L'oxydo-réduction

I - Les réactions redox. Définitions

Une réaction chimique qui modifie le degré d'oxydation d'un des éléments est une réaction redox. On définit l'oxydant: il capte des électrons pour se réduire, par exemple : $Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$. On a donc un couple redox: *oxydant/réducteur* (Fe^{3+}/Fe^{2+}). Chaque couple redox est représenté par la demi-réaction : $Oxydant + ne^- \leftrightarrow Réducteur$

- <u>Une réaction redox</u> engage toujours 2 couples redox suivant le schéma $ox_1 + red_2 \rightleftarrows red_1 + ox_2$; par exemple :

$$\begin{array}{c} Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \\ \underline{Ce^{3+} \rightleftarrows Ce^{4+} + e^-} \\ Fe^{3+} + Ce^{3+} \rightleftarrows Fe^{2+} + Ce^{4+} \end{array}$$

- <u>La dismutation :</u> C'est l'éclatement d'un degré d'oxydation instable en degrés d'oxydation plus stables (l'un plus grand, l'autre plus faible); par exemple: $Mn^{VI}O_4^{2-} \rightarrow Mn^{VII}O_4^- + Mn^{IV}O_2$ ou $2N^{IV}O_2^- \rightarrow N^{V}O_3^- + N^{II}O$. La retrodismutation est la réaction inverse.

II - La pile électrochimique, le potentiel redox

Une pile électrochimique est constituée par 2 demi-piles (2 couples redox) reliées par un pont ionique ou une membrane (permettant la circulation des ions). On mesure une force électromotrice (fem=E_{12}) aux bornes de la pile. On convient de représenter la chaîne d'électrolytes constituant la pile en disposant à gauche le pôle - et à droite le pôle +. Une pile décrite par la séquence: $-Zn|Zn^{2+}|KCl|Cu^{2+}|Cu \oplus$ ou $-Zn|Zn^{2+}\|Cu^{2+}|Cu \oplus$ correspond à la demi-pile Zn^{2+}/Zn associée à la demi-pile Cu^{2+}/Cu par l'intermédiaire d'un pont ionique de KCl.

1. L'équation de Nernst :

Dans les conditions standard (25°C, P=1atm = TPN) l' enthalpie libre d'un système (état initial - état final) s'écrit: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ avec ΔG^0 Enthalpie (ou énergie) libre, ΔH^0 Enthalpie, ΔS^0 Entropie et T la température. D'autre part : $\Delta G^0 = -RT\log K = -nFE^0$. Pour une réaction électrochimique, on écrit :

⊕ Pour $ox_1 + red_2 \rightleftarrows red_1 + ox_2$ avec $Q = \frac{[red_1]\cdot[ox_2]}{[ox_1]\cdot[red_2]}$ et si E est la fem de la pile

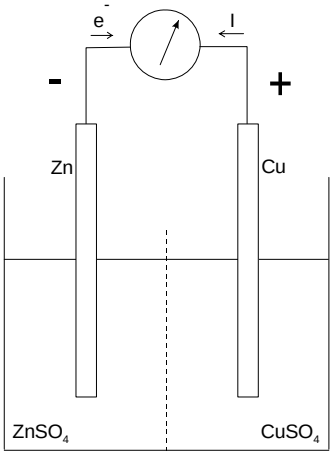
$$\Delta G = -n\cdot F\cdot E = \Delta G^0 + RT\cdot Log\,Q = -n\cdot F\cdot E^0 + RT\cdot Log\frac{[red_1]\cdot[ox_2]}{[ox_1]\cdot[red_2]}$$

on obtient $$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\cdot Log\frac{[ox_1]\cdot[red_2]}{[red_1]\cdot[ox_2]}$$

⊕ Pour une demi réaction : $ox_1 + ne^- \rightleftarrows red_1$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\cdot Log\frac{[ox_1]}{[red_1]} = E^0 + \frac{0.059}{n}\cdot \log\frac{[ox_1]}{[red_1]}$$ Equation de NERNST

2. La pile DANIELL

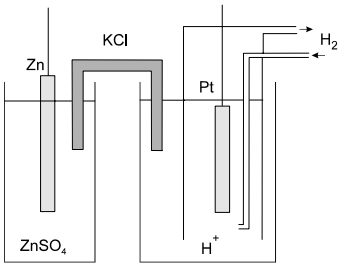


Elle est formée par les couples Cu/Cu^{2+} et Zn/Zn^{2+} (l'électrode du métal plonge dans une solution d'un de ses sels). On mesure une fem de 1.1 Volt dans les conditions standard (25°C) si les concentrations des ions Cu^{2+} et Zn^{2+}sont égales (mélange équimoléculaire). On constate que l'électrode de zinc est attaquée (dissolution) et que du cuivre se dépose sur l'électrode de cuivre (augmentation de sa masse), ce qui correspond aux demi-réactions et au bilan réactionnel suivants :

$$\begin{array}{lcl} \text{Pole } + & : & Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu \\ \text{Pole } - & : & \underline{Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-} \\ \text{Bilan} & : & Cu^{2+} + Zn \leftrightarrow Cu + Zn^{2+} \end{array}$$

La pile débite jusqu'à disparition de l'électrode de zinc, mais son potentiel varie car la concentration des ions évolue.

