

Fiche C7 – Oxydo-réduction, électrochimie

Définitions et variables

- **Nombre, degré, d'oxydation (no, do)** d'une espèce : nombre d'électrons en moins par rapport à l'atome neutre correspondant.
- Chaque espèce a un **pouvoir oxydant** qui lui est propre. Il traduit sa capacité à capter (**oxydant** qui se **réduit**) ou à céder (**réducteur** qui s'**oxyde**) un ou plusieurs électrons. Un **couple redox** est une **paire d'éléments oxydant / réducteur** associés. Une **réaction d'oxydoréduction** (« o.r. ») est un **échange d'un ou plusieurs électrons entre deux couples redox**.

Classification électrochimique d'éléments (Cé)

Exemples :

→ Oxydants pouvant oxyder le fer :

$Pb^{2+}, H^+, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ag^+, O_2, Au^{3+}$

→ Oxydants pouvant oxyder le cuivre :

$Fe^{3+}, Ag^+, O_2, Au^{3+}$

→ Oxydants pouvant oxyder l'or :

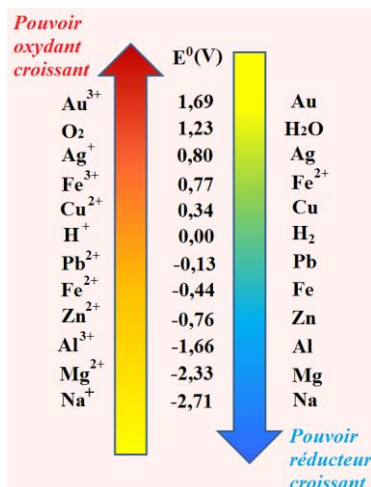
aucun des éléments de cette classification

→ Réducteurs pouvant réduire les ions argent :

$Fe^{2+}, Cu, H_2, Pb, Fe, Zn, Al, Mg, Na$

→ Réducteurs pouvant réduire les ions zinc :

Al, Mg, Na



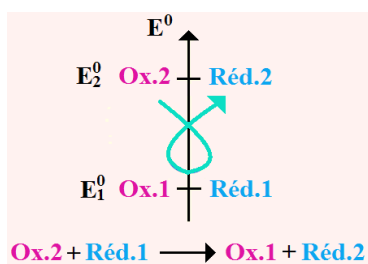
- Les **règles** d'une **réaction d'o.r.** peuvent se formuler avec la **règle** du « **gamma** »

$Ox.2$ étant ici l'oxydant le plus fort,

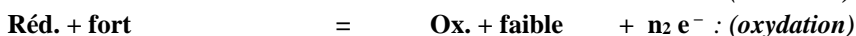
$Ox.1$, l'oxydant le plus faible,

$Réd.1$ le réducteur le plus fort,

$Réd.2$ le réducteur le plus faible.



Les 2 demi-équations redox et l'équation bilan s'écrivent ($a \times n_1 = b \times n_2$) :



- **Électrolyse**

Avec apport d'énergie **électrique**, réaction inverse de l'oxydoréduction naturelle. L'**anode**, où se produit l'**oxydation**, est reliée au pôle **positif** du générateur électrique, la **cathode**, où se produit la **réduction**, est reliée au pôle **négatif**.

- **Corrosion**

Métal transformé en ions métalliques ou en **composé solide**

dans lequel il est présent sous forme oxydée → disparition totale

. Par **voie sèche** : avec dioxygène de l'air. Spontanée et lente. Dès que la pression partielle en O₂ au dessus du métal est supérieure à P_{O₂ eq} telle que :

$$\Delta_r G^\circ_{\text{oxydation}}(T) = -RT \ln(P_{\text{O}_2 \text{ eq}} / P^\circ)$$

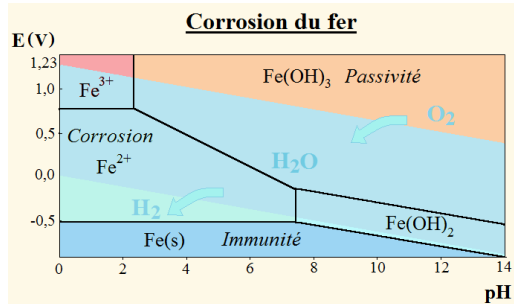
. Par **voie humide** : avec O₂ et lorsque les agents oxydants sont en solution.

Réactions électrochimiques avec oxydation à l'anode et réduction à la cathode. L'oxydation est celle du métal, le métal servant lui-même d'anode.

