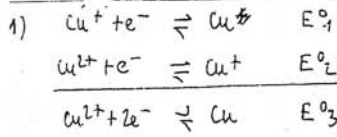


TD N°18 : THERMODYNAMIQUE REDOX
DIAGRAMMES E - pH

REDOX 4. Détermination d'un potentiel redox

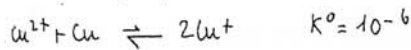


$$\Delta G^{\circ}_3 = \Delta G^{\circ}_1 + \Delta G^{\circ}_2 = -F E^{\circ}_1 - F E^{\circ}_2 = -F(E^{\circ}_1 + E^{\circ}_2) = -2F E^{\circ}_3$$

d'où on obtient:

$$E^{\circ}_3 = \frac{E^{\circ}_1 + E^{\circ}_2}{2} = 0,34 \text{ V}$$

2) la réaction qui peut avoir lieu est:



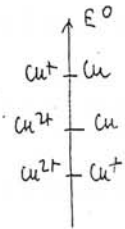
calculé à partir de $\log K^{\circ} = \frac{E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1}{0,06}$

$$\begin{aligned} 0,01 \\ 0,01 - x & \quad 2x \end{aligned}$$

d'où on a:

$$K^{\circ} = \frac{4x^2}{10^{-2}} = 10^{-6} \rightarrow x = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \rightarrow [\text{Cu}^+] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

réaction peu déplacée vers la droite (petit nombre d'après règle du 5)



REDOX 6. calcul d'une constante d'équilibre

il suffit d'écrire l'égalité des deux potentiels chimiques

$$1,359 + 0,03 \log \frac{P_{\text{O}_2}}{(\text{O}_2)^2} = 1,395 + 0,03 \log \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]^2}$$

d'où on obtient:

$$0,03 \log \frac{[\text{O}_2]}{P_{\text{O}_2}} = 0,03 \log K^{\circ} = 1,359 - 1,395 \rightarrow K^{\circ} = 0,0631$$

REDOX 7. Pile de concentration

$$1) E_1 = E^{\circ} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_1}{[\text{Fe}^{2+}]_1} = E^{\circ} - 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ (V)}$$

$$E_2 = E^{\circ} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_2}{[\text{Fe}^{2+}]_2} = E^{\circ} + 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ (V)}$$

on peut donc symboliser la pile par $\ominus \text{Pt}_1 / \text{solution 1} // \text{solution 2} / \text{Pt}_2 \oplus$

et sa force électromotrice est:

$$E = E_2 - E_1 = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ V}$$

2) oxydation à l'électrode (1) ou anode: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$

réduction à l'électrode (2) ou cathode: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

3) A l'équilibre, on a: $E_1 = E_2$ d'où:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_1^{eq}}{[\text{Fe}^{2+}]_1^{eq}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_2^{eq}}{[\text{Fe}^{2+}]_2^{eq}}$$

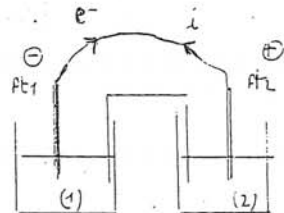
de plus la conservation de l'élément fer donne: $[\text{Fe}^{3+}]_1^{eq} + [\text{Fe}^{2+}]_1^{eq} = [\text{Fe}^{3+}]_2^{eq} + [\text{Fe}^{2+}]_2^{eq}$

on obtient finalement:

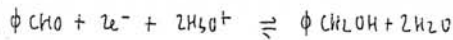
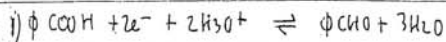
$$[\text{Fe}^{3+}]_1^{eq} = [\text{Fe}^{2+}]_1^{eq} = [\text{Fe}^{3+}]_2^{eq} = [\text{Fe}^{2+}]_2^{eq} = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4) peu importe que la pile débute, il est donc passé 0,05 mole d'électrons dans le conducteur

$$\rightarrow q = 0,05 F = 4825 \text{ C}$$



REDOX 8. Dosimétrie du benzaldehyde



$2\phi\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \phi\text{COOH} + \phi\text{CH}_2\text{OH}$ dosimétrie du benzaldehyde

