

Electrochimie des solutions

série 3

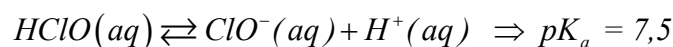
Exercice n°1

Soit le diagramme de Pourbaix du chlore. Les espèces listées dans le tableau suivant sont à 10^{-2} M et les solutions sont considérées comme diluées.

Espèce considérée	$\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{Cl}_2(\text{aq})$	$\text{ClO}^-(\text{aq})$	$\text{HClO}(\text{aq})$
n.o.	Cl = -1	Cl = 0	Cl = +1	Cl = +1

Le pKa du couple $\text{HClO}(\text{aq}) / \text{ClO}^-(\text{aq})$ vaut 7,5.

Les équations à considérer sont les suivantes :



$$E_{eq(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)} = 1,449 \text{ V}$$

$$E_{eq(\text{HClO}/\text{Cl}_2)} = 1,571 - 0,059 \text{ pH}$$

$$E_{eq(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} = E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^0 + 0,0295 \log \left(\frac{[\text{HClO}(\text{aq})]}{[\text{Cl}^-(\text{aq})]} \right) - 0,0295 \text{ pH}$$

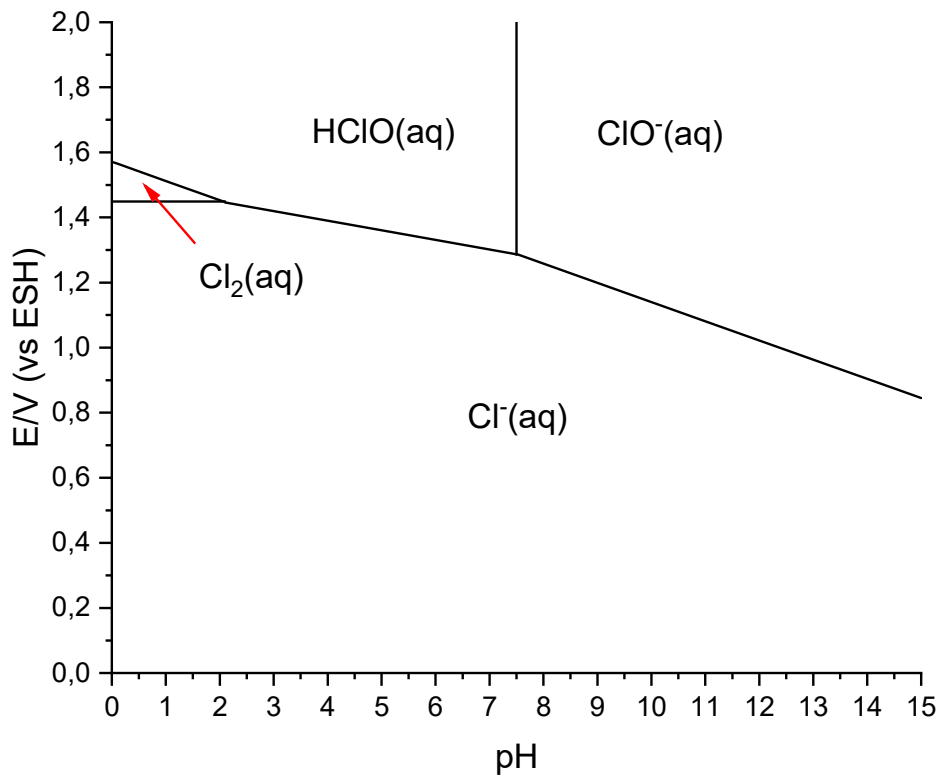
$$E_{eq(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)} = 1,73 - 0,059 \text{ pH}$$

A l'aide de ces équations et du diagramme de Pourbaix suivant, déterminer la valeur du potentiel standard du couple $\text{HClO} / \text{Cl}^-$.

En sachant que la concentration en $\text{HClO}(\text{aq})$ et en $\text{Cl}^-(\text{aq})$, le potentiel d'équilibre devient :

$$E_{eq(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} = E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^0 + 0,0295 \log \left(\frac{[\text{HClO}(\text{aq})]}{[\text{Cl}^-(\text{aq})]} \right) - 0,0295 \text{ pH} = E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^0 - 0,0295 \text{ pH}$$

En se basant sur le diagramme de Pourbaix ci-dessous, on s'aperçoit que la droite de cet équilibre doit rejoindre doit être connectée à celle qui décrit l'équilibre $\text{Cl}_2(\text{aq}) / \text{HClO}(\text{aq})$ ainsi que celle qui décrit l'équilibre $\text{Cl}^-(\text{aq}) / \text{Cl}_2(\text{aq})$ à leur point de concours.



Il faut donc déterminer le point de concours de ces deux droites, $E_{eq(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)} = 1,449 \text{ V}$ et

$$E_{eq(\text{HClO}/\text{Cl}_2)} = 1,571 - 0,059 \text{ pH} :$$

$$1,449 = 1,571 - 0,059 \text{ pH} \Rightarrow \text{pH} = 2,07$$

La droite $E_{eq(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} = E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^0 - 0,0295 \text{ pH}$ doit donc passer par le point de coordonnée (1,449 V ; 2,07) :

$$1,449 = E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^0 - 0,0295 \times 2,07 \Rightarrow E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^0 = 1,449 + 0,0295 \times 2,07 = 1,510 \text{ V (vs ESH)}$$

Le potentiel standard du couple étudié est de 1,510 V (vs ESH).