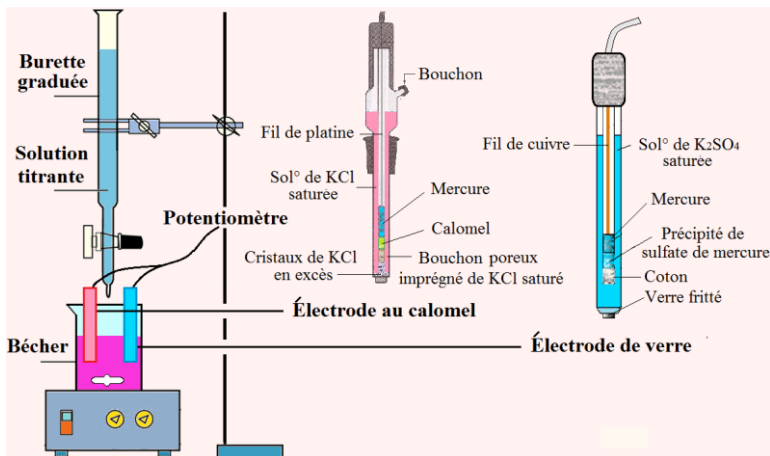
. **Phases condensées** (hydroxydes, oxydes) : protectrices du métal

. **Immunité** : métal stable en présence du milieu corrodant

. **Passivation** : surface du métal en contact avec le milieu corrodant recouvert d'une couche de composé solide adhérant à la surface et protégeant le métal



- **Dosage potentiométrique** : mesure de ddp au cours de l'ajout du titrant entre une **électrode de mesure** (fil métallique) et une de **référence**, en général au **calomel saturé** : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$: (Ner) → $E = 0,244 - 0,03 \cdot \log[\text{Cl}^-]^2$. Afin que **E** reste constante, le calomel est dans une solution saturée de KCl → $[\text{Cl}^-] = \text{cte}$.



Travaux pratiques et approche expérimentale

- **Dosage potentiométrique** d'1 L d'une solution de **KBr** à 0,1 mol.L⁻¹ par une solution de nitrate d'argent, **AgNO₃** à 0,1 mol.L⁻¹ ($E_{Ag^+/Ag}^0 = 0,80 V$)

Ag⁺ + Br⁻ ⇌ AgBr : K_s = 10⁻¹², précipitation quasi-quantitative de AgBr

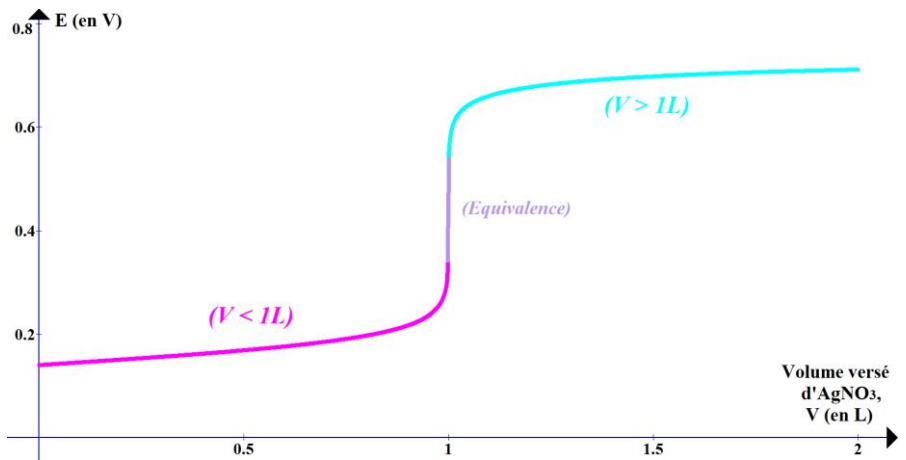
qui commence dès que $[Ag^+] = K_s/0,1 = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow [Ag^+] \approx 0 \text{ mol.L}^{-1}$, V versé

$$\rightarrow [Br^-] = 0,1 \frac{1-V}{1+V} \text{ et } [AgBr] = 0,1 \frac{V}{1+V} \rightarrow [Ag^+] = \frac{K_s}{[Br^-]} = 10^{-11} \frac{1+V}{1-V}$$

$$\rightarrow \text{Pour } V < 1 \text{ L : } E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \cdot \log [Ag^+] = 0,14 + 0,06 \cdot \log \left(\frac{1+V}{1-V} \right)$$

et pour $V > 1 \text{ L}$ (après le point d'équivalence), les ions Ag⁺ s'accumulent :

$$[Ag^+] = 0,1 \frac{V-1}{1+V} \rightarrow E = 0,74 + 0,06 \cdot \log \left(\frac{V-1}{1+V} \right)$$



- **Electrolytes forts** - équation de **Debye – Huckel (DH)** (Cf. (P13))

Chaque **ion** (d'indice **i**, en **r**), en q^{te} **n_i**, charge **k_ie** est soumis au **potentiel él.** **V_i(r)**.