2) a) $\text{pH} = 0$, on a $E^{\circ}_1 = -0,1\text{V}$ et $E^{\circ}_2 = 0,2\text{V}$ d'où :

$-K = \frac{[\phi\text{COOH}][\phi\text{CH}_2\text{OH}]}{[\phi\text{CHO}]^2} = 10^{\frac{E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1}{0,03}} = 10^{10}$ → réaction quasi-quantitative

A l'équilibre :

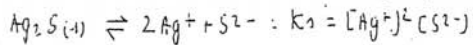
$[\phi\text{COOH}] = [\phi\text{CH}_2\text{OH}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\phi\text{CHO}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

et $E = \frac{1}{2} (E^{\circ}_1 + E^{\circ}_2) = 0,05\text{V}$

REDOX 9. Solubilité et oxydo-réduction

1) couple Ag^+/Ag : $E = 0,80 + 0,03 \log [\text{Ag}^+]$



→ $E = 0,80 - 0,03 \log [\text{S}^{2-}]$

$E = -0,67 - 0,03 \log [\text{S}^{2-}]$ méthode indirecte de la concentration des ions S^{2-}

2) dans l'exemple donné, on a :

$E = -0,67 - 0,03 \log (10^{-4})$

$E = -0,55\text{V}$

3) de la mesure du potentiel $E = -0,13\text{V}$, on en déduit : $[\text{S}^{2-}] = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

comme $\text{pH} = 6$, on calcule : $[\text{HS}^-] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

et $[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

et puisque :

$\text{Bi}_2\text{S}_3_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{Bi}^{3+} + 3\text{S}^{2-}$ on obtient : $\frac{[\text{Bi}^{3+}]}{2} = \frac{[\text{S}^{2-}]_{\text{totale}}}{3} = \frac{[\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]}{3}$

↳ $[\text{Bi}^{3+}] = 0,73 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

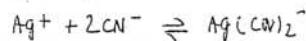
et $K_s = 0,5 \cdot 10^{-72}$

REDOX 11. Constante de dissociation d'un complexe

pour le pôle positif :

$E^{\oplus} = E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+] = 0,716\text{V}$

pour le pôle négatif :



0,004 0,04

E 0,032 0,004

avec $K_d = \frac{E \cdot (0,032)^2}{0,004}$ soit $E = [\text{Ag}^+] = 3,1 \cdot 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ → $E^{\ominus} = -0,43\text{V}$

d'où la force électromotrice de la pile :

$E = E^{\oplus} - E^{\ominus} = 1,15\text{V}$

REDOX 12. Solubilité de l'iodure

1) L'égalité des deux potentiels conduit à :

$10 = [\text{I}_2] = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

↳ cette faible valeur de la solubilité ne permet pas de préparer la solution demandée.

2) a) on écrit l'égalité des potentiels des couples I_2/I^- et I_3^-/I^- :

$$0,62 + 0,03 \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2} = 0,54 + 0,03 \log \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}$$

et on en déduit:

$$K = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} = 464$$

b) dans ce cas on a:

$$s = [I_2] + [I_3^-] \text{ avec } [I_2] = 10$$

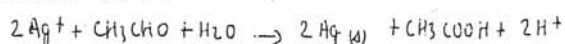
on pose: $[I_3^-] = x$ soit $[I^-] = 0,2 - x$

$$\text{d'où: } K = \frac{x}{10(0,2-x)^2} \rightarrow \text{on obtient: } x = 0,035 \rightarrow s = 0,064 \text{ mol L}^{-1}$$

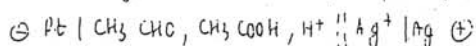
c) la solution $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de I_2 peut donc être préparée.

REDOX17. Calcul d'un potentiel standard

1) la pile met en jeu les deux demi-réactions: $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ et $CH_3CHO + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + 2H^+ + 2e^-$
d'où la réaction redox:



2) l'électrode d'argent constitue le pôle positif de pile que l'on peut écrire:



L'anode est constituée par une électrode redox de platine (électrode de 3^e espèce).