Exercice n°2

Tracer le diagramme de Pourbaix de H_2O_2 . H_2O_2 est un liquide miscible à l'eau en toute proportion et est considéré comme un soluté. Les espèces à considérer sont : $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$, $\text{HO}_2^-(\text{aq})$, $\text{O}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Les solutés seront considérés à 10^{-2} M et les gaz à $P = 1$ Bar. Les données sont les suivantes :

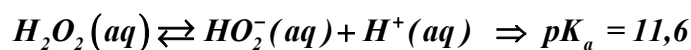
$$E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,763 \text{ V (vs ESH)} ; \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229 \text{ V (vs ESH)} ; \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 0,690 \text{ V (vs ESH)} ;$$

$$E_{\text{HO}_2^-/\text{H}_2\text{O}}^0 = ? ; \quad E_{\text{O}_2/\text{HO}_2^-}^0 = ? ; \quad pK_a(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6$$

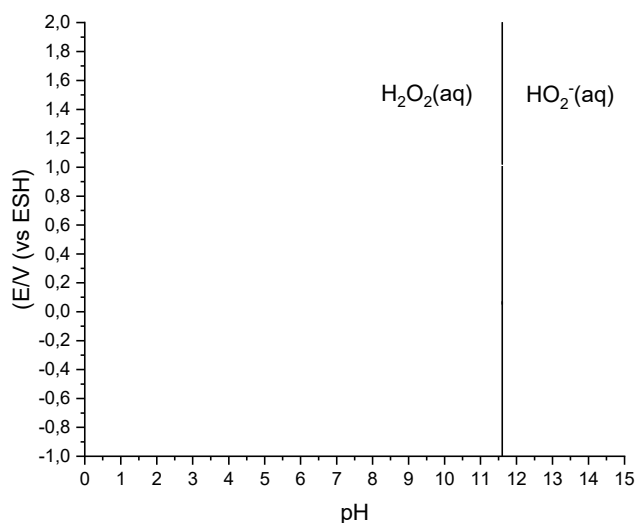
Dans un premier temps, on fait le bilan des espèces présentes en solutions en s'intéressant aux échanges d'électrons de l'atome d'oxygène. Alors que toutes les espèces sont en phase aqueuse, O_2 est gazeux car sa solubilité dans l'eau est de $8,24 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25°C . Le diagramme de Pourbaix sera tracé dans les conditions de référence de l'état standard : $298,15 \text{ K}$ (25°C).

Espèce considérée	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}^-(\text{aq})$	$\text{O}_2(\text{g})$
n.o.	$O = -2$	$O = -1$	$O = -1$	$O = 0$

1) Echanges de proton(s)



Si $\text{pH} < 11,6$ c'est $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ qui prédomine et si $\text{pH} > 11,6$, c'est $\text{HO}_2^-(\text{aq})$ qui prédomine :

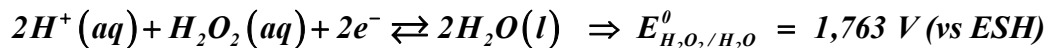


2) Echanges d'électron(s)

Aucune réaction par simple échange d'électron(s).

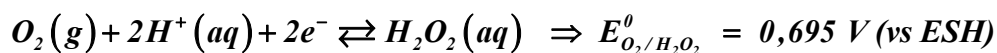
3) Echanges d'électron(s) et de proton(s)

$pH < 11,6$:



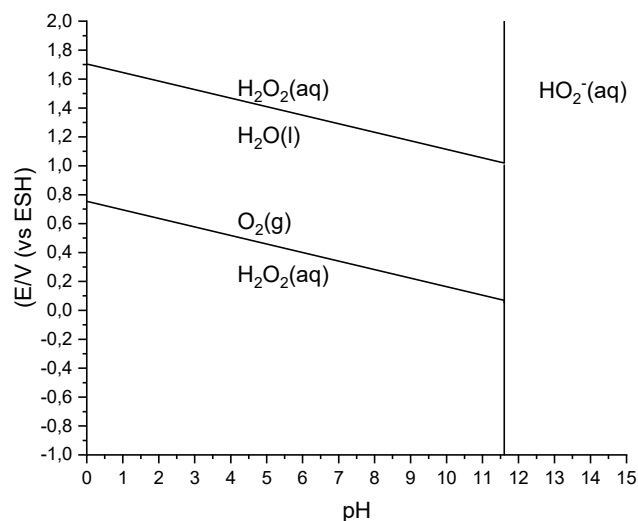
$$E_{eq(H_2O_2/H_2O)} = E_{H_2O_2/H_2O}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[H^+(aq)]^2 [H_2O_2(aq)]}{(C^0)^3} \right)$$

$$E_{eq(H_2O_2/H_2O)} = E_{H_2O_2/H_2O}^0 - 0,059 pH + \frac{0,059}{2} (-2) = 1,704 - 0,059 pH$$