Avec les cond^o d'appli, (Poi) → $\Delta V_i(\mathbf{r}) = \rho_i(\mathbf{r}) / \epsilon_0 \epsilon_r$ et (MB) → $n_i = n_{i,0} \cdot \exp\left(\frac{-V_i(\mathbf{r})}{k_B T}\right)$

→ $\Delta V_i(\mathbf{r}) = \sum_j n_{j,0} k_j e \cdot \exp\left(\frac{-k_j e V_i(\mathbf{r})}{k_B T}\right) / \epsilon_0 \epsilon_r$ et **neutralité globale** : $\sum_i n_{i,0} k_i = 0$.

→ (Tay) ($|eV_i| \ll k_B T$) → (DH) : $\Delta V_i(\mathbf{r}) = \kappa^2 V_i(\mathbf{r})$, où $\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \sum_j n_{j,0} k_j^2}$.

→ $V_i(\mathbf{r}) = (\alpha e^{-r} + \beta e^r) / r$ et CL : $V_i(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \Rightarrow \beta = 0$ et si **r₀** est la distance minimale entre deux ions, la **force** des autres compensant celle issue de **V_i(r₀)**,

$\nabla_r V_i(\mathbf{r}_0) = -k_i e / \epsilon_0 \epsilon_r r_0^2$. On déduit **α**, puis $V_i(\mathbf{r}) = \frac{k_i e e^{\kappa r_0} e^{-r}}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r (1 + \kappa) r}$.

→ **Potentiel électrique** de l'ion **i** en **r = 0** : $E_{p,i}(0) = V_i(\mathbf{r}_0) - k_i e / \epsilon_0 \epsilon_r r_0$.

→ $E_p(0) = \sum_i k_i E_{p,i}(0)$. **Activité** de l'ion **i**, **γ_i**, (Ner) → $\log \gamma_i = \frac{-a k_i^2 \sqrt{I}}{1 + b r_0 \sqrt{I}}$.

γ : coefficient multiplicatif appliqué aux activités des ions interagissant. **a, b** : cstes. En fait, l'activité moyenne est obtenue par $\gamma = \sqrt{v_-^{-} v_+^{+}} \sqrt{\gamma_-^{-} \gamma_+^{+}}$ (anions et cations).

La **force ionique, I**, quantifie la **concentration en ions** : $I = \sum_j n_{j,0} k_j^2 / 2$.

- **Pile Daniell**

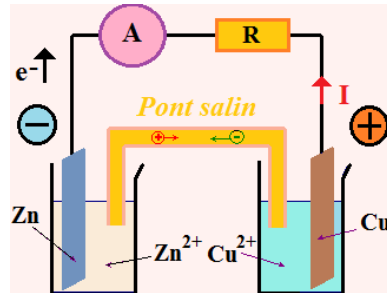
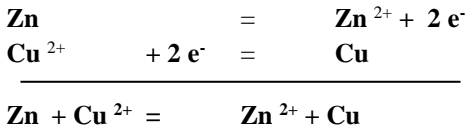
(Cé) → **Oxydant le plus fort** des espèces en présence, : **ion cuivre II, Cu^{2+}** , **réducteur le plus fort** : **métal zinc, Zn**. **Pôle négatif (anode où a lieu l'oxydation)**, où il **apparaît des électrons** : béccher du zinc, **pôle positif (cathode où à lieu la réduction)**, béccher du cuivre. **Pont salin** (ex : papier absorbant humidifié d'une solution salée) **permettant le déplacement des charges**.

A l'**anode** : **diminution du zinc métallique, consommé pour devenir des ions zinc Zn^{2+} en solution**.

A la **cathode** : **accumulation sur la plaque de cuivre métallique, provenant des ions Cu^{2+} de la solution**.

Schéma : $\ominus \text{Zn}_{(s)} / \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)} \oplus$

Il apparaît un déplacement continu d'électrons qui correspond donc à un courant de sens opposé.



Force électromotrice (fém) : $E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$

Remarque : différence plus grande de pouvoir oxydant / réducteur entre les couples redox $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ qu'entre $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$

→ Une pile cuivre / fer, sur ce même principe, délivre une fém moins grande.

- **Pile saline**



Formules, propriétés

- Formule de Nernst (**Ner**) (Cf. (MB))

Équation bilan (or) : $v_1 \text{Ox.} + n e^- + m \text{H}^+ \rightleftharpoons v_2 \text{Réd.} + v_3 \text{H}_2\text{O}$.

→ Potentiel standard : $E_{\text{Ox./Réd.}}^0 = \frac{1}{n\mathcal{F}} (v_2 \Delta_f G_{\text{Réd.}}^0 + v_3 \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^0 + v_1 \Delta_f G_{\text{Ox.}}^0)$

$$E = E_{\text{Ox./Réd.}}^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox.}}^{v_1}}{a_{\text{Réd.}}^{v_2}} \right) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln a_{\text{H}^+}^m = E_{\text{Ox./Réd.}}^0 + \frac{k_B T}{ne} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox.}}^{v_1}}{a_{\text{Réd.}}^{v_2}} \right) + \frac{k_B T}{ne} \ln a_{\text{H}^+}^m$$

où la constante de Faraday : $\mathcal{F} = e \mathcal{N}_A \rightarrow \frac{RT}{\mathcal{F} \ln 10} \approx 0,059$ à 298 K