3. Echelle des potentiels standards E^0:



On choisit <u>comme référence l'électrode à hydrogène normale</u> formée par une électrode de platine plongeant dans une solution normale d'ions H^+ balayée par de l'hydrogène gazeux sous une pression de 1 atmosphère ($[H^+]$=1M, pH_2=1atm):

$$H^+ + e^- \rightleftarrows \tfrac{1}{2}H_2 \qquad E^0_{H^+/H_2} = 0.0 \text{ Volt}$$

Le potentiel standard E^0 d'un couple redox est le potentiel de la chaîne électrochimique constituée par la demi-pile formée par la solution de concentration unitaire ([Ox]=[Red]) et la demi-pile H^+/H_2 (c'est donc la fem de cette pile):

Les tables rassemblent les valeurs des potentiels standards; le signe du potentiel est celui pris par l'électrode dans la pile réalisée avec l'électrode à hydrogène.

III - Les électrodes types

Les métaux et les espèces précipitées ont toujours une concentration =1 (activité=1). Le potentiel d'une demi-pile est donné par l'équation de Nernst.

1. Electrode du 1er Type :

Electrode Métal-Ion :

Un métal plonge dans une solution d'un de ses sels. On retrouve l'expression de Nernst:

$$M^{n+} + ne^- \rightleftarrows M \quad \text{avec} \quad [M] = 1\text{, alors} \quad E = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{0.059}{n}\log[M^{n+}]$$

- <u>Exemple</u>: Quel est le potentiel d'une électrode de zinc plongée dans une solution 10^{-3} M de sulfate de zinc ?

$$[Zn^{2+}] = 10^{-3}\ ,\quad n = 2\ ,\quad E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 \text{ Volt} \quad \text{donc} \quad E = -0.76 + \frac{0.059}{2}\log 10^{-3} = -0.85 \text{ Volt}$$

Electrode à gaz.

Un gaz est en équilibre au dessus d'une solution qui contient sa forme oxydée ou réduite .

- <u>Electrode à hydrogène</u>: (cf II-3), on a $H^+ + e^- \rightleftarrows \tfrac{1}{2}H_2$ et $E = E^0_{H^+/H_2} + 0.059\cdot(\log[H^+] - \log p^{1/2}_{H_2})$, c'est à dire : $E = -0.059\cdot(pH + \tfrac{1}{2}\log p_{H_2})$. L'électrode normale est telle que $p_{H_2} = 1\,\text{atm}$ donc $E = -0.059\cdot pH$
- <u>Electrode à oxygène</u>: Lame de platine servant d'anode dans l'électrolyse de l'acide sulfurique dilué (O_2/H_2O):

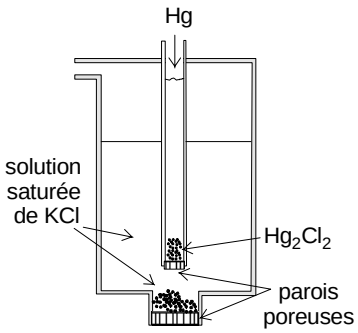
$$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O \quad \text{et} \quad E = E^0_{O_{2(g)}/H_2O} + \frac{0.059}{4}\cdot\log(pO_2[H^+]^4) \quad \text{avec} \quad E^0_{O_{2(g)}/H_2O} = 1.229 \text{ Volt}$$

$$E = E^0_{O_{2(g)}/H_2O} - 0.059pH + \frac{0.059}{4}\cdot\log pO_2 \quad : \quad \text{à } pH = 7 \text{ (eau pure}, pO_2 = 1\,\text{atm)} \quad E = 0.815 \text{ Volt}$$

2. Electrode anionique

L'électrode est constituée d'un métal au contact d'un de ses sels halogénés (Cl^- ou Br^-) peu soluble. Par exemple :

- $Hg|Hg_2Cl_2|KCl|$; $E^0_{Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-} = 0.241$ Volt , au calomel (Hg_2Cl_2)
- $Ag|AgCl|KCl_s|$; $E^0_{Ag/AgCl/Cl^-} = 0.222$ Volt ,électrode d'argent (AgCl).



Dans le cas de l'électrode au calomel, les équilibres concernés sont :

$$\left.\begin{array}{lll} Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftarrows 2Hg & \{1\} & E_1 = E^0_{Hg_2^{2+}/Hg} + \tfrac{0.059}{2}\log[Hg_2^{2+}] \\ \underline{Hg_2Cl_2 \rightleftarrows Hg_2^{2+} + 2Cl^-} & \{2\} & K_s = [Hg_2^{2+}]\cdot[Cl^-]^2 \\ Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^- & \{3\} & E_3 = E^0_{Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-} - \tfrac{0.059}{2}\log[Cl^-]^2 \end{array}\right\}$$

