

14-L-Oxydo-réduction

Bibliographie :

- Classe prépa- PC-PC* - Frajman (Nathan livre rouge)
- j'intègre PC-PC* – B.Fosset (DUNOD)

Intro : Carte mentale

Post Bac : Pile Daniel

Bibliographie : 1000 et 1 question PCSI chapitre 5 Q5 et Q13

1) Prévision du sens d'une réaction d'oxydoréduction

Equilibre égalité des potentiels et expression de $K^\circ(T)$ (réaction quantitative ou non)

2) Critère d'évolution spontanée : Application : la pile Daniel

2nd principe $dG < 0$

Calcul de Q et comparaison avec $K^\circ(T)$ pour prévoir le sens d'évolution

On fait les calculs avec la pile volta

Transition : 1^{er} S : la pile Daniel

Péda : Réaction d'oxydoréduction et pile Daniel.

OU Post Bac : Diagramme E-pH

I – Généralités

- Relatif à un élément chimique à différents DO
- Permet de savoir si une espèce est stable dans des conditions données.
- Prédire le sens d'évolution spontané d'un système.
- Conventions de tracé

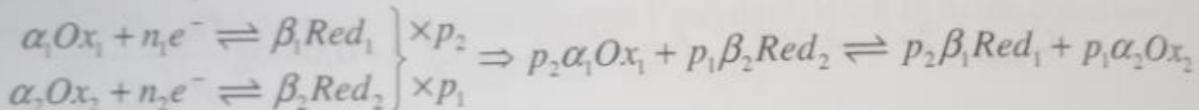
II - Diagramme E-pH du Fer.

1. Construction
 - Principe de construction
 - Méthode pour les frontières verticales
 - Méthode pour les frontières horizontales (n'en faire qu'une).
2. Utilisation du diagramme
 - Stabilité des ions Fer II en solution
 - Stabilité des ions fer III
 - Stabilité du fer (eau aérée / eau désaérée).

Péda : Dosage de Winckler

1) Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction

5. En considérant la réaction d'oxydo-réduction suivante (et ses deux demi-équations rédox associées) :



L'équilibre se produit pour l'égalité des potentiels rédox associés à chaque couple. Cette condition est équivalente à traduire l'égalité entre quotient réactionnel et constante d'équilibre.

$$E = E_1^o + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{a(Ox_1)^{\alpha_1}}{a(Red_1)^{\beta_1}} = E_2^o + \frac{0,06}{n_2} \log \frac{a(Ox_2)^{\alpha_2}}{a(Red_2)^{\beta_2}} \quad (\text{à 298 K})$$

Cette expression se réécrit :

$$E_1^o + \frac{0,06}{n_1 p_2} \log \frac{a(Ox_1)^{\alpha_1 p_2}}{a(Red_1)^{\beta_1 p_2}} = E_2^o + \frac{0,06}{n_2 p_1} \log \frac{a(Ox_2)^{\alpha_2 p_1}}{a(Red_2)^{\beta_2 p_1}}$$

En posant $n = p_1 n_2 = p_2 n_1$, il est possible de factoriser selon :

$$E_1^o - E_2^o = \frac{0,06}{n} \log \frac{a(Ox_2)^{\alpha_2 p_1} a(Red_1)^{\beta_1 p_2}}{a(Red_2)^{\beta_2 p_1} a(Ox_1)^{\alpha_1 p_2}}$$

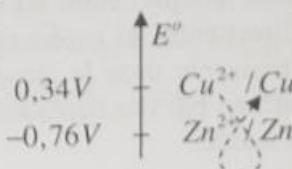
La constante d'équilibre s'écrit alors :