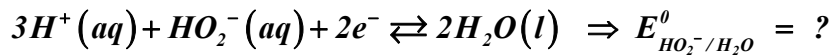


$$E_{eq(O_2/H_2O_2)} = E_{O_2/H_2O_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[H^+(aq)]^2 P_{O_2}}{[H_2O_2(aq)] C^0 P^0} \right)$$

$$E_{eq(O_2/H_2O_2)} = E_{O_2/H_2O_2}^0 - 0,059 pH + \frac{0,059}{2} (+2) = 0,754 - 0,059 pH$$



$pH > 11,6$:



$$E_{eq(HO_2^-/H_2O)} = E_{HO_2^-/H_2O}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[H^+(aq)]^3 [HO_2^-(aq)]}{(C^0)^4} \right)$$

$$E_{eq(HO_2^-/H_2O)} = E_{HO_2^-/H_2O}^0 - \frac{3}{2} 0,059 pH + \frac{0,059}{2} (-2) = E_{HO_2^-/H_2O}^0 - 0,059 - 0,089 pH$$

Pour trouver l'équation de cette droite, il faut procéder par continuité. Si on regarde le diagramme précédent, en se basant sur les espèces prédominantes, on s'aperçoit qu'elle doit être la prolongation de la droite : $E_{eq(H_2O_2/H_2O)} = 1,704 - 0,059 pH$ après $pH = 11,6$. Le point de concours entre ces deux droites est :

$$E_{eq(H_2O_2/H_2O)} = 1,704 - 0,059 \times 11,6 = 1,020$$

D'où :

$$E_{eq(HO_2^-/H_2O)} = E_{HO_2^-/H_2O}^0 - 0,059 - 0,089 pH$$

$$E_{HO_2^-/H_2O}^0 = 1,020 + 0,059 + 0,089 \times 11,6 = 2,111 \text{ V (vs ESH)}$$

On a donc :

$$E_{eq(HO_2^-/H_2O)} = 2,111 - 0,059 - 0,089 pH$$

$$E_{eq(HO_2^-/H_2O)} = 2,052 - 0,089 pH$$



$$E_{eq(O_2/HO_2^-)} = E_{O_2/HO_2^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[H^+(aq)] P_{O_2}}{[HO_2^-(aq)] P^0} \right)$$

$$E_{eq(O_2/HO_2^-)} = E_{O_2/HO_2^-}^0 - \frac{0,059}{2} pH + \frac{0,059}{2} (+2) = E_{O_2/HO_2^-}^0 + 0,059 - 0,030 pH$$

Pour trouver l'équation de cette droite, il faut procéder par continuité. Si on regarde le diagramme précédent, en se basant sur les espèces prédominantes, on s'aperçoit qu'elle doit être la prolongation de la droite : $E_{eq(O_2/H_2O_2)} = 0,754 - 0,059 pH$ après $pH = 11,6$. Le point de concours entre ces deux droites est :

$$E_{eq(O_2/H_2O_2)} = 0,754 - 0,059 \times 11,6 = 0,070 V$$

D'où :

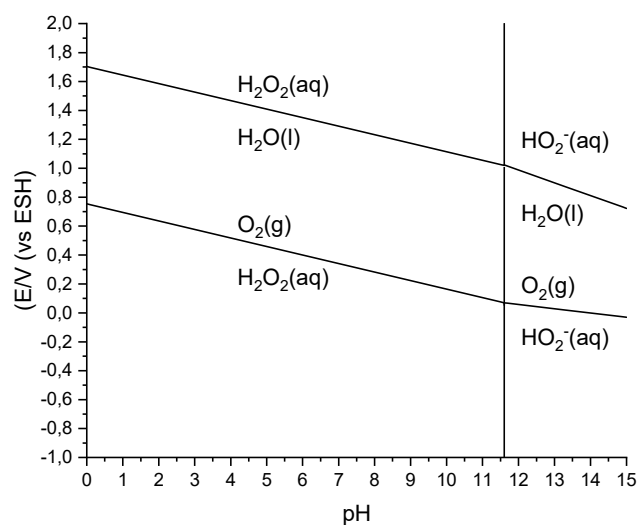
$$E_{eq(O_2/HO_2^-)} = E_{O_2/HO_2^-}^0 + 0,059 - 0,030 pH$$

$$E_{O_2/HO_2^-}^0 = 0,070 - 0,059 + 0,030 \times 11,6 = 0,359 V \text{ (vs ESH)}$$

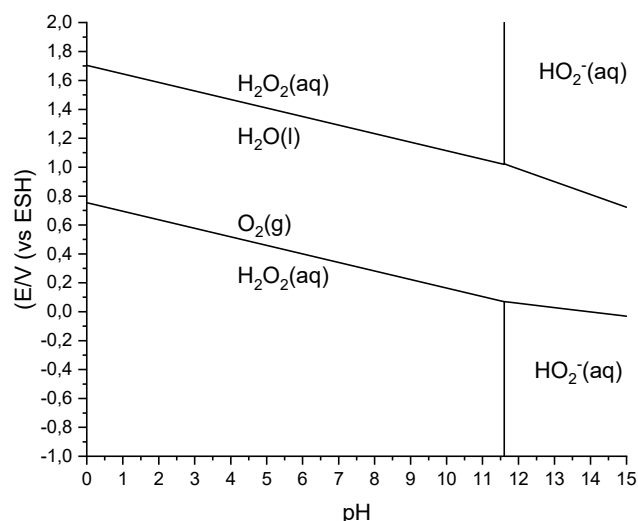
On a donc :