En identifiant ($E_1 = E_3$), il vient :

$$E^0_{Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-} - E^0_{Hg_2^{2+}/Hg} = \tfrac{0.059}{2}\log[Cl^-]^2 + \tfrac{0.059}{2}\log[Hg_2^{2+}] \quad \text{avec}$$

$$E^0_{Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-} = E^0_{Hg_2^{2+}/Hg} - \tfrac{0.059}{2}pK_s$$

Avec $E^0_{Hg_2^{2+}/Hg} = 0.792$ Volt et $pK_s = 17.74$ ($K_s = 1.8\ 10^{-18}$),

$E^0_{Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-} = 0.268$ Volt

Ce sont en fait des électrodes à Cl^- (anioniques) et les potentiels standards sont dépendants de la concentration en KCl du pont ionique. En pratique, ces électrodes sont utilisées comme électrode de référence sous 2 formes :

- Electrodes combinées (2 électrodes dont une de référence : $Ag|AgCl|KCl_s|$; KCl 3M ; $E^0_{Ag|AgCl^-} = 0.222$Volt)
- Electrode de référence (électrode au calomel,) $Hg|Hg_2Cl_2|KCl|$; KCl saturé , $E^0_{Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-} = 0.268$ Volt

3. Electrode du 3ème type : Electrode redox.

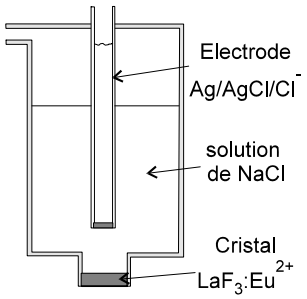
Une électrode d'un métal inerte (Platine) plonge dans une solution redox (exemple: mélange Fe^{3+}/Fe^{2+}). On a alors l'expression du potentiel d'électrode:

Pour la demi réaction : $ox + ne^- \rightleftarrows red$ $\qquad E = E^0_{ox/red} + \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{[ox]}{[red]}$

- <u>Exemple</u>: Solution contenant 10^{-2} mole/l d'ions Fe^{2+} et 10^{-1} mole/l d'ions Fe^{3+}.

$[Fe^{3+}] = 10^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 10^{-2}$, $n = 1$, $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77$ Volt donc $E = 0.77 + 0.059 \cdot \log \frac{10^{-1}}{10^{-2}} = 0.829$ Volt

4. Electrodes du 4ème type : les électrodes spécifiques.



Ces électrodes mesurent l'activité d'un ion. L'expression du potentiel est du type : $E = A + \frac{RT}{zF} \cdot \text{Log } x_{F^-}$ avec A=Cte, z charge de l'ion, x étant l'activité de l'ion dont on cherche la concentration. L'électrode à ion F^- utilise une membrane solide (un cristal de $LaF_3 : Eu^{2+}$, conducteur F^-). Les ions F^- peuvent être échangés entre le cristal et la solution aqueuse dont on veut mesurer la concentration en F^-. <u>Il n'y a pas de réaction d'oxydo-réduction.</u>

IV - Utilisation des potentiels standards - La prévision des réactions redox

1. La constante d'équilibre et les potentiels redox

Soit un équilibre redox :

$$ox_1 + red_2 \rightleftarrows red_1 + ox_2 \quad \text{avec } Q = \frac{[red_1]\cdot[ox_2]}{[ox_1]\cdot[red_2]} \quad \text{alors } E = E^0_1 - E^0_2 + \frac{0.059}{n}\log\frac{[ox_1]\cdot[red_2]}{[red_1]\cdot[ox_2]}$$

$$\text{ou} \qquad E = E^0_1 - E^0_2 - \frac{0.059}{n}\log Q$$

$$\text{à l'équilibre } E = 0 \quad \text{et} \quad Q = K \quad \text{donc :} \quad \log K = (E^0_1 - E^0_2)\cdot\frac{n}{0.059}$$

Applications :

- <u>Pile Daniell</u> :: $Cu^{2+} + Zn \rightleftarrows Cu + Zn^{2+}$ ($E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34$ Volt , $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76$ Volt . *n=2)*. On obtient

  On pose $E = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0.059}{2}\log K$ $\qquad E > 0$ (une fem est toujours positive)

  à l'équilibre $E = 0$ donc : $\log K = (E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn})\cdot\frac{2}{0.059} = (0.34 + 0.76)\cdot\frac{2}{0.059} = 37.3$

  $K = 1.9\ 10^{37}$ la réaction sera totale dans le sens choisi (gauche $\rightarrow$ droite)

- <u>Autre exemple</u> : $Fe^{3+} + Ce^{3+} \rightleftarrows Fe^{2+} + Ce^{4+}$ ($E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77$ Volt , $E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1.44$ Volt , *n=1)*. On obtient:

  On écrit $E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0.059 \log K$

  à l'équilibre $E = 0$ donc : $\log K = (E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}})\cdot\frac{1}{0.059} = (0.77 - 1.44)\cdot\frac{1}{0.059} = -11.35$

$K = 4.46\ 10^{-12}$ la réaction sera totale dans le sens contraire au sens d'écriture , il vaut mieux écrire :

$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftarrows Ce^{3+} + Fe^{3+}$ car la réaction sera totale vers la droite

Cette réaction redox est utilisée pour pour le dosage potentiométrique du Fer II.