$$K^o = 10^{\frac{n}{0,06} (E_1^o - E_2^o)}$$

où $n = p_1 n_2 = p_2 n_1$

2) Application : la pile Daniel

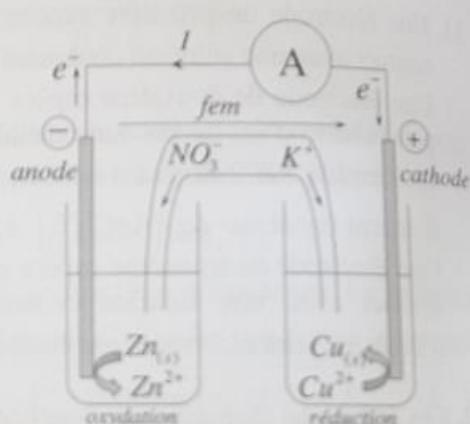
RPQ $Zn_{(s)} + Cu_{(aq)}^{2+} \rightleftharpoons Cu_{(s)} + Zn_{(aq)}^{2+}$ (cf. γ dans le bon sens) : on observe la formation d'un dépôt de cuivre sur la plaque de zinc et la décoloration de la couleur bleue caractéristique des ions Cu^{2+} en solution aqueuse.



b) Pour réaliser une pile, il faut éviter le contact direct entre le zinc métal et la solution de sulfate de cuivre. On réalise deux demi-piles constituées du métal et d'une solution de ses ions. On relie les demi-piles par un pont salin (KNO_3 par exemple). En s'inspirant de la question 10., le schéma de la pile est alors le suivant :

Lors du fonctionnement de la pile, on observe la formation d'un dépôt de cuivre sur la cathode en cuivre. La masse de l'électrode de zinc diminue.

c) L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile est :



La constante de la réaction est $K^\circ = 10^{\frac{2(0,34+0,76)}{0,096}} = 5 \cdot 10^{36}$ et le quotient réactionnel vaut initialement $Q = [\text{Zn}^{2+}]_0 / [\text{Cu}^{2+}]_0 = 1 \ll K^\circ$. La réaction a bien lieu dans le sens spontané direct (cf. γ dans le bon sens).

Par définition : quotient réactionnel : $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Or à l'équilibre $\Delta_r G = 0$ et $\Delta_r G^\circ = -RT \ln Q_{r,eq} = -RT \ln K^\circ(T)$

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ(T)} \quad \text{et donc } A = RT \ln \frac{K^\circ(T)}{Q}$$

La comparaison du quotient de réaction Q avec la constante d'équilibre standard K_T° permet de prévoir l'évolution du système :

- si $Q > K_T^\circ$, \mathcal{A} est négatif et le système se déplace dans le sens \leftarrow ;
- si $Q < K_T^\circ$, \mathcal{A} est positif et le système se déplace dans le sens \rightarrow ;
- si $Q = K_T^\circ$, $\mathcal{A} = 0$: le système est à l'équilibre.

Remarque : il faut des temps longs pour que l'aspect thermodynamique prédomine sur l'aspect cinétique. Et inversement il faut des temps courts pour que l'aspect cinétique prédomine sur l'aspect thermo

Remarque 2 : Si on pose la question pourquoi avec introduit l'affinité chimique alors qu'on peut tout expliquer avec $\Delta_r G$????? je ne connaît pas la réponse ?

Mais si il fallait dire quelque chose ça serait que $\Delta_r G$ n'est valable que pour ce type de réaction (P et T cste), alors qu'on définit l'affinité en fonction d'autre grandeur thermodynamique

d) La masse de l'électrode de cuivre augmente de $m_{\text{Cu}} = 280 \text{ mg}$, la quantité de matière échangée est donc $\xi = m_{\text{Cu}} / M_{\text{Cu}}$. La quantité d'électron échangée est donc $n_e = 2\xi$ et la charge totale $q = n_e F = 2\xi F = I \Delta t$. La pile Daniell a débité une intensité constante égale à 100 mA, donc $\Delta t = 2\xi F / I = 8500 \text{ s}$ soit plus de 2 heures.

e) La *fem* de la pile est égale à sa *fem* standard en effet :

$$U = E_+^\circ - E_-^\circ = E_2^\circ + 0,06 \log [\text{Cu}^{2+}]_0 - E_1^\circ - 0,06 \log [\text{Zn}^{2+}]_0$$

$$\text{avec } [\text{Zn}^{2+}]_0 = [\text{Cu}^{2+}]_0 \text{ il vient } U = E_2^\circ - E_1^\circ \text{ soit } U = 1,1 \text{ V.}$$