$$E_{eq(O_2/HO_2^-)} = 0,359 + 0,059 - 0,030 pH = 0,418 - 0,030 pH$$

$$E_{eq(O_2/HO_2^-)} = 0,418 - 0,030 pH$$



On peut à présent effacer la frontière qui sépare les domaines de $H_2O(l)$ et $O_2(g)$ car les deux sont stables. Même à $pH = 11,6$, on ne fera pas apparaître $OH^-(aq)$ car sa concentration est de $4 \times 10^{-3} M$ contre la concentration de l'eau qui est de $55,55 M$. Il en est de même pour les pH acides où on ne fait pas apparaître $H^+(aq)$.



Attendu que l'on génère $H_2O(l)$ et $O_2(g)$, on doit prendre en compte ce couple redox :

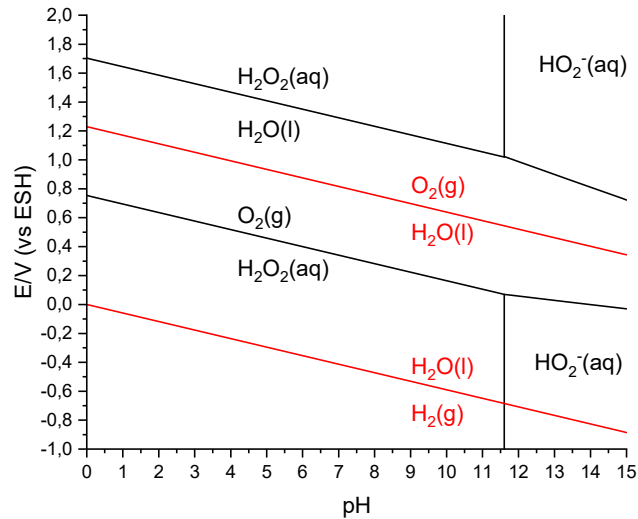
$$E_{eq(O_2/H_2O)} = 1,229 - 0,059 pH$$

Pour être complet, on doit prendre aussi en compte l'autre couple redox de l'eau :

$$E_{eq(H^+/H_2)} = -0,059 pH$$

4) Diagramme final

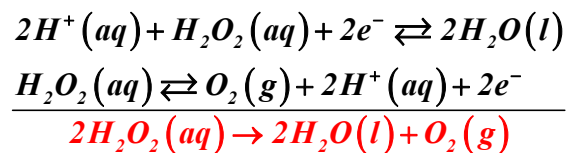
Le diagramme final sera :



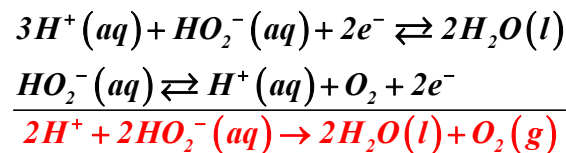
H₂O₂ est-il stable ?

D'après le diagramme de Pourbaix, on s'aperçoit que H₂O₂ est un oxydant (couples : H₂O₂/H₂O et HO₂⁻/H₂O) et un réducteur (couples : O₂/H₂O₂ et O₂/HO₂⁻), et ceci pour tout pH. On sera alors en présence des réactions suivantes :

pH < 11,6 :



pH > 11,6 :



En conclusion, H₂O₂ n'est pas thermodynamiquement stable.

Exercice n°3

Tracer le diagramme de Pourbaix de Fe. Les espèces à considérer sont : Fe(s), Fe²⁺(aq), Fe³⁺(aq), Fe(OH)₂(s), Fe(OH)₃(s). Les solutés seront considérés à 10⁻² M. Les données sont les suivantes :

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,770 \text{ V (vs ESH)} ; \quad E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,440 \text{ V (vs ESH)} ; \quad pK_s(Fe(OH)_2) = 15,1 ;$$

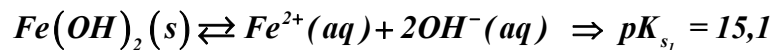
$$pK_s(Fe(OH)_3) = 38,0$$

Dans un premier temps, on fait le bilan des espèces présentes en solutions en s'intéressant aux échanges d'électrons de l'atome de fer. Le diagramme de Pourbaix sera tracé dans les conditions de référence de l'état standard : 298,15 K (25°C).

Espèce considérée	Fe (s)	Fe ²⁺ (aq)	Fe(OH) ₂ (s)	Fe ³⁺ (aq)	Fe(OH) ₃ (s)
n.o.	Fe = 0	Fe = +2	Fe = +2	Fe = +3	Fe = +3

1) Echanges de proton(s)

Les échanges de protons se font à travers la libération d'OH⁻ :

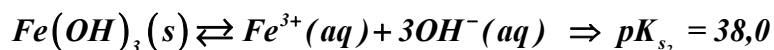


On doit trouver à quel pH la précipitation de Fe²⁺(aq) sous forme Fe(OH)₂ s'effectue :

$$K_{s_1} = [Fe^{2+}(aq)][OH^-(aq)]^2 \Rightarrow [OH^-(aq)] = \sqrt{K_{s_1} / [Fe^{2+}(aq)]}$$

$$pOH = -\log\left(\sqrt{K_{s_1} / [Fe^{2+}(aq)]}\right) = -\log\left(\sqrt{10^{-15,1} / 0,01}\right) = 6,55$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 6,55 = 7,45$$