2. Utilisation de l'échelle des potentiels redox standards ***(conséquence du IV - 1.)***

Tout couple redox oxyde un couple redox de potentiel inférieur.

Exemple : Que se passe-t-il si on plonge une lame de cadmium métallique dans une solution de sulfate de cuivre ?

$E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34$ Volt et $E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0.40$ Volt . Le couple du cuivre est oxydant vis à vis de celui du cadmium. La réaction susceptible de se produire est donc : $Cu^{2+} + Cd \rightarrow Cu + Cd^{2+}$. La lame de cadmium sera recouverte d'une couche de cuivre.

Dans le cas inverse où on trempe une lame de cuivre dans une solution contenant des ions Cd^{2+}, il ne se passe rien, le cadmium étant déjà sous sa forme oxydée.

3. Les représentations graphiques de l'oxydo-réduction : Diagrammes de Latimer et de Frost

Exemple du manganèse

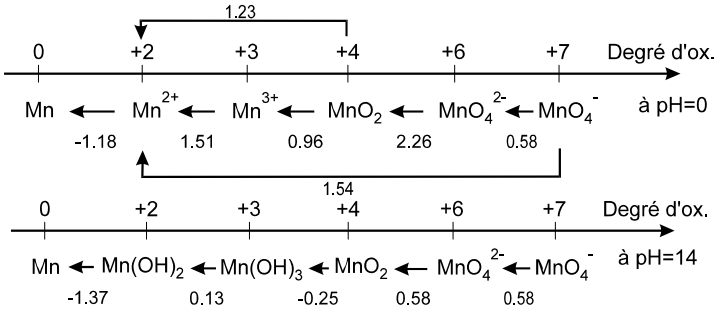
- Diagramme de Latimer. On porte sur un axe de gauche à droite toutes les espèces par degré d'oxydation croissant :

Degré d'oxydation	0	+II	+III	+IV	+VI	+VII
Forme	Mn	Mn^{2+}	Mn^{3+}	MnO_2	MnO_4^{2-}	MnO_4^-

◊ On peut calculer le potentiel d'un couple à partie des valeurs déjà connues en utilisant la relation :

$$E_j = \frac{\sum_i n_i E_i}{n_j}$$

Où $n_{i,j}$ représentent les électrons échangés.



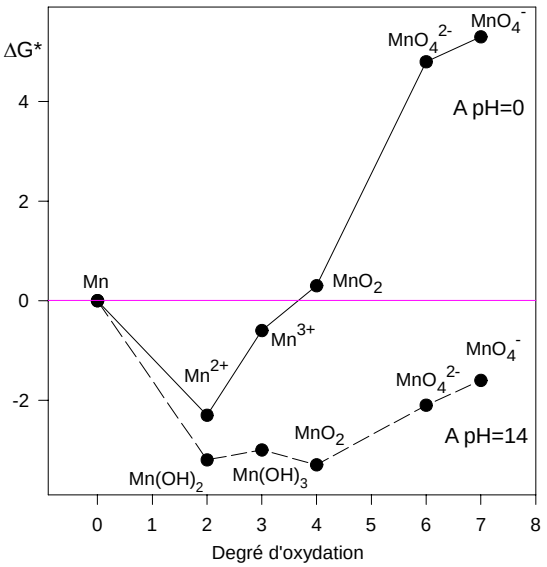
◊ On a dismutation si l'espèce située à droite a un potentiel inférieur : par exemple à pH=14, Mn^{+III}, n'est pas stable :

$2Mn(OH)_3 \rightarrow Mn(OH)_2 + MnO_2 + 2H_2O$

- Diagramme de Frost ou d'Ebsworth. :

On trace $\Delta G^* = f(\text{Degré d'oxydation})$,

avec : $\Delta G^* = \Delta G^0 / F = -nE^0$



◊ Plus la pente est élevée, plus le couple correspondant est oxydant

◊ Les degrés d'oxydation qui sont à une valeur minimum de ΔG^* correspondent aux espèces les plus stables en solution aqueuse (ici à pH=0: Mn^{2+}, MnO_4^-)

◊ Dismutation pour les degrés conduisant à un $\Delta G^*<0$ si l'on joint les voisins immédiats

Par exemple à pH=0, Mn^{3+} se dismute suivant la réaction :

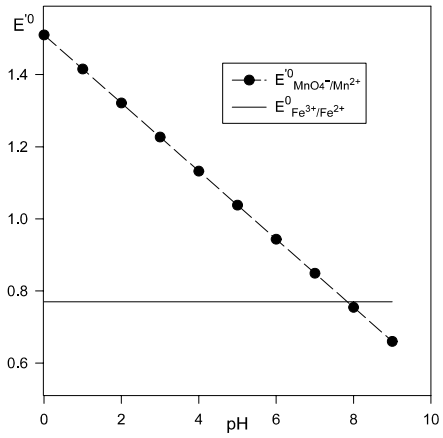
$2Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+$;

On peut constater que MnO_4^{2-} est stabilisé en milieu basique, mais une acidification par un acide faible (CO_2 air) provoque sa dismutation suivant la réaction :

