

Electrochimie des solutions

Stabilité des espèces redox en solution aqueuse

Introduction

⇒ Pour comprendre la stabilité des espèces redox en solution aqueuse à base d'eau pure, il faut:

⇒ faire un bilan des espèces issues de la substance étudiée en solution et considérer leurs propriétés redox et acido-basiques.

⇒ établir l'équation de Nernst qui régit l'équilibre électrode/espèce(s) électro-active(s) en fonction du pH de la solution aqueuse.

⇒ On établit alors le diagramme de Pourbaix de la substance étudiée. Ce diagramme retrace les différents domaines de prédominance des espèces issues de cette substance en fonction du pH de la solution aqueuse.

⇒ Pour connaître la stabilité de ces différentes espèces dans l'eau en fonction du pH, il faut superposer au diagramme de Pourbaix de la substance étudiée celui de l'eau.

⇒ Les diagrammes de Pourbaix sont établis en général à 298,15 K (sinon la température est précisée), en solution diluée (les activités sont prises égales aux concentrations) et à concentration en soluté donnée.

Stabilité des espèces redox en solution aqueuse

- ⇒ Pour comprendre la stabilité des espèces redox en solution aqueuse en présence d'un ligand, il faut:
- ⇒ établir l'équation de Nernst qui régit l'équilibre électrode/espèce(s) électro-active(s) en fonction des espèces chimiques présentes en fonction de la concentration du ligand.
- ⇒ Cette partie sera traitée en séance d'exercices.

Le diagramme de Pourbaix

Etablissement du diagramme de Pourbaix du solvant H₂O

⇒ Bilan des espèces issues de l'eau par échange d'électron(s) et/ou de proton(s):

↪ les espèces à considérer sont: H₂O(l), H⁺(aq), OH⁻(aq), H₂(g) et O₂(g) dissout. Sachant que H⁺(aq) et OH⁻(aq) sont liés à travers l'autoprotolyse de l'eau, on ne considéra que la réaction redox H⁺(aq)/ H₂(g).

↪ On peut alors consigner ces différentes espèces dans un tableau qui fera apparaître le nombre d'oxydation (n.o.) de l'atome siège du transfert électronique:

Espèce considérée	H ₂ O(l)	O ₂ (g)	H ₂ (g)	H ⁺ (aq)
n.o.	O = -2	O = 0	H = 0	H = +1

⇒ En se basant sur le tableau précédent on doit considérer deux types de réaction:

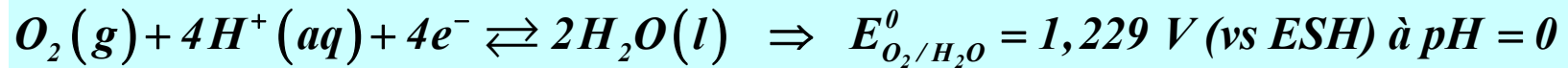
↪ transfert de proton(s): H⁺(aq)/H₂O(l) et H₂O(l)/OH⁻(aq)

↪ transfert d'électron(s) et proton(s): H⁺(aq)/H₂(g) et O₂(g)/H₂O(l)

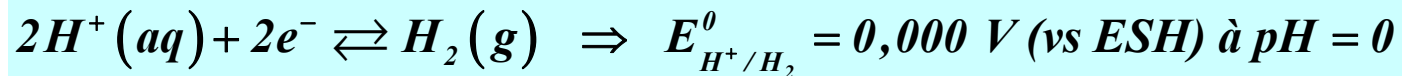
⇒ Les frontières des équilibres liés à ces deux couples seraient situées à pH = 0 et à pH = 14. Il s'agit de deux droites parallèles à l'axe des ordonnées (E_{eq}) qui sont les limites du diagramme de Pourbaix de l'eau (pH = 0 et pH = 14).