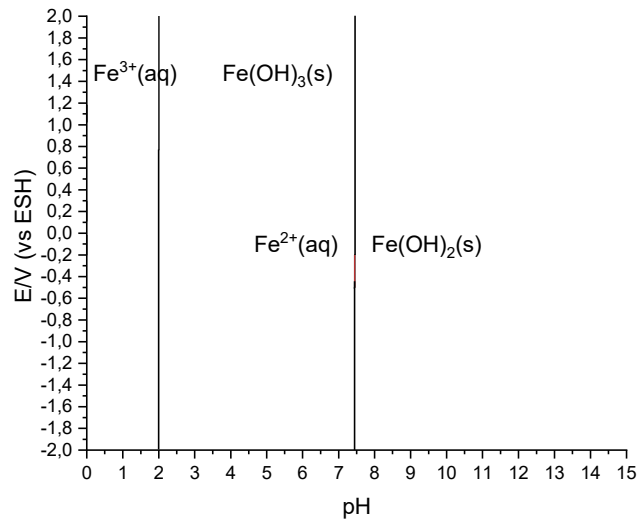
On doit trouver à quel pH la précipitation de Fe³⁺(aq) sous forme Fe(OH)₃ s'effectue :

$$K_{s_2} = [Fe^{3+}(aq)][OH^-(aq)]^3 \Rightarrow [OH^-(aq)] = \sqrt[3]{K_{s_2} / [Fe^{3+}(aq)]}$$

$$pOH = -\log\left(\sqrt[3]{K_{s_2} / [Fe^{3+}(aq)]}\right) = -\log\left(\sqrt[3]{10^{-38} / 0,01}\right) = 12$$

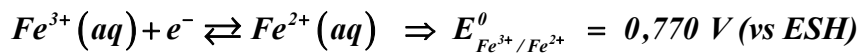
$$pH = 14 - pOH = 14 - 12 = 2$$

Le diagramme possède donc trois domaines de pH :



2) Echanges d'électron(s)

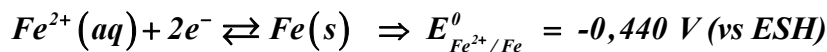
Pour un $pH < 2$:



$$E_{eq(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \log \left(\frac{[Fe^{3+}(aq)]}{[Fe^{2+}(aq)]} \right)$$

$$E_{eq(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,770 \text{ V}$$

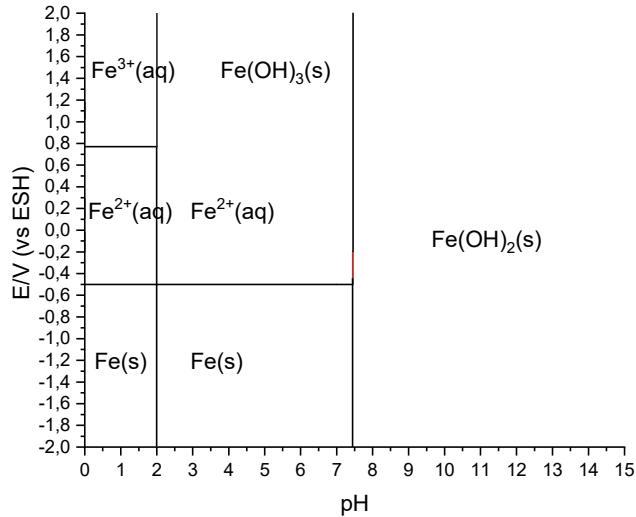
Pour un $pH < 7,45$:



$$E_{eq(Fe^{2+}/Fe)} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[Fe^{2+}(aq)]}{C^0} \right)$$

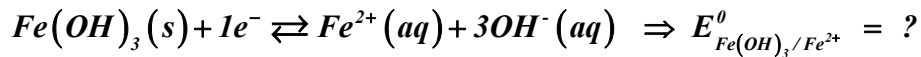
$$E_{eq(Fe^{2+}/Fe)} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{0,059}{2} (-2) = -0,440 - 0,059 = -0,499 \text{ V}$$

En implémentant ces deux droites sur le diagramme, on obtient :

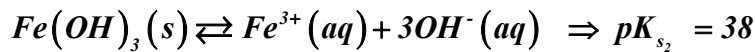


3) Echanges d'électron(s) et de proton(s)

Pour $2 < pH < 7,45$:



Pour cette équation, on peut procéder par étapes, la dissociation de $Fe(OH)_3(s)$ qui génère $Fe^{3+}(aq)$ puis sa réduction en $Fe^{2+}(aq)$:



$$E_{eq(Fe(OH)_3/Fe^{2+})} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \log \left(\frac{[Fe^{3+}(aq)]}{[Fe^{2+}(aq)]} \right)$$

On utilise K_{s_2} pour trouver la concentration de $Fe^{3+}(aq)$:

$$K_{s_2} = [Fe^{3+}(aq)][OH^-(aq)]^3 \Rightarrow [Fe^{3+}(aq)] = K_{s_2} / [OH^-(aq)]^3$$

$$[Fe^{3+}(aq)] = K_{s_2} [H^+(aq)]^3 / K_e^3$$

On réinjecte cette équation dans celle de Nernst :