$3MnO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow MnO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O$

V - Les facteurs influant sur le potentiel d'oxydo- reduction

1. Le pH,



Par exemple, en milieu acide: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$ avec $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.51\,\text{Volt}$:

$$E = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0.059}{5}\log\frac{[H^+]^8\cdot[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

$$E = \underbrace{E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \frac{0.059*8}{5}pH}_{E_0^{'}} + \frac{0.059}{5}\log\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

$E^{'0}$ est le potentiel normal apparent, il varie avec le pH, on voit la conséquence dans le cas du dosage redox de Fe^{2+} ($E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77\,Volt$):

$$\begin{array}{ll} MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O & (1) \\ Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} & (-5) \\ \hline MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O & \end{array}$$

On constate que le potentiel varie et qu'à partir d'un pH voisin de 8, c'est le couple du Fer qui devient oxydant. En fait, à partir de pH≈2 le fer précipite sous forme $Fe(OH)_3$ ce qui modifie les conditions.

2. La précipitation.

En général, la précipitation d'un hydroxyde diminue le pouvoir oxydant :

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77\ \text{Volt}$$

dès que $pH > 2$ pour $c_0 = 10^{-2}\text{mole.l}^{-1}$ $Fe(OH)_3$ précipite :

$$Fe(OH)_3 + e^- + 3H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + 3H_2O \quad \text{et} \quad E = E^0_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}} + 0.059\cdot\log\frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]} \quad \text{car } [(Fe(OH)_3)_s] = 1$$

$$E = \underbrace{E^0_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}} - 0.177pH}_{E_0^{'} < E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} - 0.059\cdot\log[Fe^{2+}]$$

Le potentiel diminue avec l'augmentation du pH

Les <u>diagrammes de POURBAIX</u> (ou <u>diagrammes potentiel-pH</u>) permettent de suivre l'évolution du système redox avec le pH (et la précipitation éventuelle des phases). On cherche les droites sur lesquelles [Ox]=[Red], au-dessus de la droite la forme oxydée prédomine .

- ***Tracé de E = f(pH)*** dans le cas du système redox Fe^{3+}/Fe^{2+} (on tracera pour $c=10^{-2}\text{mole.l}^{-1}$)

<u>a/ Etude des équilibres de précipitation</u> :

$$Fe(OH)_2 \rightleftarrows Fe^{2+} + 2OH^- \qquad K_s = 10^{-15.1} = [Fe^{2+}]\cdot[OH^-]^2 = [Fe^{2+}]\cdot\frac{K_e^2}{[H^+]^2}$$

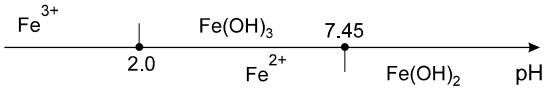
$$[Fe^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2}\cdot[H^+]^2 \quad \text{d'où} \quad \log[Fe^{2+}] = -2pH + 12.9$$

Si $[Fe^{2+}]=10^{-2}\text{mole.l}^{-1}$, le premier grain de $Fe(OH)_2$ apparaît à pH=7.45 (6.45 pour $[Fe^{2+}]=1$ M).

$$Fe(OH)_3 \rightleftarrows Fe^{3+} + 3OH^- \qquad K_s = 10^{-38} = [Fe^{3+}]\cdot[OH^-]^3 = [Fe^{3+}]\cdot\frac{K_e^2}{[H^+]^3}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{K_s}{K_e^2}\cdot[H^+]^3 \quad \text{d'où} \quad \log[Fe^{3+}] = -3pH + 4$$

Si $[Fe^{3+}]=10^{-2}\text{mole.l}^{-1}$, le premier grain de $Fe(OH)_3$ apparaît à pH=2 (1.33 pour $[Fe^{3+}]=1$ M)



b/ Etude des potentiels dans les intervalles de pH :

♦ ***Fe^{3+}/Fe^{2+} , $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$ et $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$***

⊕ $pH < 2$ Couple Fe^{3+}/Fe^{2+} : $Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$ $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77$ Volt

$$E_2 = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059 \cdot \log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad \text{avec } [Fe^{3+}] + [Fe^{2+}] = c \quad (\text{A.N. } c = 0.01 \text{mole.l}^{-1})$$

sur la frontière (droite) Fe^{3+}/Fe^{2+} on a : $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = c/2$ et $\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0$

$$E_2 = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77 \text{ Volt} \quad (\text{indépendant de c})$$

⊕ $2 < pH < 7.45$ Couple $Fe(OH)_{3\downarrow}/Fe^{2+}$: $Fe(OH)_{3\downarrow} + e^- + 3H^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + 3H_2O$

$$E_5 = E^0_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}} + 0.059 \cdot \log\frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]} = E^0_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}} - 0.177pH - 0.059 \cdot \log[Fe^{2+}]$$

$$E_5 \equiv E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059 \cdot \log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad \text{mais } [Fe^{3+}] = \frac{K_{s(Fe(OH)_3)}}{K_e^3} \cdot [H^+]^3$$

donc $E^0_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0.059pK_s + 0.177pK_e = 0.77 - 0.059 * 38 + 0.177 * 14 = 1.006$ Volt