Stabilité des espèces redox en solution aqueuse

⇒ On doit alors regarder uniquement les réactions redox suivantes en considérant les gaz comme parfait à pression de 1 bar:



$$E_{eq(O_2/H_2O)} = E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{0,059}{4} \log \left(\frac{(a_{H^+(aq)})^4 (a_{O_2(g)})}{(a_{H_2O(l)})^2} \right) = 1,229 - 0,06 \text{ pH}$$

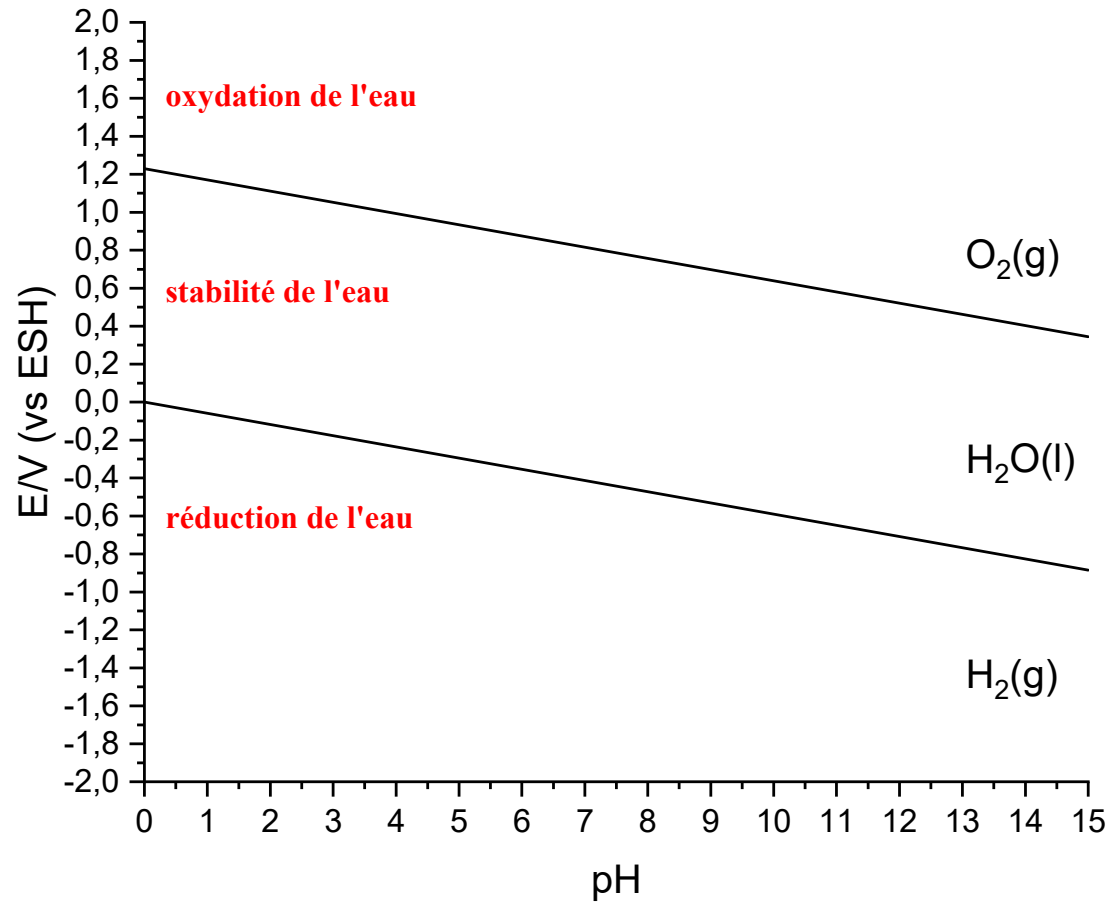


$$E_{eq(H^+/H_2)} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{(a_{H^+(aq)})^2}{(a_{H_2(g)})} \right) = 0,000 - 0,06 \text{ pH}$$

$$(a_{O_2(g)}) = \frac{P_{O_2}}{P^0} = 1, \quad (a_{H_2(g)}) = \frac{P_{H_2}}{P^0} = 1 \text{ et } (a_{H_2O(l)}) = 1$$

Stabilité des espèces redox en solution aqueuse

⇒ On peut dès à présent représenter le diagramme de Pourbaix de l'eau: $E_{eq} = f(\text{pH})$:



⇒ Les courbes sur ce diagramme délimitent des zones de stabilité.