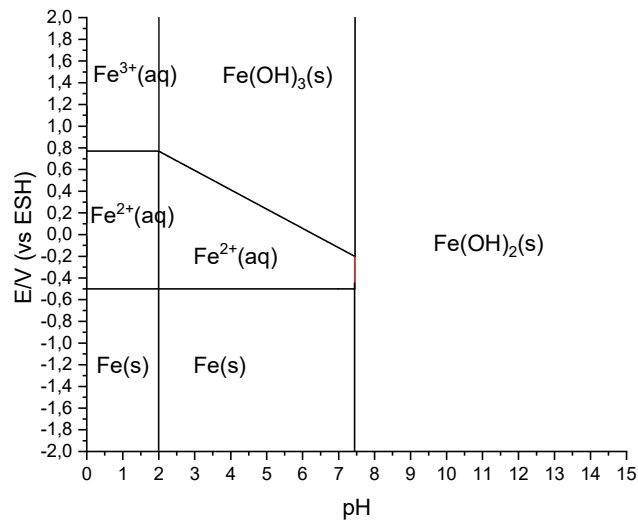
$$E_{eq(Fe(OH)_3/Fe^{2+})} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \log \left(\frac{[Fe^{3+}(aq)]}{[Fe^{2+}(aq)]} \right) = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \log \left(\frac{K_{s_2} [H^+(aq)]^3 / K_e^3}{[Fe^{2+}(aq)]} \right)$$

$$E_{eq(Fe(OH)_3/Fe^{2+})} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - 0,059 pK_{s_2} + 0,177 pK_e - 0,059 \log \left(\frac{[Fe^{2+}(aq)]}{C^0} \right) - 0,177 pH$$

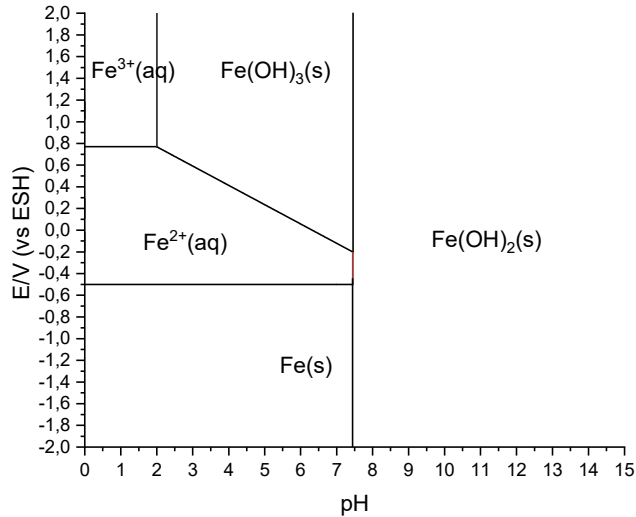
$$E_{eq(Fe(OH)_3/Fe^{2+})} = 0,770 - 0,059 \times 38 + 0,177 \times 14 - 0,059 \times (-2) - 0,177 pH$$

$$E_{eq(Fe(OH)_3/Fe^{2+})} = 1,124 - 0,177 pH$$

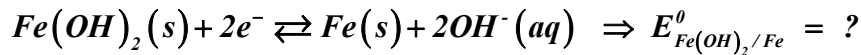
On ajoute cette droite sur le diagramme :



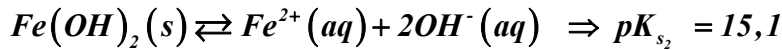
On peut dès à présent enlever la séparation verticale entre les deux domaines de $Fe^{2+}(aq)$ car il s'agit de la même espèce. Il en est de même pour $Fe(s)$:



Pour $pH > 7,45$:



Pour cette équation, on peut procéder par étapes, la dissociation de $Fe(OH)_2(s)$ qui génère Fe^{2+} puis sa réduction en Fe :



$$E_{eq(Fe(OH)_2/Fe)} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[Fe^{2+}(aq)]}{C^0} \right)$$

On utilise K_{s_1} pour trouver la concentration de $Fe^{2+}(aq)$:

$$K_{s_1} = [Fe^{2+}(aq)][OH^-(aq)]^2 \Rightarrow [Fe^{2+}(aq)] = K_{s_1} / [OH^-(aq)]^2$$

$$[Fe^{2+}(aq)] = K_{s_1} [H^+(aq)]^2 / K_e^2$$

On réinjecte cette équation dans celle de Nernst :