L'intensité débité dans une résistance de $R = 500 \Omega$ est $I = U / R$ soit 220 mA. La réaction étant totale (cf. constante), l'avancement maximal correspond à la quantité initiale d'ion cuivre (II) soit $\xi_{\text{max}} = n_{\text{Cu}^{2+}} = [\text{Cu}^{2+}]_0 \text{ V}$, la durée de fonctionnement est alors $\Delta t_{\text{max}} = 2\xi_{\text{max}} F / I = 4400 \text{ s}$ soit plus d'une heure.

f) La capacité de la pile correspond à la charge totale q délivrée pendant sa durée de vie. Le réactif limitant est $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ en supposant la plaque de zinc suffisamment

« grande ». Or $n_{\text{Cu}^{2+}} = [\text{Cu}^{2+}]_0 V = 5 \text{ mmol}$, ce qui correspond à 2 fois plus d'électrons (cf. $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$) : $n_e = 10 \text{ mmol}$ soit une charge totale $q = n_e F = 965 \text{ C.}$

Péda : 1^{ère} S

Faire un truc classique avec Zn et Cu , ainsi que des solutions de sulfate de cuivre et de zinc

On mesure la température (énergie libérée) et on écrit l'équation

Echange d'électron

Pile volta : Texte historique de la pile

Réalisation d'une pile en précisant aux élèves que pour que la lampe s'allume il faut un passage d'électron dans les fils (on peut faire l'expérience au tableau avec la pile manganèse cuivre) et eux leur demander de faire la pile volta.

Equation à chaque électrode

Post Bac : Diagramme E-pH

Un diagramme potentiel-pH représente l'évolution du potentiel d'oxydoréduction d'un couple donné en fonction du pH pour une température donnée (298 K la plupart du temps).

Le potentiel d'oxydoréduction dépend du pH à chaque fois que les ions H_3O^+ apparaissent dans la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.

- est relatif à un élément chimique présent à divers nombres d'oxydation dans différentes espèces chimiques. (POURBAIX).

- Permet de savoir si une espèce chimique est stable thermodynamiquement dans des conditions données

- Permet de prévoir quel sera le sens d'évolution spontané d'un système

Conventions de tracé :

- Les activités en solution sont assimilées aux concentrations molaires
- La concentration de chaque espèce dissoute est prise égale à une valeur fixée $C_0=10^{-1}$ mol.L⁻¹ (mais on aurait très bien pu prendre $C_0=10^{-2}$ mol.L⁻¹ c'est d'ailleurs ce qui est pris pour les frontières horizontales)
- A la frontière entre 2 espèces en solution on écrit l'égalité des concentrations atomiques de l'élément présent de part et d'autre de la frontière

Donc à la frontière pour le fer ça donne $c_0 = [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}]$ et à la frontière on a $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = \frac{c_0}{2}$ ce qui ne change rien, mais pour I_2 ça va donner $c_0 = 2[I_2] + [I^-]$ et comme $2[I_2] = [I^-]$ alors $[I^-] = \frac{c_0}{2}$ et $[I_2] = \frac{c_0}{4}$

J'ai vu ça marqué je ne sais plus trop où : Pour utiliser la loi de Nernst les potentiels standards sont écrits à pH=0

Diagramme E-pH du Fer.