Etablissement du diagramme de Pourbaix des non-métaux: chlore

⇒ Bilan des espèces issues du chlore par échange d'électron(s) et/ou de proton(s):

⇒ les espèces à considérer sont: $\text{Cl}_2(\text{aq})$, $\text{HClO}(\text{aq})$, $\text{ClO}^-(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$.

⇒ On ne considéra pas les chlorites, chlorates et perchlorates pour lesquels les degrés d'oxydation du chlore sont de +3, +5 et +7 car ils sont obtenus dans des milieux très oxydants. On se placera dans des conditions où H_2 et O_2 sont tous deux absents du solvant.

⇒ On choisit arbitrairement que les espèces en solution ont une concentration de 10^{-2} M , ce qui permet à Cl_2 d'être soluble en phase aqueuse (solubilité de Cl_2 : $\sim 6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25°C).

⇒ On peut alors consigner ces différentes espèces dans un tableau qui fera apparaître le nombre d'oxydation (n.o.) de l'atome siège du transfert électronique:

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

⇒ En se basant sur le tableau précédent on doit considérer trois types de réaction:

⇒ transfert d'électron(s): $\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$

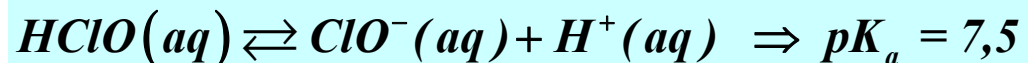
Stabilité des espèces redox en solution aqueuse

↪ transfert de proton(s): $\text{HClO}(\text{aq})/\text{ClO}^-(\text{aq})$

↪ transfert d'électron(s) et de proton(s): $\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{aq})$, $\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{aq})$ et $\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$

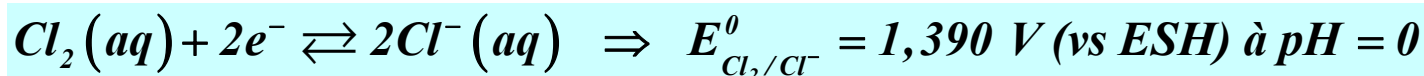
⇒ Pour dessiner le diagramme, il faut trouver toutes les équations de Nernst et acido-basique liées à ces différentes espèces. On commence par les échanges simples: transfert d'électron(s) et transfert de proton(s).

↪ transfert de proton(s):



>> Cette équation établit une frontière à $\text{pH} = 7,5$. Il conviendra donc de considérer HClO pour un $\text{pH} < 7,5$ et ClO^- pour un $\text{pH} > 7,5$.

↪ transfert d'électron(s):

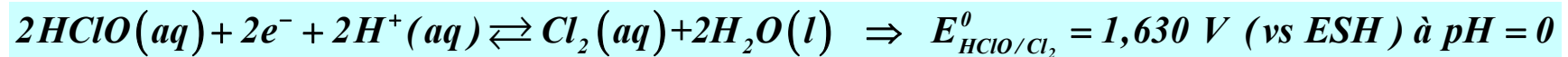


>> Cette équation permet de calculer le potentiel d'équilibre E_{eq} à travers la loi de Nernst.

Stabilité des espèces redox en solution aqueuse

$$E_{eq(Cl_2/Cl^-)} = E_{Cl_2/Cl^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{(a_{Cl_2(aq)})}{(a_{Cl^-(aq)})^2} \right)$$
$$E_{eq(Cl_2/Cl^-)} = E_{Cl_2/Cl^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[Cl_2(aq)] C^0}{[Cl^-(aq)]^2} \right) = 1,449 \text{ V}$$

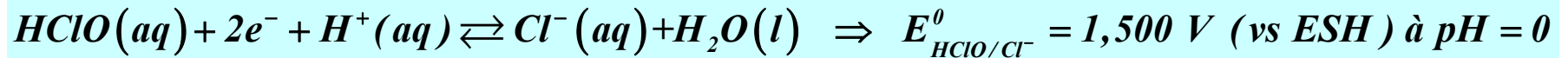
↪ transfert d'électron(s) et de proton(s):



$$E_{eq(HClO/Cl_2)} = E_{HClO/Cl_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{(a_{HClO(aq)})^2 (a_{H^+(aq)})^2}{(a_{Cl_2(aq)}) (a_{H_2O(aq)})^2} \right)$$
$$E_{eq(HClO/Cl_2)} = E_{HClO/Cl_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[HClO(aq)]^2 [H^+(aq)]^2}{[Cl_2(aq)] (C^0)^3} \right)$$
$$E_{eq(HClO/Cl_2)} = 1,571 - 0,059 \text{ pH}$$