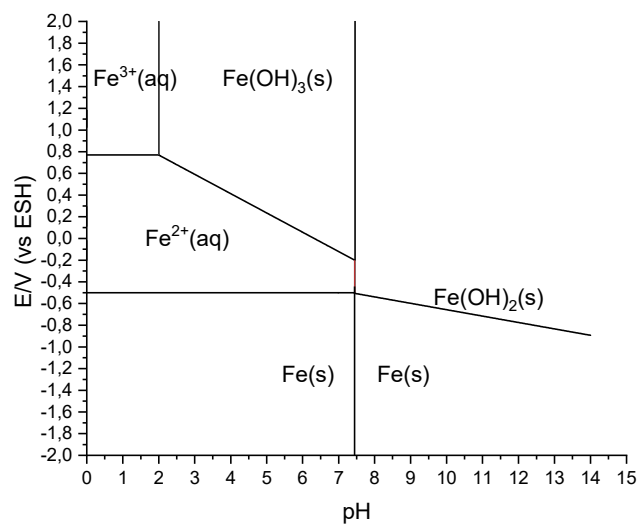
$$E_{eq(Fe(OH)_2/Fe)} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[Fe^{2+}(aq)]}{C^0} \right) = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{K_{s_1} [H^+(aq)]^2 / K_e^2}{(C^0)^2} \right)$$

$$E_{eq(Fe(OH)_2/Fe^{2+})} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 - \frac{0,059}{2} pK_{s_2} + 0,059 pK_e - 0,059 pH$$

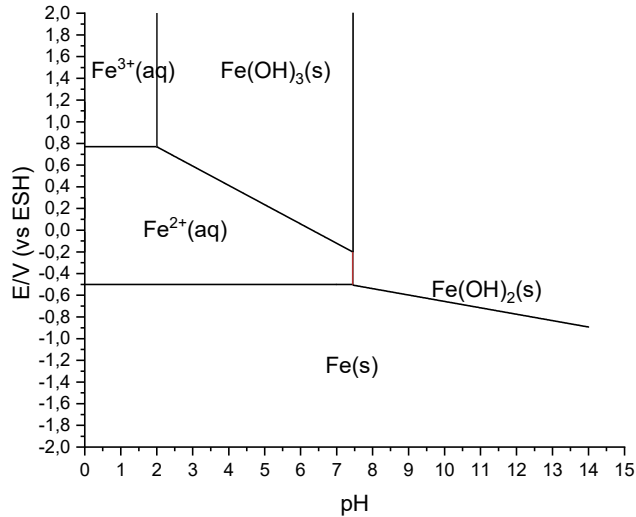
$$E_{eq(Fe(OH)_2/Fe^{2+})} = -0,440 - 0,030 \times 15,1 + 0,059 \times 14 - 0,059 pH$$

$$E_{eq(Fe(OH)_2/Fe^{2+})} = -0,067 - 0,059 pH$$

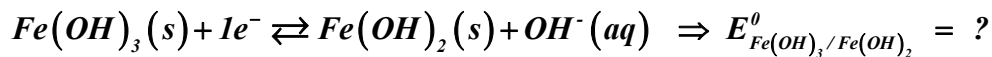
On ajoute cette droite sur le diagramme :



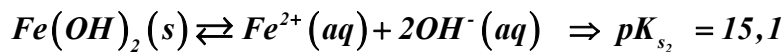
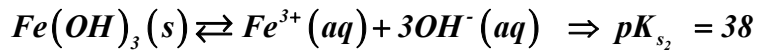
On peut dès à présent enlever la séparation verticale entre les deux domaines de Fe(s) car il s'agit de la même espèce :



D'après le tableau qui retrace le bilan des espèces, pour $pH > 7,45$, il reste :



Pour cette équation, on peut procéder par étapes, la dissociation de $Fe(OH)_3(s)$ qui génère $Fe^{3+}(aq)$, la dissociation de $Fe(OH)_2(s)$ qui génère $Fe^{2+}(aq)$ puis la réduction $Fe^{3+}(aq)$ en $Fe^{2+}(aq)$:



$$E_{eq(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \log \left(\frac{[Fe^{3+}(aq)]}{[Fe^{2+}(aq)]} \right)$$

Les concentrations en $Fe^{3+}(aq)$ provenant de $Fe(OH)_3(s)$ et en $Fe^{2+}(aq)$ provenant de $Fe(OH)_2(s)$ on été déjà exprimées comme :

$$[Fe^{3+}(aq)] = K_{s_2} [H^+(aq)]^3 / K_e^3$$

$$[Fe^{2+}(aq)] = K_{s_1} [H^+(aq)]^2 / K_e^2$$

On réinjecte ces deux concentrations dans l'équation de Nernst :

$$E_{eq(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \log \left(\frac{[Fe^{3+}(aq)]}{[Fe^{2+}(aq)]} \right)$$

$$E_{eq(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \log \left(\frac{K_{s_2} [H^+(aq)]^3 / K_e^3}{K_{s_1} [H^+(aq)]^2 / K_e^2} \right)$$

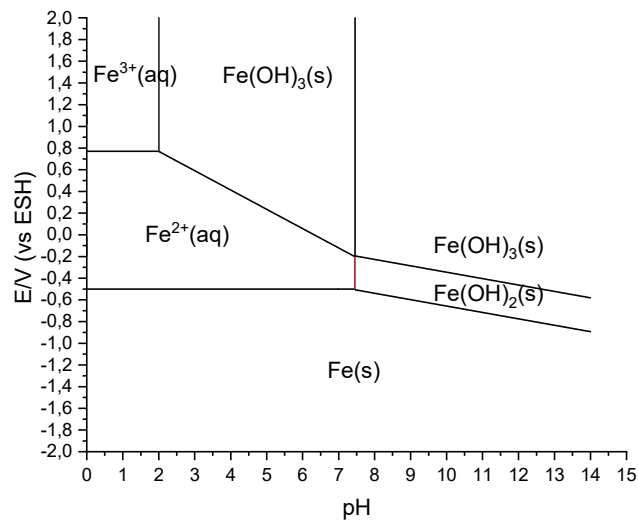
$$E_{eq(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \log \left(\frac{K_{s_2} [H^+(aq)]}{K_{s_1} K_e} \right)$$

$$E_{eq(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - 0,059 pK_{s_2} + 0,059 pK_{s_1} + 0,059 pK_e - 0,059 pH$$

