standard conventionnelle : $\Delta_r G^\circ_{(\text{Ox}/\text{Red})} = -n F E^\circ_{(\text{Ox}/\text{Red})}$.

Cette relation permet de déterminer rapidement la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction.

Exemple : $E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34\text{V}$ et $E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0,76\text{V}$. Déterminer la constante d'équilibre de la réaction : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

1.5. Domaines de prédominance, d'existence. Stabilité des espèces chimiques

1.5.1. Cas où les deux espèces Ox et Red sont en solution

Ex : Fe³⁺ / Fe²⁺

La **demi-équation électronique** s'écrit : $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$

Le **potentiel d'électrode** (ou potentiel d'oxydoréduction) a pour expression (donnée par la **formule de Nernst**) : $E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$, où $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ est le potentiel normal ou **potentiel standard** qui dépend de T.

On constate donc sur cet exemple particulier (pour les autres, il faudra faire attention à la stœchiométrie des réactions) que lorsque $E > E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$, alors $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$ et inversement, lorsque $E < E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$, alors $[\text{Fe}^{3+}] < [\text{Fe}^{2+}]$.

$E_f = E^\circ$ représente donc une **frontière délimitant les domaines de prédominance** de l'oxydant et du réducteur. Pour $E > E_f$, c'est l'oxydant Fe^{3+} qui prédomine, et pour $E < E_f$, c'est l'oxydant Fe^{2+} qui prédomine.

1.5.2. Cas où l'une des deux espèces est solide

Ex : Fe^{2+} / Fe

La demi-équation électronique s'écrit : $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$

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

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

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 C_0 cette quantité (en mol.L⁻¹).

Si on suppose que les seules espèces possibles contenant l'élément fer dans le mélange sont Fe et Fe^{2+} , on voit donc que si $[Fe^{2+}] = C_0$, cela signifie que Fe n'est pas présent. On a alors $E = E^\circ(Fe^{2+}/Fe) + 0,03 \log C_0$.

Par contre, si Fe est présent, alors $[Fe^{2+}] < C_0$ ce qui implique que $E < E^\circ(Fe^{2+}/Fe) + 0,03 \log C_0$.

$E_f = E^\circ(Fe^{2+}/Fe) + 0,03 \log C_0$ représente donc une **frontière délimitant le domaine d'existence** de Fe. Le réducteur Fe existe pour $E < E_f$.

1.5.3. Cas où l'une des deux espèces est gazeuse

Ex : Cl_2 / Cl^-

La demi-équation électronique s'écrit : $Cl_2 + 2e^- = 2 Cl^-$

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

$$E = E^\circ(Cl_2/Cl^-) + 0,03 \log \frac{pCl_2/P^\circ}{[Cl^-]^2}$$

Dans ce cas, on définit la frontière en précisant la pression pCl_2 et la concentration C_0 des ions Cl^- en solution.

Ainsi, pour $pCl_2 = 1 \text{ bar}$ et $[Cl^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $E_f = E^\circ(Cl_2/Cl^-) + 0,06$.

Par extension de ce qui a été vu dans les cas précédent, on dira que pour $E > E_f$ c'est l'oxydant (Cl_2) qui prédomine et pour $E < E_f$, le réducteur.

1.5.4. Application au cas du fer (sans tenir compte du pH)

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

$$E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = E^\circ_2 = -0,44 \text{ V} \quad \text{d'où} \quad E_{f2} = -0,47 \text{ V si } C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}.$$

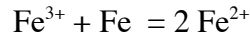
On représente sur un diagramme dont l'ordonnée est le potentiel, les domaines d'existence et/ou de prédominance des différentes espèces, en examinant tout d'abord chaque couple.

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, Fe^{3+} et Fe réagiront totalement (ils n'ont pas de zone d'existence et de prédominance commune) pour donner Fe^{2+} au cours d'une réaction dite réaction d'**amphotérisation** :



1.5.5. Application au cas du cuivre (sans tenir compte du pH)

$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = E^\circ_1 = 0,52 \text{ V}$ d'où $E_{f1} = 0,46 \text{ V}$ si $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = E^\circ_2 = 0,16 \text{ V}$ d'où $E_{f2} = 0,16 \text{ V}$.

Cu^+ a deux domaines de prédominance disjoints et n'est donc pas stable en solution. Il se produit la réaction dite de **dismutation** : $2 \text{Cu}^+ = \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$

Le diagramme définitif ne devra donc prendre en compte que les espèces Cu et Cu^{2+} , réducteur et oxydant du couple Cu^{2+}/Cu dont on cherche à déterminer la frontière de prédominance.

Le problème qui se pose ici est classique : connaissant $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu})$ et $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$, il s'agit de déterminer $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$.

Le potentiel normal d'oxydo-réduction d'un couple redox dont la demi-équation électronique est :

$\text{ox} + n\text{e}^- = \text{red}$ est donné par la relation : $E^\circ(\text{T}) = \frac{-\Delta_r G^\circ(\text{T})}{n\mathcal{F}}$ où \mathcal{F} est le Faraday ($\mathcal{F} = e\mathcal{N}$).

On a : (1) $\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$ (2) $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$ et (3) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$

On constate que (3) = (2) + (1), d'où $\Delta_r G^\circ_3(\text{T}) = \Delta_r G^\circ_2(\text{T}) + \Delta_r G^\circ_1(\text{T})$ d'où

$E^\circ_3(\text{T}) = \frac{1}{2} (E^\circ_1(\text{T}) + E^\circ_2(\text{T})) = 0,34 \text{ V}$, ce qui nous donne $E_f = 0,31 \text{ V}$.

1.6. Potentiels normaux et réaction de complexation

1.7. Potentiels normaux et réaction de précipitation

1.8. Potentiels normaux et constante d'acidité

1.9. Diagrammes potentiel-pH

1.9.1. Définition

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.

1.9.2. Convention pour l'élaboration du diagramme E-pH d'un élément.

◆ *Si les deux espèces sont en solution* : la frontière séparant les domaines de prédominance des deux espèces est telle que les concentrations atomiques de l'élément considéré sont égales.

Ex : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$: à la frontière, on écrira : $2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = C_0/2$ (si C_0 est la concentration totale de l'élément étudié).

◆ *Si une des deux espèces est solide* : la frontière délimitera le domaine d'existence du solide. Lorsque [espèce dissoute] < C_0 alors le solide existera.

◆ *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 $P_{\text{gaz}} > 1$ bar de celui pour lequel $P_{\text{gaz}} < 1$ 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.

2. PROPRIETES REDOX DE L'EAU