3) pour la réaction étudiée, l'enthalpie libre standard s'exprime par:

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G^\circ_i = -19,2 - 2 \Delta_f G^\circ(Ag^+)$$

et par ailleurs, pour le couple $Ag^+/Ag(s)$: $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ $\Delta_r G^\circ = -F E^\circ = -\Delta_f G^\circ(Ag^+) \rightarrow \Delta_f G^\circ(Ag^+) = 71,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
on en déduit donc:

$$\Delta_r G^\circ = -173,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

on calcule le f.e.m standard de la pile: $E^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{2F} = 0,90 \text{ V}$

on peut enfin écrire $E^\circ = E^\circ(Ag^+/Ag) - E^\circ(CH_3COOH/CH_3CHO) \rightarrow E^\circ(CH_3COOH/CH_3CHO) = -0,10 \text{ V}$

REDOX18. Grandeur standard d'une réaction redox

1) on écrit l'égalité des potentiels des couples Cu^+/Cu et Cu^{2+}/Cu : $0,52 + 0,06 \log [Cu^+] = 0,35 + \frac{0,06}{2} \log [Cu^{2+}]$
d'où on en déduit:

$$\frac{0,06}{2} \log K^\circ = 0,35 - 0,52 \rightarrow K^\circ = 10^{-5,7} = 2,2 \cdot 10^{-6}$$

2) on écrit encore l'égalité des potentiels des couples $Cu(NH_3)_2^+/Cu$ et Cu^+/Cu :

$$E_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Cu(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2} = E_2^\circ + \frac{RT}{F} \ln [Cu^+] \text{ avec } E_1^\circ = 0,52 \text{ V et } E_2^\circ = -0,11 \text{ V}$$

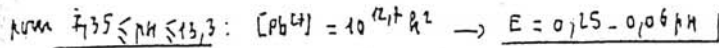
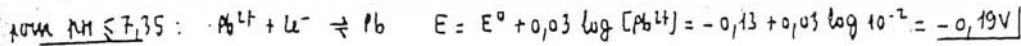
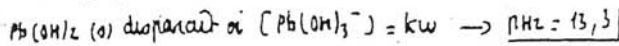
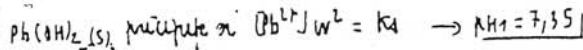
$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{RT}{F} \ln K^\circ \rightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = -F(E_1^\circ - E_2^\circ) \rightarrow \Delta_r G^\circ = -60,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

puis:

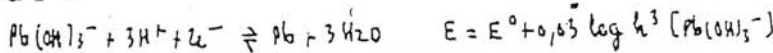
$$\Delta_r S^\circ = -\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = F \left(\frac{dE_1^\circ}{dT} - \frac{dE_2^\circ}{dT} \right) \rightarrow \Delta_r S^\circ = -96,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

on calcule enfin: $\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ$, soit à 25°C : $\Delta_r H^\circ = -89,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

POTEPH1. Diagramme E - pH du plomb



pour $pH > 13,3$: il n'y a plus d'ions $Pb^{2+} \rightarrow$ il faut envisager un nouveau couple redox $Pb(OH)_3^- / Pb$ dont il faut calculer E^0 :

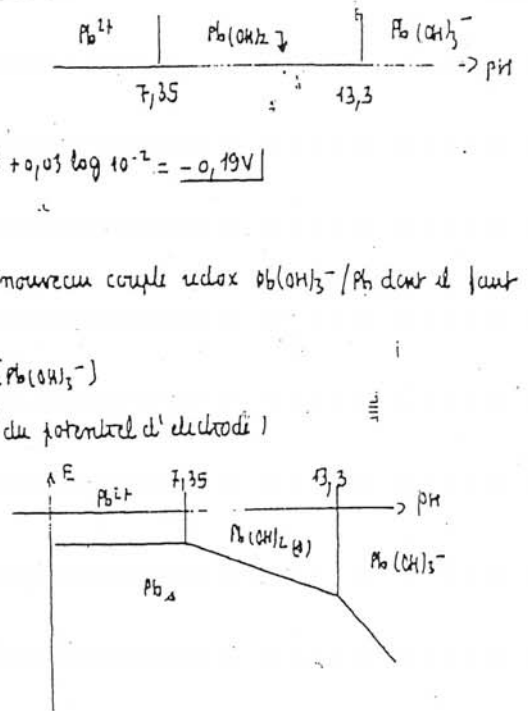


pour $pH = 13,3$ $[Pb(OH)_3^-] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $E = -0,55V$ (constante d'électrode)