Stabilité des espèces redox en solution aqueuse

>> Cette équation est valable pour le domaine $0 \leq \text{pH} \leq 7,5$ et son point d'intersection avec $E_{\text{eq}} = 1,449 \text{ V}$ est à $\text{pH} = 2,07$.

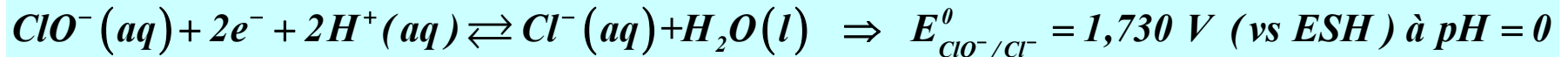


$$E_{\text{eq}(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} = E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{(a_{\text{HClO}(aq)})(a_{\text{H}^+(aq)})}{(a_{\text{Cl}^-(aq)})(a_{\text{H}_2\text{O}(aq)})} \right)$$
$$E_{\text{eq}(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} = E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{HClO}(aq)][\text{H}^+(aq)]}{[\text{Cl}^-(aq)]C^0} \right)$$
$$E_{\text{eq}(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} = 1,500 - 0,0295 \text{ pH}$$

>> Cette équation est valable pour le domaine $2,07 \leq \text{pH} \leq 7,5$.

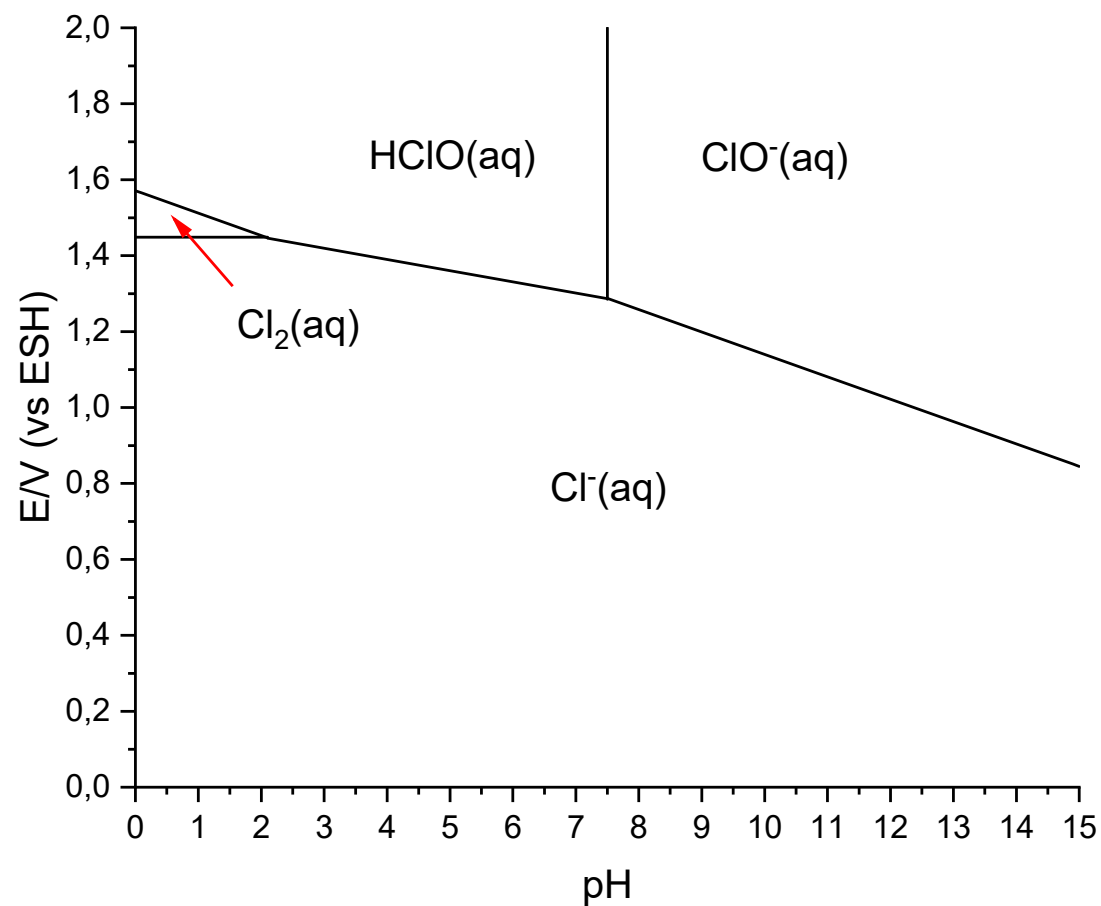
Stabilité des espèces redox en solution aqueuse