→ A 298 K, $E = E_{\text{Ox./Réd.}}^0 - 0,059 \frac{m}{n} \text{pH} + \frac{0,059}{n} \log (a_{\text{Ox.}}^{v_1} / a_{\text{Réd.}}^{v_2})$

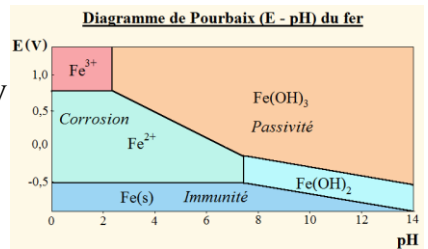
Pour deux couples successifs, potentiel du couple global : $E^0 = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$

- Diagramme E – pH – Ex. du fer

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}}^0 = -0,44 \text{ V}, E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ V}$$

c : concentration saturée en ions fers
($c_0 = 1 \text{ mol. L}^{-1}$, à 25°C, $K_e = 10^{-14}$)

Frontières rédox (Cf. (Ner)):



$\text{Fe(OH)}_2(\text{s}) = \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- : K_S \rightarrow$ Apparition de $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$:

$K_S = c. [\text{OH}^-]^2$ (\rightarrow en $\text{mol}^3. \text{L}^{-3}$) $\rightarrow h = K_e \sqrt{c/K_S}$, $\text{pH} = \text{pH}_2 = \log(K_e \sqrt{c/K_S})$

$\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) = \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- : K_S' \rightarrow \text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ à $\text{pH} = \text{pH}_3 = \log(K_e^3 \sqrt{c/K_S'})$

$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe(s)} \rightarrow E = -0,44 + 0,03. \log ([\text{Fe}^{2+}] / c_0)$

$\text{pH} \leq \text{pH}_2 \rightarrow E = -0,44 + 0,03. \log (c / c_0)$ ($\approx -0,5 \text{ V}$ sur le diagramme)

$\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) + 1/2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + 3\text{OH}^- + \text{H}^+ + 1/2\text{O}_2$ (passiv. - corros.) :

$\text{pH} \geq \text{pH}_2 \rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = h^2 K_S / K_e^3 \rightarrow E = \dots$

$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow E = 0,77 + 0,059. \log ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}])$

$\text{pH} \leq \text{pH}_3 \rightarrow E = 0,77 + 0,03. \log (c / c_0)$.

- Diagramme de Frost – (Dismutation) (de X_j)

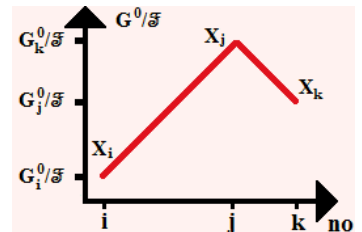
Abscisse : no, ordonnée : $\Delta_r G^0$ ou nE^0

car $\Delta_r G^0 = n\mathcal{F}E^0$, n : nbe d'e- échangés

$X_j + (j - i)e^- = X_i : \Delta_r G_{ji}^0 = - (j - i) \mathcal{F} E_{ji}^0$

$X_k + (k - i)e^- = X_i : \Delta_r G_{ik}^0 = - (k - i) \mathcal{F} E_{ik}^0$

$X_k + (k - j)e^- = X_j : \Delta_r G_{kj}^0 = - (k - j) \mathcal{F} E_{jk}^0$



→ $(k - i)X_j = (k - j)X_i + (j - i)X_k : \Delta_r G^0 = - (k - j)(j - i) \mathcal{F} (E_{ji}^0 - E_{jk}^0) < 0$.

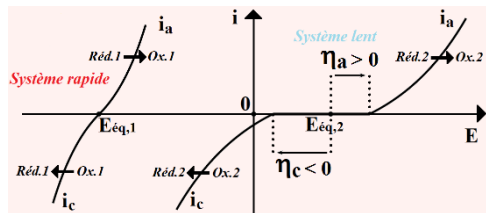
- Règles de calcul des nombres d'oxydation (no, do) d'une espèce (no)
 - Atome : $no = 0$
 - Molécule ou composé ionique neutre : $no = \sum no_{\text{atomes constitutifs}} = 0$
 . Espèce homopoluatomique $\rightarrow no_{\text{atome}} = 0$. Ex : O_3, I_2
 Exception : $Hg_2^{2+} \rightarrow no(Hg) = +I$
 . Espèce hétéropoluatomique : liaisons covalentes entre même atome ne comptent pas. Ex : $CH_3 - CH_2 - CH_3 \rightarrow no(C) = -8/3, no(H) = +I$
 - Ion monoatomique : $no = \text{charge portée par l'ion}$
 - Composé ionique : $no = \sum no_{\text{atomes constitutifs}} + \text{charge portée}$
 - Dans un composé, $no(H) = +I, no(O) = -II, no(F) = -I,$
 $no(\text{alcalin}) = +I, no(\text{alcalino-terreux}) = +II$