$E_5 = 1.006 - 0.177pH - 0.059 \cdot \log[Fe^{2+}]$ sur la frontière (droite) $Fe(OH)_{3\downarrow}/Fe^{2+}$ $[Fe^{2+}] = c$

$E_5 = 1.006 - 0.177pH - 0.059 \cdot \log c$

$E_5 = 1.124 - 0.177pH$

⊕ $pH > 7.45$ Couple $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$: $Fe(OH)_{3\downarrow} + e^- + H^+ \rightleftarrows Fe(OH)_{2\downarrow} + H_2O$

$$E_7 = E^0_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} \underbrace{+0.059 \cdot \log\frac{Fe(OH)_{3\downarrow}}{Fe(OH)_{2\downarrow}}}_{0} - 0.059pH \equiv E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059 \cdot \log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$\text{mais } [Fe^{3+}] = \frac{K_{s(Fe(OH)_3)}}{K_e^3} \cdot [H^+]^3 \quad \text{et} \quad [Fe^{2+}] = \frac{K_{s(Fe(OH)_2)}}{K_e^2} \cdot [H^+]^2$$

$$E_7 = E^0_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} - 0.059pH$$

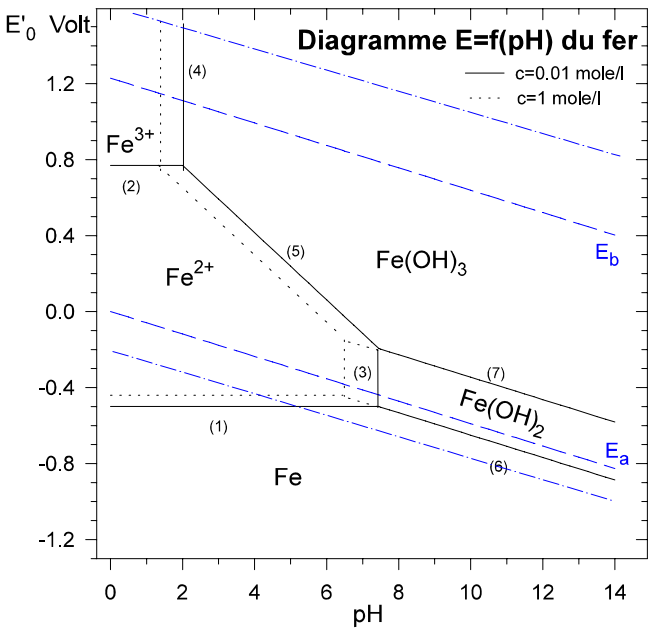
$$E_7 = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059 \cdot \log\left\{\frac{K_{s(Fe(OH)_3)}}{K_e^3} \cdot [H^+]^3 \cdot \frac{K_e^2}{K_{s(Fe(OH)_2)} \cdot [H^+]^2}\right\}$$

$$E^0_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059 \cdot (pK_{s(Fe(OH)_2)} - K_{s(Fe(OH)_3)} + pK_e$$

$$E^0_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} = 0.77 + 0.059 \cdot (15.1 - 38 + 14)$$

$$E^0_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} = 0.245 \text{ Volt}$$

$$E_7 = 0.245 - 0.059pH \quad (\text{indépendant de c})$$



♦ ***Fe^{2+}/Fe , $Fe(OH)_2/Fe$***

⊕ $pH < 7.45$ Couple Fe^{2+}/Fe :

$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Fe$ $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44$ Volt

$$E_1 = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.059}{2} \cdot \log[Fe^{2+}]$$

sur la droite $[Fe^{2+}] = c$

$$E_1 = -0.44 + \frac{0.059}{2} \cdot \log c$$

(on trace pour $c = 0.01 \text{mole.l}^{-1}$)

$E_1 = -0.499$ Volt

⊕ pH > 7.45 Couple $Fe(OH)_{2\downarrow} / Fe_s$:

$$Fe(OH)_{2\downarrow} + 2e^- + 2H^+ \rightleftarrows Fe_s + 2H_2O$$

$$E_6 = E^0_{Fe(OH)_2/Fe} + \frac{0.059}{2}\log\frac{[Fe(OH)_{2\downarrow}]\cdot[H^+]^2}{[Fe_s]} = E^0_{Fe(OH)_2/Fe} - 0.059pH \equiv E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.059}{2}\log[Fe^{2+}]$$

et $[Fe^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2}\cdot[H^+]^2$

$$E^0_{Fe(OH)_2/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.059}{2}(2pK_e - pK_s) = -0.44 + \frac{0.059}{2}(28 - 15.1) = -0.06 \text{ Volt}$$

$E_6 = -0.06 - 0.059pH$ (indépendant de c)

♦ ***H^+/H_2 et O_2/H_2O***

⊕ Couple H^+/H_2 : $2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_{2(g)}$ $E^0_{H^+/H_2} = 0$ Volt

$$E_a = \underbrace{E^0_{H^+/H_2}}_{0} + 0.059\cdot(\log[H^+] - \log p^{1/2}_{H_{2(g)}})$$