Principe de construction

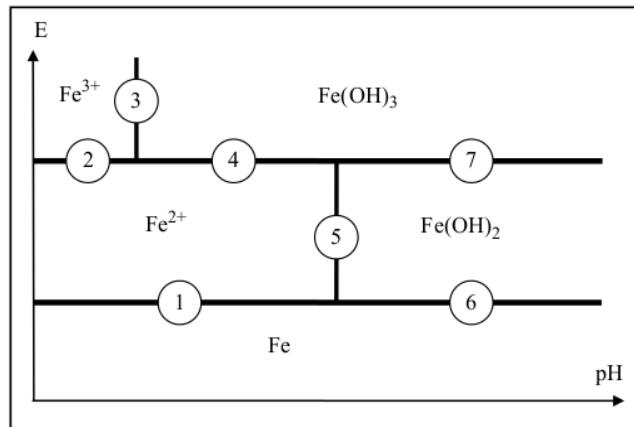
Faire l'inventaire des espèces présentes : Fe, Fe²⁺, Fe³⁺, Fe(OH)₂,....

– On Classe les différentes espèces par nombre d'oxydation croissant de bas en haut.

(expliquer rapidement à l'oral que l'oxygène a un DO=-II car plus électronégatif et que DO(H) = +I car plus électronégatif)

- on classe les espèces par ordre de basicité croissante pour faire apparaître sur un axe horizontal les domaines de pré-dominances des espèces acides et basiques.

- Déterminer, pour chaque degré d'oxydation, les valeurs de pH limitant les domaines d'existence ou de prédominance. Utiliser pour cela les constantes d'équilibre



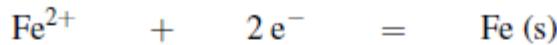
Pour retrouver les frontières 3 et 5

3	5
$Fe(OH)_3 = Fe^{3+} + 3HO^-$	$Fe(OH)_2 = Fe^{2+} + 2HO^-$
$Ks = [Fe^{3+}][HO^-]^3 = [Fe^{3+}] \left(\frac{Ke}{[H^+]}\right)^3 = 10^{-38}$	$Ks = [Fe^{2+}][HO^-]^2 = [Fe^{2+}] \left(\frac{Ke}{[H^+]}\right)^2 = 10^{-15}$
$pH = 2$	$pH = 7,5$

Pour les autres frontières : Il faut en faire une seule le jour de l'oral car on n'a pas le temps de tout faire.

a) Étude de la frontière $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}$

La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :



et le potentiel frontière s'obtient par utilisation de la formule de NERNST :

$$E = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ + \frac{0,06 \text{ V}}{2} \log [\text{Fe}^{2+}] = -0,50 \text{ V à 25 } ^\circ\text{C}$$

en utilisant la convention de tracé qui fixe $[\text{Fe}^{2+}] = c_{\text{tra}} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette frontière horizontale est valable entre $\text{pH} = 0$ et le pH de précipitation de l'hydroxyde de fer(II), soit $\text{pH} = 7,5$.

b) Étude de la frontière $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Le potentiel d'équilibre relatif au couple oxydant-réducteur $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ s'écrit :

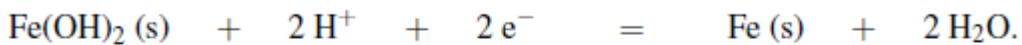
$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = 0,77 \text{ V à 25 } ^\circ\text{C}$$

en utilisant la convention de frontière (équirépartition des espèces dissoutes sur la frontière séparant deux domaines de prédominance).

Cette frontière existe entre $\text{pH} = 0$ et le pH de précipitation de l'hydroxyde de fer(III), soit $\text{pH} = 2,3$.

c) Étude de la frontière $\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe(s)}$

La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :



Le potentiel s'écrit à $25 \text{ } ^\circ\text{C}$:

$$E = E_{\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe}}^\circ + \frac{0,06 \text{ V}}{2} \log [\text{H}^+]^2 = E_{\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe}}^\circ - 0,06 \text{pH}$$

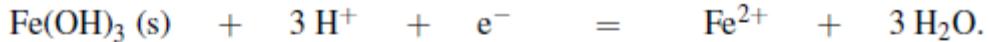
avec $E_{\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe}}^\circ$ constante déterminée par continuité du potentiel relatif au couple Fe(+II)/Fe(0) en $\text{pH} = 7,5$. Le potentiel prend la forme :

$$E / \text{V} = -0,05 - 0,06 \text{pH}.$$

Cette frontière existe aux pH supérieurs à $7,5$.