>> A partir de $\text{pH} \geq 7,5$, on doit considérer ClO^- .



$$E_{eq(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)} = E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{(a_{\text{ClO}^-(aq)}) (a_{\text{H}^+(aq)})^2}{(a_{\text{Cl}^-(aq)}) (a_{\text{H}_2\text{O}(aq)})} \right)$$
$$E_{eq(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)} = E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{ClO}^-(aq)] [\text{H}^+(aq)]^2}{[\text{Cl}^-(aq)] C^0} \right)$$
$$E_{eq(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)} = 1,73 - 0,059 \text{ pH}$$

⇒ Le diagramme de Pourbaix du Chlore est le suivant:



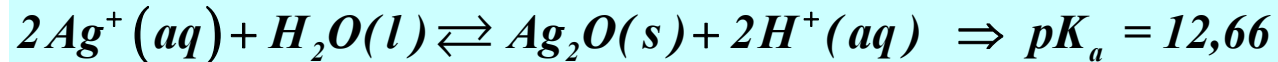
Etablissement du diagramme de Pourbaix des métaux: Argent

- ⇒ Bilan des espèces issues de l'eau par échange d'électron(s) et/ou de proton(s):
- ⇒ les espèces à considérer sont: Ag(s) , AgO(s) , $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ et $\text{Ag}^+(\text{aq})$.
- ⇒ On choisit arbitrairement que les espèces en solution ont une concentration de 10^{-2} M.
- ⇒ On peut alors consigner ces différentes espèces dans un tableau qui fera apparaître le nombre d'oxydation (n.o.) de l'atome siège du transfert électronique:

Espèce considérée	Ag(s)	$\text{Ag}_2\text{O(s)}$	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	AgO(s)
n.o.	$\text{Ag} = 0$	$\text{Ag} = +1$	$\text{Ag} = +1$	$\text{Ag} = +2$

- ⇒ En se basant sur le tableau précédent on doit considérer trois types de réaction:
- ⇒ transfert d'électron(s): $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag(s)}$
- ⇒ transfert de proton(s): $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}_2\text{O(s)}$
- ⇒ transfert d'électron(s) et de proton(s): $\text{Ag}_2\text{O(s)}/\text{Ag(s)}$, $\text{AgO(s)}/\text{Ag}_2\text{O(s)}$, $\text{AgO(s)}/\text{Ag}^+(\text{aq})$

↪ transfert de proton(s):

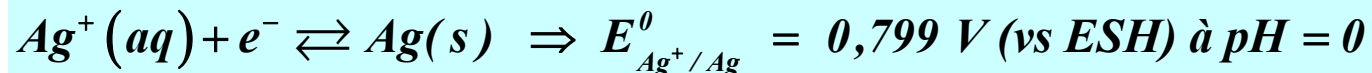


$$K_a = \frac{(a_{Ag_2O(s)}) (a_{H^+(aq)})^2}{(a_{Ag^+(aq)})^2 (a_{H_2O(aq)})} = \frac{[H^+(aq)]^2}{[Ag^+(aq)]^2} \Rightarrow pK_a = 2pH - 2 \log([Ag^+(aq)] / C^0)$$

$$pH = 1/2 pK_a + \log([Ag^+(aq)] / C^0) = 8,33$$

>> Cette équation établit une frontière à pH = 8,33. Il conviendra donc de considérer Ag⁺ pour un pH < 8,33 et Ag₂O pour un pH > 8,33.