$E_a == -0.059pH$ (si $p_{H_{2(g)}} = 1atm$)

⊕ Couple O_2/H_2O : $O_{2(g)} + 4e^- + 4H^+ \leftrightarrow 2H_2O$ $E^0_{O_2/H_2O} = 1.229$ Volt

$$E_b = E^0_{O_2/H_2O} + \frac{0.059}{4}\cdot(\log[H^+]^4 - \log p^{1/2}_{O_{2(g)}})$$

$E_b == E^0_{O_2/H_2O} - 0.059pH$ (si $p_{O_{2(g)}} = 1atm$)

$E_b = 1.229 - 0.059pH$

Pour des raisons cinétiques : E_b-0.2 Volt ≤ zone de stabilité de l'eau ≤ E_a+0.4 Volt

Les droites (3) et (4) correspondent aux pH de précipitation des hydroxydes.

3. La complexation

La formation de complexes agit sur les propriétés oxydo-réductrices. En général, il y a diminution du pouvoir oxydant en relation avec la stabilisation du complexe.

On traduit l'évolution du potentiel par un diagramme. $E'_0 = f(pX)$

- <u>Complexation de Fe^{3+} par les ions F^-</u> : en milieu fluorure F^- : $Fe^{3+} + F^- \rightleftarrows FeF^{2+}$ avec $pK_D = 5.2$. On a donc les équilibres redox :

Comme $FeF^{2+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} + F^-$

Si $c_{Fe^{2+}} = [Fe^{2+}]$

$$c_{Fe^{3+}total} = [Fe^{3+}] + [FeF^{2+}] = [Fe^{3+}]\cdot(1 + \frac{[F^-]}{K_D}) \quad \text{car } [FeF^{2+}] = \frac{[Fe^{3+}]\cdot[F^-]}{K_D}$$

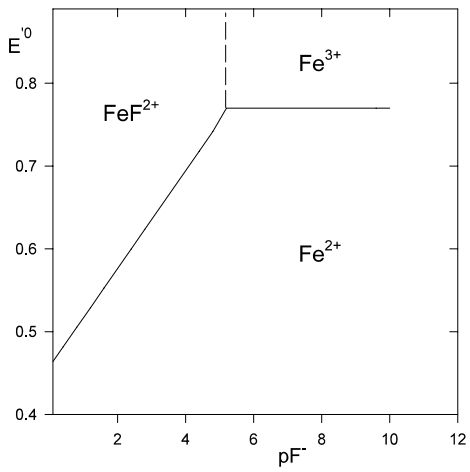
$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059\cdot\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad \text{avec } [Fe^{3+}] = \frac{c_{Fe^{3+}total}}{1 + \frac{[F^-]}{K_D}}$$

soit
$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059\cdot\log\frac{c_{Fe^{3+}total}}{(1 + \frac{[F^-]}{K_D})\cdot c_{Fe^{2+}}}$$

$$E = \underbrace{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059\cdot\log\frac{1}{1 + \frac{[F^-]}{K_D}}}_{E'^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} + 0.059\cdot\log\frac{c_{Fe^{3+}total}}{c_{Fe^{2+}}}$$

$$E = E'^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059\cdot\log\frac{c_{Fe^{3+}total}}{c_{Fe^{2+}}}$$

donc $E'^{0}_{FeF^{2+}/Fe^{2+}} = 0.77 + 0.059 \cdot \log \dfrac{1}{1+\dfrac{[F^-]}{K_D}}$



⊕ pour $pF^- > 5.2$ $\quad 1 \gg \dfrac{[F^-]}{K_D}$

$E'^{0}_{FeF^{2+}/Fe^{2+}} = 0.77 \text{ Volt}$

⊕ pour $pF^- < 5.2$ $\quad 1 \ll \dfrac{[F^-]}{K_D}$

$E'^{0}_{FeF^{2+}/Fe^{2+}} = 0.77 + 0.059pF^- - 0.059pK_D$

et $E'^{0}_{FeF^{2+}/Fe^{2+}} = 0.463 + 0.059pF^-$

$E'^{0}_{FeF^{2+}/Fe^{2+}}$ est le potentiel normal apparent pour $pF^-<5.2$.

• <u>Cas du Cobalt +III</u>

Le potentiel standard du couple $E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1.83 \text{ Volt}$ est très élevé; en conséquence, les ions Co^{3+} ne sont pas stables dans l'eau : ils oxydent l'eau avec dégagement d'oxygène : $2Co^{3+} + H_2O \rightleftarrows 2Co^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$. Cependant, dans l'exemple qui suit on pourra vérifier que la complexation des ions Co^{3+} provoquant une diminution du potentiel ; celui-ci n'est plus oxydant vis à vis de l'eau et les complexes du Co^{3+} deviennent très stables dans l'eau.