d) Étude de la frontière $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$

Pour $2,3 < \text{pH} < 7,5$ l'équation relative au couple $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$ s'écrit :



Le potentiel d'oxydoréduction est fourni à 25°C par :

$$E = E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}}^\circ + (0,06 \text{ V}) \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} = C - 0,18 \text{ pH}$$

avec $C = E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}}^\circ - (0,06 \text{ V}) \log c_{\text{tra}}$ grandeur constante. Notons ici l'impérieuse nécessité de fournir une demi-équation d'oxydoréduction équilibrée avec des ions H^+ (et non HO^-) si nous désirons appliquer l'équation de NERNST utilisant des potentiels standard tabulés à pH égal à 0. La valeur de C peut être déterminée efficacement par continuité du potentiel relatif au couple $\text{Fe(+III)}/\text{Fe(+II)}$ en $\text{pH} = 2,3$. Ainsi le potentiel prend la forme :

$$E / \text{V} = 1,18 - 0,18 \text{ pH}.$$

Remarquons qu'il est toutefois possible de déterminer directement la valeur numérique du potentiel standard $E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}}^\circ$ à partir du potentiel standard $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ$ et du produit de solubilité de l'hydroxyde $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ comme évoqué au premier paragraphe de ce chapitre. La continuité du potentiel relatif au couple $\text{Fe(+III)}/\text{Fe(+II)}$ en $\text{pH} = 2,3$ est alors un moyen de vérification des calculs effectués.

Cette deuxième méthode, certes plus élégante, présente le désavantage d'être moins rapide qu'une utilisation de la continuité du potentiel d'équilibre. Dans la suite, une méthode utilisant la continuité du potentiel sera privilégiée.

e) Étude de la frontière $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})/\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$

Considérons ensuite le couple oxydant-réducteur $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})/\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ (qui remplace le couple $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$). La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :



Le potentiel d'oxydoréduction prend alors à 25°C la forme :

$$E = E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe(OH)}_2}^\circ + (0,06 \text{ V}) \log [\text{H}^+] = E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe(OH)}_2}^\circ - 0,06 \text{ pH}.$$

La grandeur $E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe(OH)}_2}^\circ$ constante est déterminée par continuité du potentiel relatif au couple $\text{Fe(+III)}/\text{Fe(+II)}$ en $\text{pH} = 7,5$: ainsi le potentiel d'oxydoréduction prend la forme :