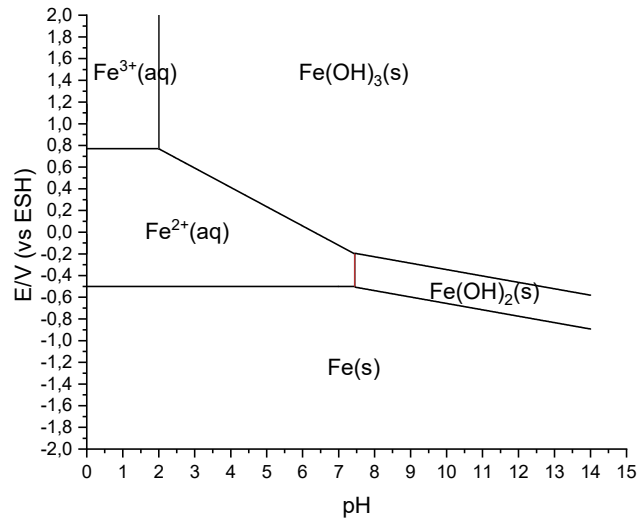
$$E_{eq(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)} = 0,770 - 0,059 \times 38 + 0,059 \times 15,1 + 0,059 \times 14 - 0,059 pH$$

$$E_{eq(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)} = 0,245 - 0,059 pH$$

On ajoute cette droite sur le diagramme :



On peut dès à présent enlever la séparation verticale entre les deux domaines de $Fe(OH)_3(s)$ car il s'agit de la même espèce :



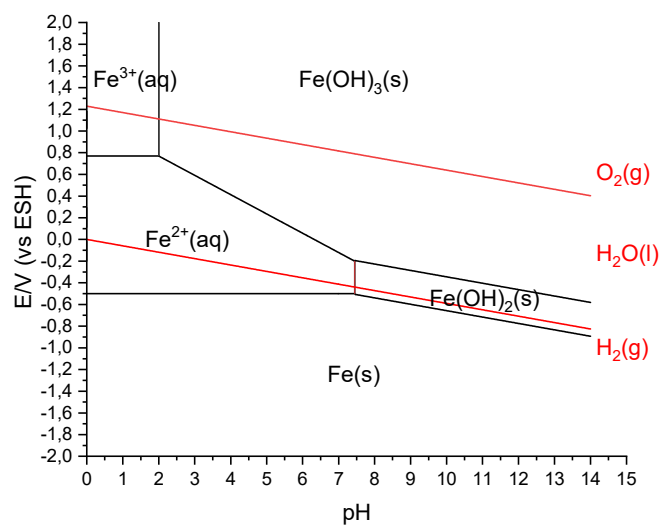
En superposant au diagramme de Pourbaix du fer celui de l'eau, répondre aux questions suivantes.

Le fer est-il stable dans l'eau ?

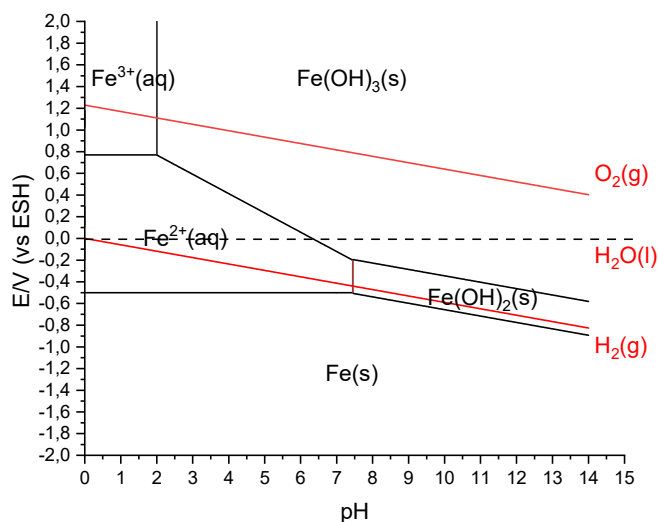
On doit ajouter sur le diagramme de Pourbaix du fer celui de l'eau dont les équations sont les suivantes :

$$E_{eq(O_2/H_2O)} = 1,229 - 0,059 pH$$

$$E_{eq(H^+/H_2)} = -0,059 pH$$



Pour répondre à cette question, il faut considérer une droite parallèle à l'axe des abscisses dont l'ordonnée à l'origine est à $E = 0$ V (droite en pointillés) :



On voit qu'à tout pH, on n'est pas dans le domaine de stabilité du fer.

Quelles sont les composés du fer observable à pH acide et à pH basique ?

En utilisant la même droite, on s'aperçoit qu'à $pH < 7$, on est en présence de Fe^{2+} et qu'à $pH > 7$, on est en présence de $Fe(OH)_3$.