On considère le cas de Co^{3+} complexé par l'EDTA et on se place à pH ≥ 11 dans le domaine de prédominance de Y^{4-} (voir « Les Complexes - IV - Influence du pH sur la complexation »). Dans ces conditions, les espèces présentes participant aux équilibres sont :

$Co^{3+} + e^- \rightleftarrows Co^{2+} \qquad E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1.83 \text{ Volt} \qquad \{1\}$

$Co^{2+} + Y^{4-} \rightleftarrows CoY^{2-} \qquad pK_{D_1} = 16.3 \qquad \{2\}$

$Co^{3+} + Y^{4-} \rightleftarrows CoY^{-} \qquad pK_{D_2} = 36 \qquad \{3\}$

$CoY^- + e^- \rightleftarrows CoY^{2-} \qquad \{4\}$ Equilibre redox en milieu EDTA

de $\{4\}$ on écrit : $E = E^0_{CoY^-/CoY^{2-}} + 0.059 \cdot \log \dfrac{[CoY^-]}{[CoY^{2-}]} \equiv E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0.059 \cdot \log \dfrac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]}$

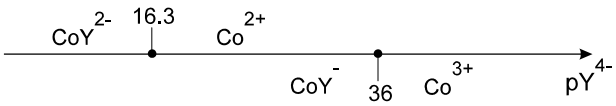
si $c_{Co^{3+}\,total} = [Co^{3+}] + [CoY^-] = [Co^{3+}] \cdot (1 + \dfrac{[CoY^-]}{[Co^{3+}]}) = [Co^{3+}] \cdot (1 + \dfrac{[Y^{4-}]}{K_{D_2}})$

$c_{Co^{2+}\,total} = [Co^{2+}] + [CoY^{2-}] = [Co^{2+}] \cdot (1 + \dfrac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}]}) = [Co^{2+}] \cdot (1 + \dfrac{[Y^{4-}]}{K_{D_1}})$

alors $$E = \underbrace{E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0.059 \cdot \log \frac{1+\dfrac{[Y^{4-}]}{K_{D_1}}}{1+\dfrac{[Y^{4-}]}{K_{D_2}}}}_{E'^{0}_{Co^{3+}total/Co^{2+}total}} + 0.059 \cdot \log \frac{c_{Co^{3+}\,total}}{c_{Co^{2+}\,total}}$$

$$E'^{0}_{Co^{3+}total/Co^{2+}total} = E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0.059 \cdot \log(1 + \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_1}}) - 0.059 \cdot \log(1 + \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_2}})$$

Le domaine de prédominance des complexes permet de déterminer les valeurs du potentiel normal apparent du couple Co^{3+}/Co^{2+} en milieu EDTA à pH>11 :



⊕ $pY^{4-} >> pK_{D_1}$ alors $1 >> \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_1}} >> \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_2}}$

$$E'^{0}_{Co^{3+}total/Co^{2+}total} = E^{0}_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1.83 \text{ Volt}$$

⊕ $pK_{D_2} << pY^{4-} << pK_{D_1}$

alors $1 >> \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_1}}$ mais $1 << \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_2}}$

$$E'^{0}_{Co^{3+}total/Co^{2+}total} = E^{0}_{Co^{3+}/Co^{2+}} - 0.059pK_{D2} + 0.059pY^{4-}$$

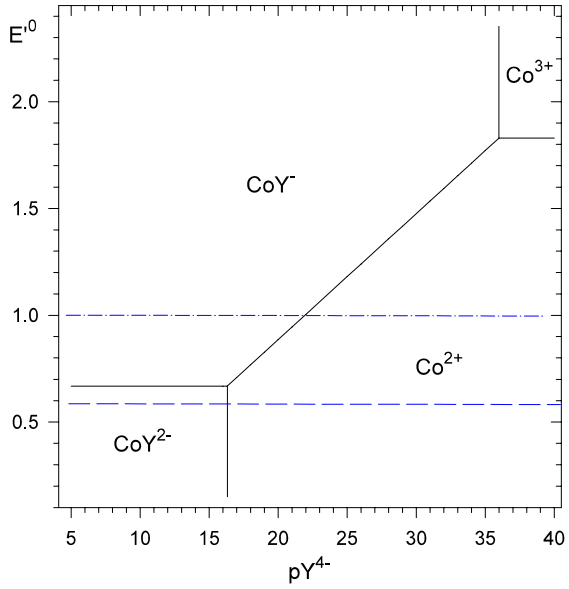
$$E'^{0}_{Co^{3+}total/Co^{2+}total} = -0.294 + 0.059pY^{4-}$$

⊕ $pY^{4-} << pK_{D_2}$

alors $1 << \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_2}}$ et $1 << \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_1}}$

$$E'^{0}_{Co^{3+}total/Co^{2+}total} = E^{0}_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0.059(pK_{D_1} - pK_{D_2})$$

$$E'^{0}_{Co^{3+}total/Co^{2+}total} = 0.668 \text{ Volt}$$



On peut constater qu'une faible quantité d'EDTA ($10^{-16.3}$ mol.l^{-1}) est suffisante pour faire descendre le potentiel du couple dans la zone de stabilité de l'eau (à pH≥11 : -0.9 Volt ≤ zone de stabilité de l'eau ≤ 1.0 Volt).