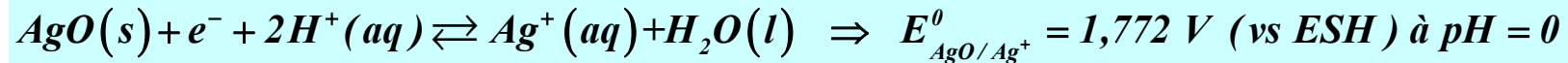
↪ transfert d'électron(s):



$$E_{eq(Ag^+/Ag)} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \log \left(\frac{(a_{Ag^+(aq)})}{(a_{Ag(s)})} \right) = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \log([Ag^+(aq)] / C^0) = 0,681 \text{ V}$$

↪ transfert d'électron(s) et de proton(s):

>> Pour $pH < 8,33$ on doit considérer les transferts avec $Ag^+(aq)$



$$E_{eq(AgO/Ag^+)} = E_{AgO/Ag^+}^0 + 0,059 \log \left(\frac{(a_{AgO(s)}) (a_{H^+(aq)})^2}{(a_{Ag^+(aq)}) (a_{H_2O(aq)})} \right)$$

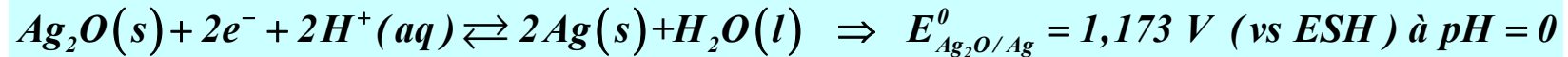
$$E_{eq(AgO/Ag^+)} = E_{AgO/Ag^+}^0 + 0,059 \log \left(\frac{[H^+(aq)]^2}{[Ag^+(aq)] C^0} \right)$$

$$E_{eq(AgO/Ag^+)} = 1,772 - 0,118 \text{ pH} + 0,118$$

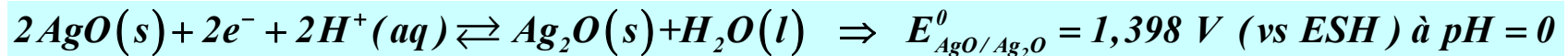
$$E_{eq(AgO/Ag^+)} = 1,890 - 0,118 \text{ pH}$$