d'où on calcule: $E^0 (Pb(OH)_3^- / Pb) = 0,71V$

$E = 0,65 - 0,09 pH$

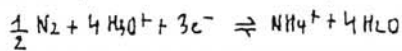
3) le pouvoir réducteur du plomb est d'aucun plus élevé que le E du couple $Pb(II)/Pb(0)$ est plus petit \rightarrow c'est donc en milieu alcalin que ce pouvoir réducteur sera le plus grand.



POTEPH2. Diagramme E - pH relatif à N(0)/N(-III)

1) on pose $pN_2 = 1 \text{ bar}$ et $c_0 = [NH_4^+] + [NH_3] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

en milieu acide, domaine de prédominance de $[NH_4^+] \approx 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

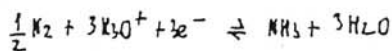


d'où $E = E_1^0 + \frac{0,06}{3} \log \frac{pN_2^{1/2} k^4}{[NH_4^+]} = E_1^0 - 0,08 pH + 0,02 \log \frac{pN_2^{1/2}}{[NH_4^+]}$

avec les conventions: $E = E_1^0 - 0,08 pH = 0,27 - 0,08 pH$

Rem. cette expression est parfaitement valable jusqu'à $pH = pKa - 1$ (au seuil des 10%) et on l'approxime jusqu'à $pH = pKa$.

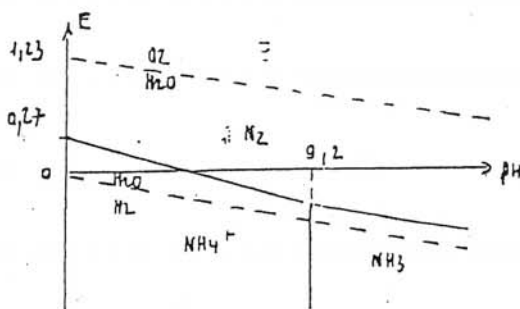
pour $pH > pKa$ on est dans le domaine de prédominance de NH_3 :



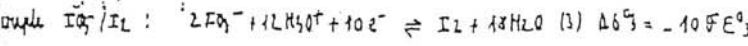
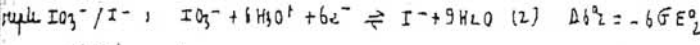
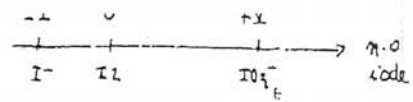
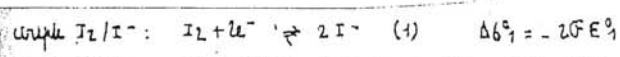
d'où $E = E_2^0 + \frac{0,06}{3} \log \frac{pN_2^{1/2} k^3}{[NH_3]} = E_2^0 - 0,06 pH + 0,02 \log \frac{pN_2^{1/2}}{[NH_3]}$

avec $[NH_3] \approx 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $E = E_2^0 - 0,06 pH$

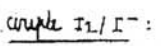
par continuité à $pH = pKa = 9,2$ on obtient $E_2^0 = 0,09V \rightarrow E = 0,09 - 0,06 pH$



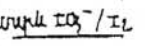
2) la courbe $N(0)/N(-II)$ se situe dans le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau pour tout pH $\rightarrow NH_4^+$ et NH_3 sont stables dans l'eau. Le caractère réducteur de $N(-III)$ augmente avec le pH. Le caractère réducteur est assez marqué (valeur faible de E) pour que, du seul point de vue thermodynamique, de nombreux oxydants, même faibles, oxydent NH_3 en N_2 .



remarque que $2 \times (2) = (3) + (1) \rightarrow 2\Delta G_2^0 = \Delta G_3^0 + \Delta G_1^0 \rightarrow E_3^0 = \frac{6E_2^0 - E_1^0}{5} = \underline{1,175V}$



$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$ avec $2[I_2] = [I^-] = \frac{c_0}{2}$ cf. cours $\rightarrow E_1 = \underline{0,710V}$