- Diagrammes intensité-potentiel (iE)

$E_{\text{éq}}$: potentiel à l'équilibre

η_a : surtension anodique, $\eta_a > 0$

η_c : surtension cathodique, $\eta_c < 0$



PC

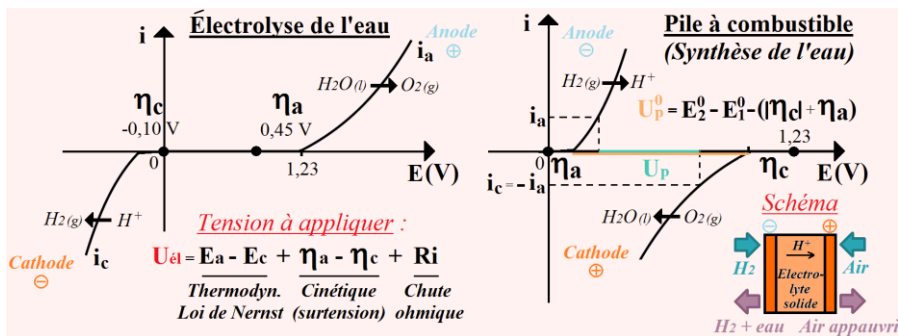
Relation de Butler – Volmer pour un système lent de densité de courant $j, n e^-$ échangés, α : coeff. de transfert anodique, $1 - \alpha$: coeff. de transfert cathodique, $E = E_{\text{éq}}$ pour $|j_a| = |j_c|$ et $j = 0 \rightarrow j = j_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right)$,

avec $j_0 = n F k_0 [Ox.]_{\text{sol}}^\alpha [Red.]_{\text{sol}}^{1-\alpha}$, $\eta = E - E_{\text{éq}}$

\rightarrow faibles surtensions ($\eta \ll 0,01$) : $j = j_0 \frac{n F \eta}{RT}$, fortes surtensions (relation de Tafel) :

comp. négligée : cathodique : $\eta = \frac{2,3RT}{\alpha n F} \log\left(\frac{j}{j_0}\right)$, anodique : $\eta = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)n F} \log\left(\frac{j}{j_0}\right)$

Système rapide : transfert par convection, diffusion (Cf. (Fick)), migration



Circulation d'un courant d'intensité $|i_c| = |i_a|$
 \rightarrow Dégagement de dioxygène à l'anode et de dihydrogène à la cathode.

Génération de courant d'intensité $|i_c| = |i_a|$ avec la transformation des gaz.

Exercices d'application et grands classiques

Énoncés :

- 1. $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en présence Ox. + fort : MnO_4^- , réd. + fort : Fe^{2+}
Exprimer les **demi-équations** et l'**équation bilan**.

- 2. Pile $\ominus \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)} \parallel \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \oplus$

Exprimer l'**équation bilan** puis son sens, ayant à $t = 0$, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

À $t = 1 \text{ h}$, Cu ayant réagi : $m_{\text{Cu}} = 88,9 \cdot 10^{-3} \text{ g}$,

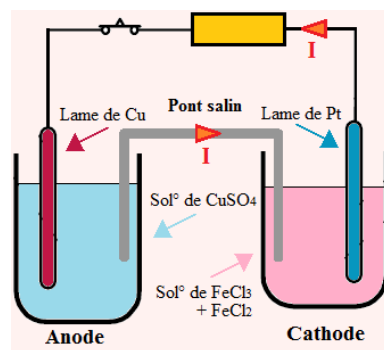
Calculer la **quantité de cuivre formé**,

la **quantité électrique échangée** puis

celle lorsque la pile ne fonctionne plus.

Déterminer la **force électromotrice** :

$$e = E_K - E_A = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$



- 3. Dosage potentiométrique d'1 L de KBr à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ par AgNO_3 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr}$: $K_s = 10^{-12}$, pour une précipitation quasi-quantitative de **AgBr**

Déterminer $[\text{Br}^-]$, $[\text{AgBr}]$ et $[\text{Ag}^+]$, puis **E** en fonction du volume **V** de solution d' AgNO_3 versé.

- 4. Potentiels de Nernst *acide sulfurique, sulfure ferreux* (Cf. Centrale – oral)

FeS : $pK_s = 17,2$; $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$: $pK_a = 2$; $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$: $pK_1 = 7$;

$\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$: $pK_2 = 13$; à $\text{pH} = 0$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$: $E_1^0 = 1,44 \text{ V}$; $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3$:

$E_2^0 = 0,17 \text{ V}$; $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}$: $E_3^0 = 0,45 \text{ V}$; à $\text{pH} = 14$, S/S^{2-} : $E_4^0 = -0,48 \text{ V}$

PC

. Déterminer le **potentiel normal** à **pH = 0** du couple redox **$\text{HSO}_4^-/\text{H}_2\text{S}$**

. 0,1 mol d'**acide sulfurique** dans 1 L d'eau + n = 0,02 mol de **sulfure ferreux**.