Stabilité des espèces redox en solution aqueuse

>> Pour $pH > 8,33$ on doit considérer les transferts avec $Ag_2O(s)$

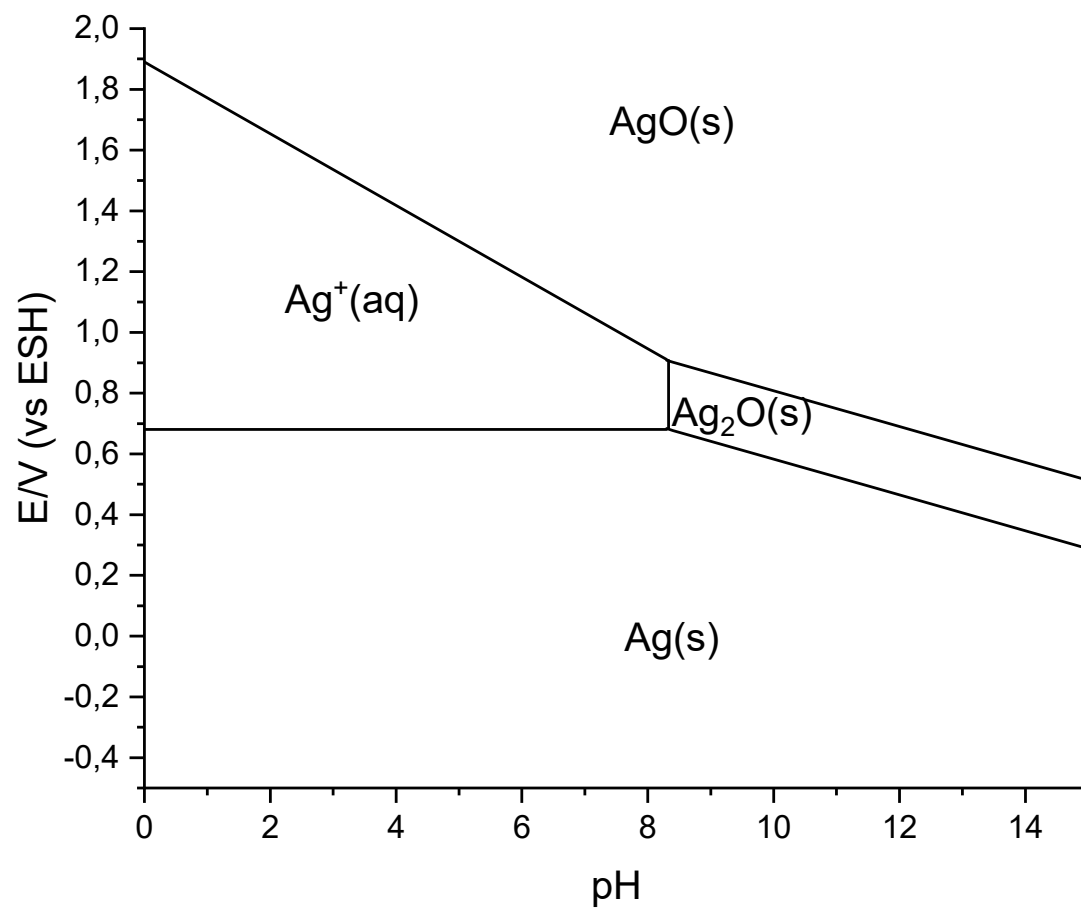


$$E_{eq(Ag_2O/Ag)} = E_{Ag_2O/Ag}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{(a_{Ag_2O(s)}) (a_{H^+(aq)})^2}{(a_{Ag(s)}) (a_{H_2O(aq)})} \right)$$
$$E_{eq(Ag_2O/Ag)} = E_{Ag_2O/Ag}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[H^+(aq)]^2}{(C^0)^2} \right) = 1,173 - 0,059 \text{ pH}$$



$$E_{eq(AgO/Ag_2O)} = E_{AgO/Ag_2O}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{(a_{AgO(s)}) (a_{H^+(aq)})^2}{(a_{Ag_2O(s)}) (a_{H_2O(aq)})} \right)$$
$$E_{eq(AgO/Ag_2O)} = E_{AgO/Ag_2O}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[H^+(aq)]^2}{(C^0)^2} \right) = 1,398 - 0,059 \text{ pH}$$

⇒ Le diagramme de Pourbaix de l'argent est le suivant:



Utilisation du diagramme de Pourbaix

Utilisation des diagrammes de Pourbaix

⇒ On peut utiliser le diagramme de Pourbaix des espèces issues d'un élément pour connaître la prédominance de chacune d'elle en fonction du pH.

⇒ On peut superposer le diagramme de Pourbaix de l'eau à celui des espèces issues d'un élément donné pour prédire la stabilité électrochimique de ces dernières en fonction du pH.

⇒ Dans le cas des métaux, la superposition du diagramme de Pourbaix à celui du métal étudié permet de prédire la corrosion de ce dernier. La corrosion fera l'objet d'un chapitre particulier.