$$E / \text{V} = 0,28 - 0,06 \text{ pH}.$$

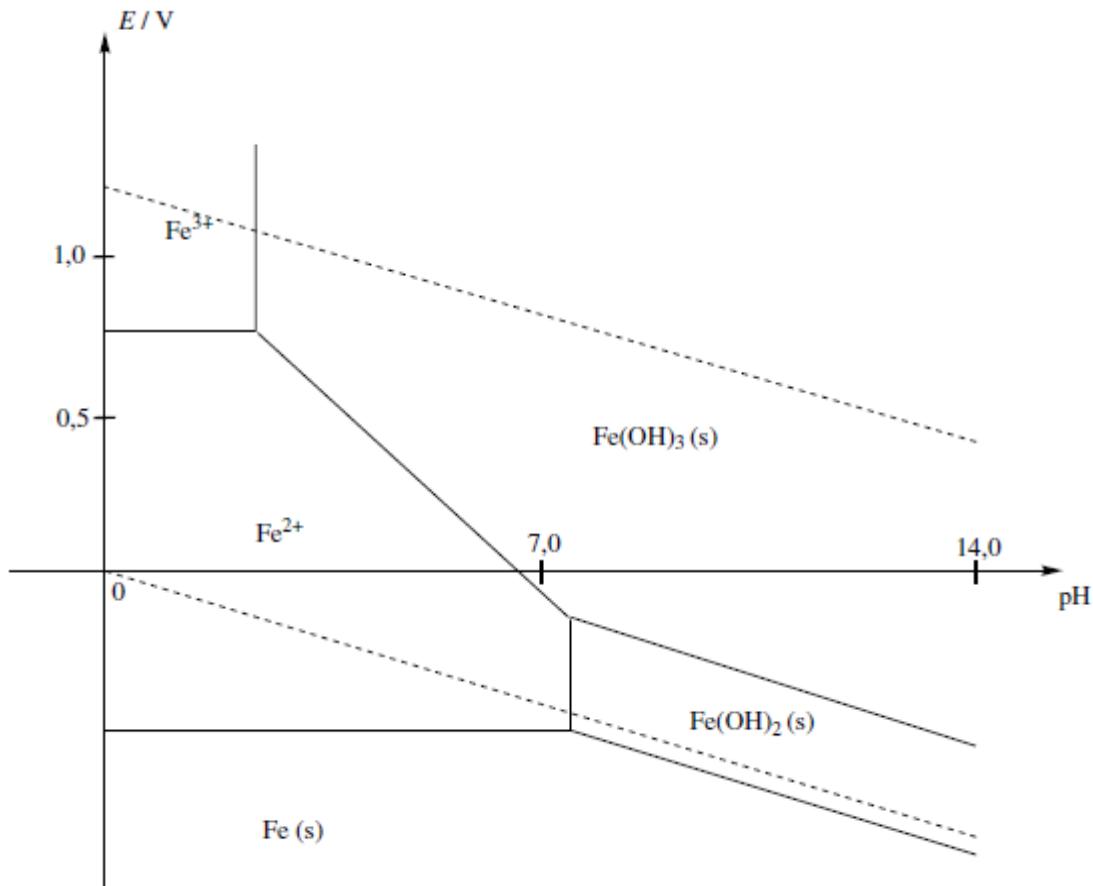


Figure 8.5 – Diagramme potentiel-pH du fer et de l'eau

Diagramme simplifié vient du fait qu'on a pas pris en compte la formation des complexes $[Fe(OH)_2]^+$ et $[Fe(OH)]^{2+}$

Utilisation du diagramme :

Stabilité des ions Fer II en solution :

Le domaine de prédominance des ions Fe^{2+} et le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau possède une partie commune. Les ions Fer II sont donc stables dans une solution désaérée.

Par contre O_2 et Fe^{2+} possèdent des domaines de stabilités disjoints : les ions fer II seront donc oxydés par le dioxygène.

Pas de dismutation de l'élément fer de n.o +II (pour tout pH, la frontière Fe^{III} / Fe^{II} est au-dessus de la frontière Fe^{II} / Fe : Au contraire, en milieu très acide par exemple, l'ion Fe^{3+} ne peut pas exister en présence de fer (D.P. disjoints). Il se produit la réaction de **médimutation** : $Fe + 2 Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+}$.

Une solution Ferrique orangée est donc décolorée par de la limaille de Fer (pH <2) **pour conserver des ions Fer II on rajoute de la limaille de Fer (tous les ions fer III sont réduits)**

Stabilité des ions Fer III :

- Les ions Fer III sont stables dans l'eau même aérée.

Stabilité du fer :

Eau désaérée :

- Le domaine d'existence du Fer solide (D.P. de Fe) est extérieur au domaine de stabilité de l'eau. Le fer sera donc oxydé en milieux aqueux.

En **milieu basique** les potentiels sont très voisins la réaction est **peu quantitative** : (meta-stabilite) $Fe(s) + 2 H_2O \rightarrow Fe(OH)_2(s) + H_2(g)$

En **milieu acide** l'écart entre les potentiels est un peu plus important : reaction de reduction de l'eau par le Fer

Eau aérée :

- $E^\circ(O_2 / H_2O) >> E^\circ(Fe^{2+} / Fe)$, quel que soit le pH. Aussi, faudra-t-il toujours envisager la participation de l'oxygène dissous dans l'eau à la réaction d'oxydation du métal.

Péda : Evolution de la notion de « oxydo-réduction » du collège au lycée

3ème : pile

2nd :

1^{ère} S :

TS :

STI2D/STL :

Péda :

Question :