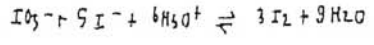
$E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{10} \log \frac{[IO_3^-]^2 p_{I_2}^{1/2}}{[I_2]}$ devient a la frontiere: $E_3 = 1,175 + 0,006 \log 10^{-3} - \frac{6}{5} (0,06 pH)$

$\rightarrow E_3 = \underline{1,16 - 0,071 pH}$

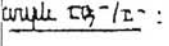
un premier diagramme montre que les 2 demi-reactions se couvrent pour: $0,71 = 1,16 - 0,071 pH$

\rightarrow l'ode n'est stable qu'en milieu acide:

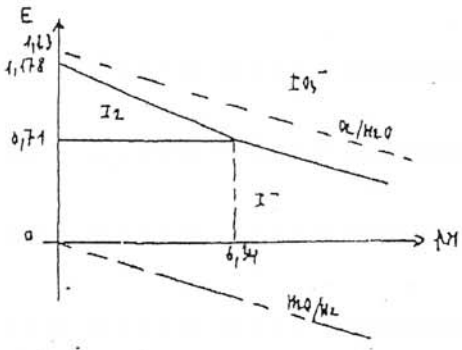
$pH = \underline{6,34}$



pour $pH > 6,34$: l'ode se transforme selon la reaction inverse et le seul couple present dans le milieu sera IO_3^-/I^-



$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[IO_3^-] a_{H^+}^6}{[I^-]}$ devient a la frontiere $E_2 = \underline{1,085 - 0,06 pH}$



5) les diverses espèces sont stables dans l'eau. l'eau d'ode est un oxydant bien plus facile que l'eau de chlore \rightarrow c'est donc un oxydant "moyen", très utile en pharmacie (désinfectant, antioxygène).

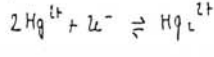
POTPH 5 - lecture du diagramme E - pH du mercure

domaines de prédominance: (A) = Hg^{2+} et (B) = Hg_2^{2+}

domaines de stabilité: (C): métal Hg (liquide pur) et (D) = Hg_0

sur frontiere 1:

$[Hg^{2+}] = \frac{c_{trav}}{L}$ et $[Hg_2^{2+}] = \frac{c_{trav}}{4}$ avec $E_1 = 0,85V$



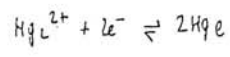
d'où:

$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Hg^{2+}]^2}{[Hg_2^{2+}]} = E_1^0 + 0,03 \log c_{trav}$

et $E_1^0 = E^0(Hg^{2+}/Hg_2^{2+}) = \underline{0,91V}$

sur frontiere 2:

$[Hg_2^{2+}] = c_{trav}$ et $E_2 = 0,79V$

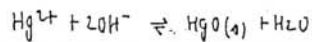


d'où:

$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log [Hg_2^{2+}] = E_2^0 + 0,03 \log c_{trav}$

et $E_2^0 = E^0(Hg_2^{2+}/Hg) = \underline{0,79V}$

3) L'équation-bilan de la réaction $A \rightarrow D$ est :



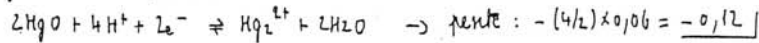
sur la frontière 3 :

$$[\text{Hg}^{2+}] = C_{\text{trav}} \text{ et } \text{pH} = 2$$

d'où :

$$K_s = [\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \underline{10^{-26}}$$

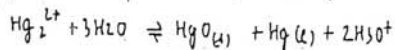
4) Le segment 4 correspond à :



Le segment 5 correspond à :



5) on équilibre l'équation redox : $B \rightleftharpoons C + D$



a) l'intersection des frontières 2 et 4 :

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = C_{\text{trav}} \text{ et } \text{pH} = 3$$

$$\hookrightarrow K = \frac{K^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} = \underline{10^{-4}}$$

6a) le métal mercure et l'eau ont en commun une partie de leur domaine de stabilité \rightarrow Hg n'est pas attaqué
sous action non oxydante.

b) aucune espèce ne peut oxyder l'eau par la même réaction.

toutes les espèces sont susceptibles d'être oxydées par le dioxygène de l'air.