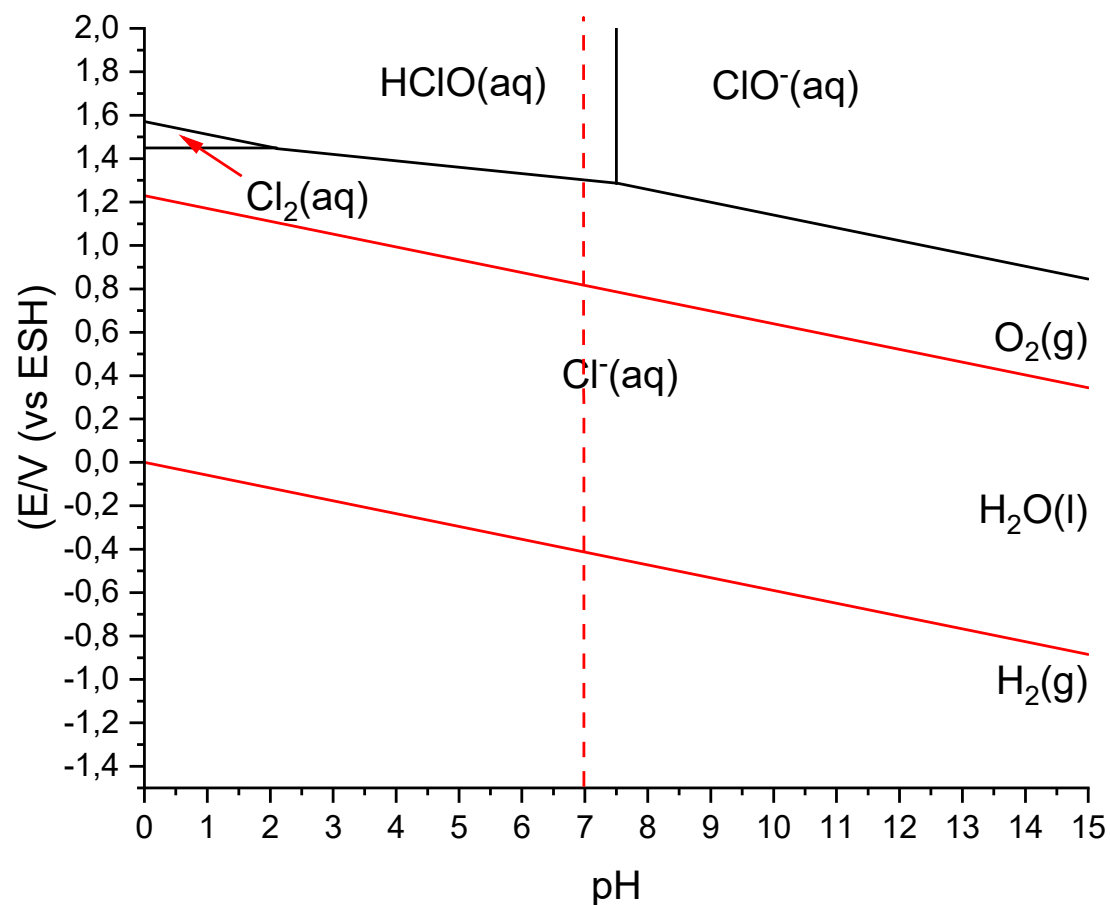
⇒ La superposition du diagramme de Pourbaix de l'eau et de celui d'une espèce engagée dans une électrolyse en phase aqueuse nous permet de prédire les réactions aux électrodes en fonction du pH.

>> En fonction de l'évolution du pH de la phase aqueuse au cours d'une l'électrolyse (le cas échéant), on peut prédire si les réactions d'électrodes varient en fonction du temps d'électrolyse d'une espèce déterminée.

>> L'interprétation des diagrammes superposés permet de connaître la nature des produits formés au cours d'une électrolyse en phase aqueuse.

Interprétation des diagrammes de Pourbaix

⇒ Si dessous la superposition des diagrammes de Pourbaix de l'eau et du chlore:



Stabilité des espèces redox en solution aqueuse

↪ Cl_2 n'existe pas en milieu neutre ou basique, il dismute: $2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}^-$

↪ En revanche, si l'on ajoute un acide à de l'eau de javel (NaClO), on produit du Cl_2 gazeux (médiatisation).

↪ Si on procède à l'électrolyse d'une solution aqueuse de NaCl à faible concentration, ici 10^{-2} M, les réactions aux électrodes sont préférentiellement (sans prendre en compte la cinétique du transfert électronique):

>> A l'anode: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$

>> A cathode: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$

>> En augmentant le pH de la solution aqueuse par consommation de H^+ à la cathode, on pourrait produire de l'eau de javel si la concentration en Cl^- est très importante (NaCl à la saturation).