Réaction d'o.r. : **S** de HSO_4^- (Ox., no = VI) sur **S** de FeS (Réd., no = -II)

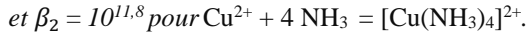
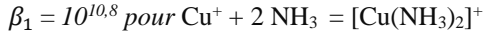
Dissolution du FeS : $\text{FeS} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$: $K_s \rightarrow [\text{H}_2\text{S}] = h^2 K_s / K_1 K_2 [\text{Fe}^{2+}]$

Montrer la **dismutation** de H_2SO_3 , la réaction prépondérante et que **FeS** est **dissous**.

- 5. Ions cuivre et fer

Déterminer les **diagrammes de Frost** pour $\text{Cu}_{(s)}$, Cu^+ , Cu^{2+} et $\text{Fe}_{(s)}$, Fe^{2+} , Fe^{3+} pour $\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Fe}_{(s)}$ pris comme 0 des ordonnées.

- 6. **Cuivre** et deux **amminocomplexes** de constantes à 298 K :



$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = -0,51 \text{ V}, E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = -0,33 \text{ V}.$$

Déterminer les **équations d'oxydoréduction** des couples $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Cu}_{(s)}$ et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$.

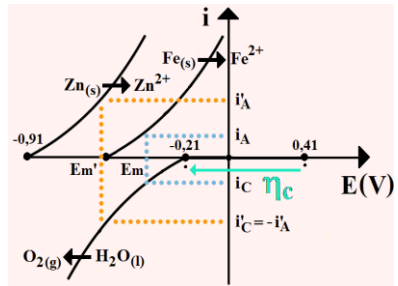
En déduire le **diagramme de Frost** correspondant montrant la **stabilité** de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$.

- 7. **Corrosion et protection du fer** (à 25°C) (Cf. (iE))

$P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, fer dans une eau aérée à pH = 7

Écrire l'équation bilan de **corrosion** du fer en milieu acide puis les **potentiels de Nernst** des couples Fe^{2+}/Fe , $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, Zn^{2+}/Zn

En déduire les **courants de corrosion** du fer et du zinc. Montrer alors la **protection du fer** par une couche de **zinc**.



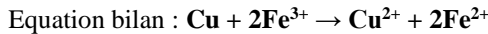
Corrigés (Cf. (Cé), (Ner)) :

- 1. $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ en présence Ox. + fort : MnO_4^- , réd. + fort : Fe^{2+}



Remarque : le milieu doit être acide pour que la réaction d'o.r. s'effectue.

- 2. Pile $\ominus \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)} \parallel \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} \oplus$



Sens direct car $K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}^2 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}^2}$ et à $t = 0$,

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\rightarrow Q(0) = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2} = 0,01 \ll K = 4.10^{14}$$

À $t = 1 \text{ h}$, Cu ayant réagi : $m_{\text{Cu}} = 88,9.10^{-3} \text{ g}$

$$\rightarrow n_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{M(\text{Cu})} = \frac{88,9.10^{-3}}{63,5} = 1,4.10^{-3} \text{ mol}$$

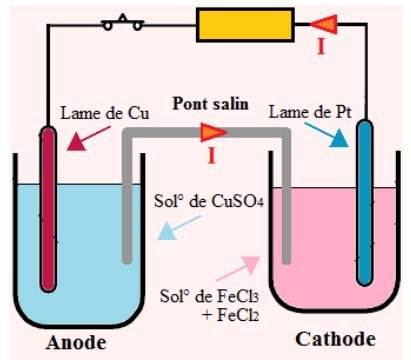
L'oxydation à l'anode d'un atome de cuivre métallique génère un ion Cu^{2+} et deux électrons \rightarrow Après $\Delta t = 1 \text{ h}$, la quantité électrique échangée est :

$$Q = e \times 2 \times n_{\text{Cu}} \times N_A \approx 269,7 \text{ C} \rightarrow I_{\text{moy}} = Q / \Delta t = 269,7 / 3600 \approx 7,49.10^{-2} \text{ A}$$

La pile ne fonctionne plus sans Cu ou l'équilibre atteint : $Q(\infty) = K = 4.10^{14}$

Force électromotrice : $e = E_K - E_A = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$

$$\rightarrow e = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) - 0,03 \log ([\text{Cu}^{2+}])$$



- 3. Dosage potentiométrique d'1 L de KBr à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ par AgNO_3 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr} : K_s = 10^{-12}$, précipitation quasi-quantitative de AgBr qui commence dès que $[\text{Ag}^+] = K_s / 0,1 = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow [\text{Ag}^+] \approx 0 \text{ mol.L}^{-1}$,

V versé $\rightarrow [\text{Br}^-] = 0,1 \frac{1-V}{1+V}$ et $[\text{AgBr}] = 0,1 \frac{V}{1+V} \rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Br}^-]} = 10^{-11} \frac{1+V}{1-V}$

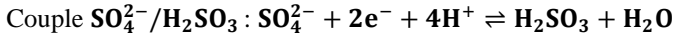
$$\rightarrow \text{Pour } V < 1 \text{ L} : E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06. \log [\text{Ag}^+] = 0,14 + 0,06. \log \left(\frac{1+V}{1-V} \right)$$

et pour $V > 1 \text{ L}$ (après le point d'équivalence), les ions Ag^+ s'accroissent :

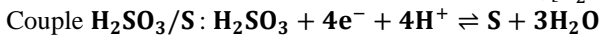
$$[\text{Ag}^+] = 0,1 \frac{V-1}{1+V} \rightarrow E = 0,74 + 0,06. \log \left(\frac{V-1}{1+V} \right) \text{ (avec } E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ V).}$$

- 4. Potentiels de Nernst acide sulfurique, sulfure ferreux (Cf. Centrale – oral)**
 $FeS : pK_s = 17,2 ; HSO_4^- / SO_4^{2-} : pK_a = 2 ; H_2S / HS^- : pK_1 = 7 ;$
 $HS^- / S^{2-} : pK_2 = 13 ; \text{à } pH = 0, Ce^{4+} / Ce^{3+} : E_1^0 = 1,44 V ; SO_4^{2-} / H_2SO_3 :$
 $E_2^0 = 0,17 V ; H_2SO_3 / S : E_3^0 = 0,45 V ; \text{à } pH = 14, S / S^{2-} : E_4^0 = -0,48 V.$

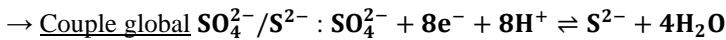
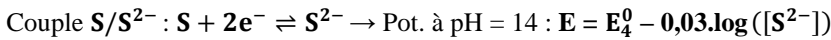
. Détermination du **potentiel normal à pH = 0** du **couple redox HSO₄⁻/H₂S**



→ Potentiel normal à pH = 0 : $E = E_2^0 + 0,03 \cdot \log \left(\frac{[SO_4^{2-}]h^4}{[H_2SO_3]} \right)$



→ Potentiel normal à pH = 0 : $E = E_3^0 + 0,015 \cdot \log ([H_2SO_3]h^4)$

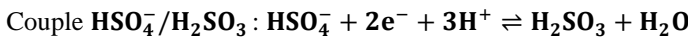
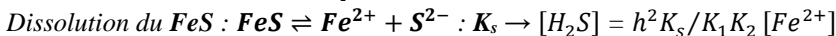


→ $E = \frac{E_2 + 2E_3 + E_4}{4} = E_5^0 + (0,06/8) \log \left(\frac{[SO_4^{2-}]h^8}{[S^{2-}]} \right), E_5^0 = \frac{E_2^0 + 2E_3^0 + E_4^0}{4} = 0,147 V$ et
 $[SO_4^{2-}] = K_a [HSO_4^-] / h, [S^{2-}] = K_1 K_2 [H_2S] / h^2.$

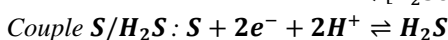
→ $E = E_6^0 + (0,06/8) \cdot \log \left(\frac{[HSO_4^-]h^9}{[H_2S]} \right), \text{ avec } E_6^0 = E_5^0 + (0,06/8) \cdot \log (K_a / K_1 K_2)$

. 0,1 mol d'**acide sulfurique** dans 1 L d'eau + n = 0,02 mol de **sulfure ferreux**

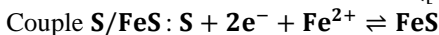
→ **Réaction d'o.r. : S de HSO₄⁻ (Ox., no = VI) sur S de FeS (Réd., no = -II)**



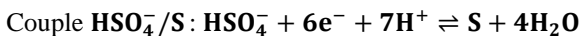
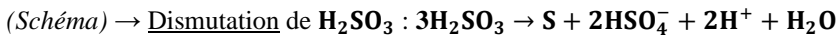
→ A pH = 0 : $E = E_2^{0'} + 0,03 \cdot \log \left(\frac{[HSO_4^-]h^3}{[H_2SO_3]} \right), E_2^{0'} = E_2^0 - 0,03 \cdot pK_a = 0,11 V$



→ $E = E_4^0 + 0,03(pK_1 + pK_2) + 0,03 \cdot \log \left(\frac{h^2}{[H_2S]} \right) : (1)$



(1) → $E = E_4^{0'} + 0,03 \cdot \log [Fe^{2+}], E_4^{0'} = E_4^0 + 0,03 \cdot pK_s = 0,036 V$



→ A pH = 0 : $E = E_7^0 + 0,01 \cdot \log ([HSO_4^-]h^7), E_7^0 = (E_2^{0'} + 2E_3^0) / 3 = 0,034 V$

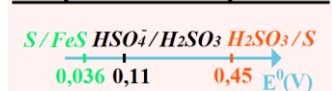
A l'équilibre, $E = E_4^{0'} + 0,03 \cdot \log ([Fe^{2+}]) = E_7^0 + 0,01 \cdot \log ([HSO_4^-]h^7).$

→ $K = [Fe^{2+}]^3 / [HSO_4^-]h^7 = 10^{(E_7^0 - E_4^{0'}) / 0,01} \sim 10^{30}$: totale, limitée par FeS

Hyp : FeS dissous → $[HSO_4^-] = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}, h = 0,053 \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow E = 0,234 V$

$[S^{2-}] = 10^{(E_4^{0'} - E) / 0,03}, [Fe^{2+}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow [Fe^{2+}][S^{2-}] \ll K_s$: **hypothèse vérifiée**

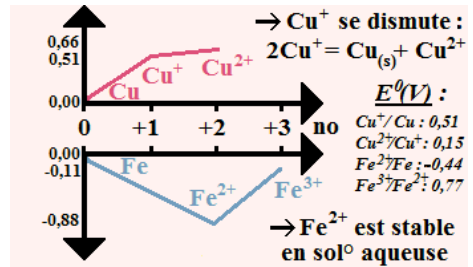
Couples redox en présence



5. Ions cuivre et fer

$Cu_{(s)}$ et $Fe_{(s)}$ pris comme 0 des ordonnées.

(no), (Dismutation) → schéma :



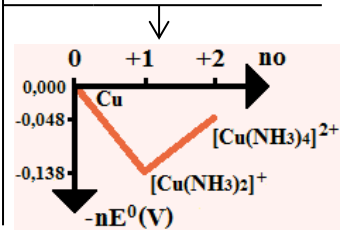
6. Cuivre et deux amminocomplexes de cstes $\beta_1 = 10^{10,8}$, $\beta_2 = 10^{11,8}$ à 298 K

$$\begin{aligned} Cu^+ + e^- &= Cu_{(s)} && : -\mathcal{F}.0,51 \\ Cu^+ + 2 NH_3 &= [Cu(NH_3)_2]^+ && : -RT.\ln \beta_1 \\ \hline [Cu(NH_3)_2]^+ + e^- &= Cu_{(s)} + 2 NH_3 && : -\mathcal{F}.E_1^0 \\ \rightarrow -\mathcal{F}.E_1^0 &= -\mathcal{F}.0,51 + RT.\ln \beta_1 \\ \rightarrow E_1^0 &= 0,51 - 0,06.10,8 = -0,138 \text{ V.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Cu^{2+} + 2e^- &= Cu_{(s)} && : -2\mathcal{F}.0,33 \\ Cu^{2+} + 4 NH_3 &= [Cu(NH_3)_4]^{2+} && : -RT.\ln \beta_2 \\ \hline [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- &= Cu_{(s)} + 4 NH_3 && : -2\mathcal{F}.E_2^0 \\ \rightarrow -2\mathcal{F}.E_2^0 &= -2\mathcal{F}.0,33 + RT.\ln \beta_2 \\ \rightarrow E_2^0 &= 0,33 - 0,03.11,8 = -0,024 \text{ V.} \end{aligned}$$

(no), (Dismutation) → $[Cu(NH_3)_2]^+$ stable.

Diagramme de Frost



7. Corrosion et protection du fer (à 25°C) (Cf. (iE))

$P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$, $[Fe^{2+}] = [Zn^{2+}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, fer dans une eau aérée à pH = 7

Équation bilan de corrosion du fer :

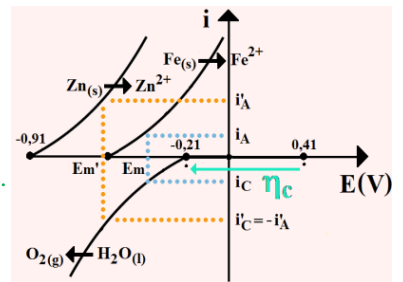


$$E_{\text{éq,Fe}} = -0,44 + 0,03.\log [Fe^{2+}] = -0,59 \text{ V.}$$

$$E_{\text{éq,O}_2} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} + 0,015 \log \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right) = 0,41 \text{ V.}$$

Courant de corrosion du fer : $i_c = -i_A$, faible

$$E_{\text{éq,Zn}} = -0,76 + 0,03.\log [Zn^{2+}] = -0,91 \text{ V.}$$



→ Courant $i_c' = -i_A'$ + fort pour le potentiel mixte E_m' par rapport à i_c de Em

→ Oxydation du zinc favorisée thermodynamiquement et cinétiquement.

→ Protection du fer par une couche de zinc.