

Réaction d'oxydo-réduction



→ une réaction qui consiste à un échange d'é.

*1) L'oxydant: (Ox)

→ espèce capable de gagner des électrons

Rq:

oxydation: $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n\text{e}^-$

*2) Le réducteur: (Red):

→ espèce capable de perdre des électrons

Rq

réduction: $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red.}$

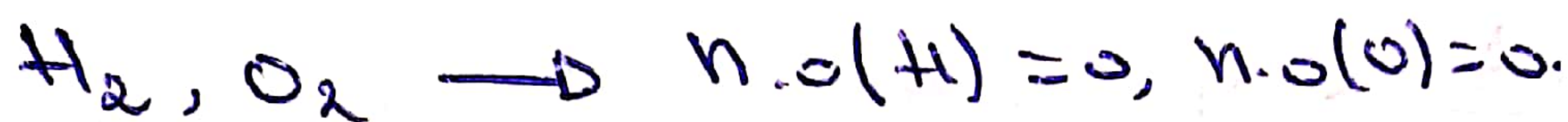
Remarque:

- L'oxydant est l'entité de laquelle la charge électrique est la plus élevée
- Le réducteur est l'entité de laquelle la charge électrique est la plus faible

* Nombre d'oxydation:

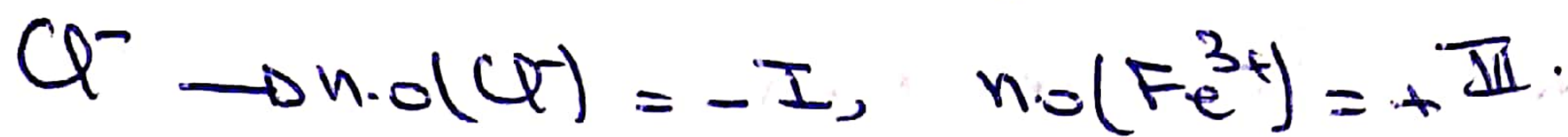
→ charge de l'entité chimique après rupture de toute liaison.

1) Cas simple:

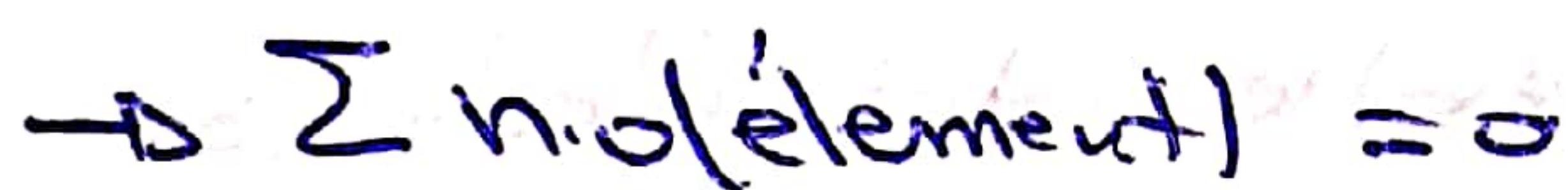


2) ion monatomique:

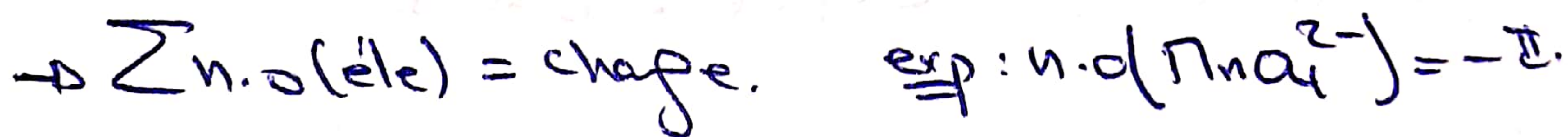
→ nb re d'ox = charge portée par l'ion.



3) molécule neutre:



4) ion polyatomique:



NB:

* $n(O) = -I$ dans les peroxydes (H_2O_2)

* $n(H) = +I$ souvent

* $n(O) = -II$ souvent. / * $n(O) = +II$ (O-F)

* $n(H) = -I$ dans les cas des alcalins

*) Equilibrage d'une eq d'oxydoréduction:

- Déterminer le nombre d'oxydation.
- pour identifier l'oxydant et le réducteur
- Ecrire les 2 demi-réactions
- Equilibrer le nombre d'atomes autres que l'oxygène et l'hydrogène
- Ajuster le nombre d'échange entre la forme oxydée et la forme réduite
- Equilibrer les charges électriques à l'aide des ions H_3O^+ (si milieu acide) ou OH^- (si milieu basique)
- Equilibrer le nombre de H et O à l'aide des molécules de H_2O
- multiplier les 2 demi-réactions par un facteur qui permet d'avoir deux eq contenant le même nombre d'électrons
- Additionner les deux $\frac{1}{2}$ réactions

Diagramme Potentiel E-pH.

I) Rappel:

- $pH = -\log [H^+]$
- $pK_a = -\log K_a$
- p: cte de dissolution de A et un milieu basique en B $\Rightarrow A + OH^- \rightleftharpoons B$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_e \quad pK_e = pH + pOH$$

- K_a : cte d'acidité du couple A/B
 $ac \xrightleftharpoons{K_a} base + H^+$

$\rightarrow$ échange de H^+

- K_s : produit de solubilité: R^o de précipitation



$\rightarrow$ échange de OH^-

* Réaction chimique:



$$\Delta_r G^o = -RT \ln K$$

$$= \sum \nu_i \mu_i^o$$

$$= \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o$$

couple acide / base

* Demi-équation:



$$\Delta_r G^o = -nF E^o_{ox/red}$$

$$\Delta_r G = -nF E_{ox/red}$$

couple ox / Red

⚠ Remarque:

- pour différencier entre le couple ox / Red et $A / base$

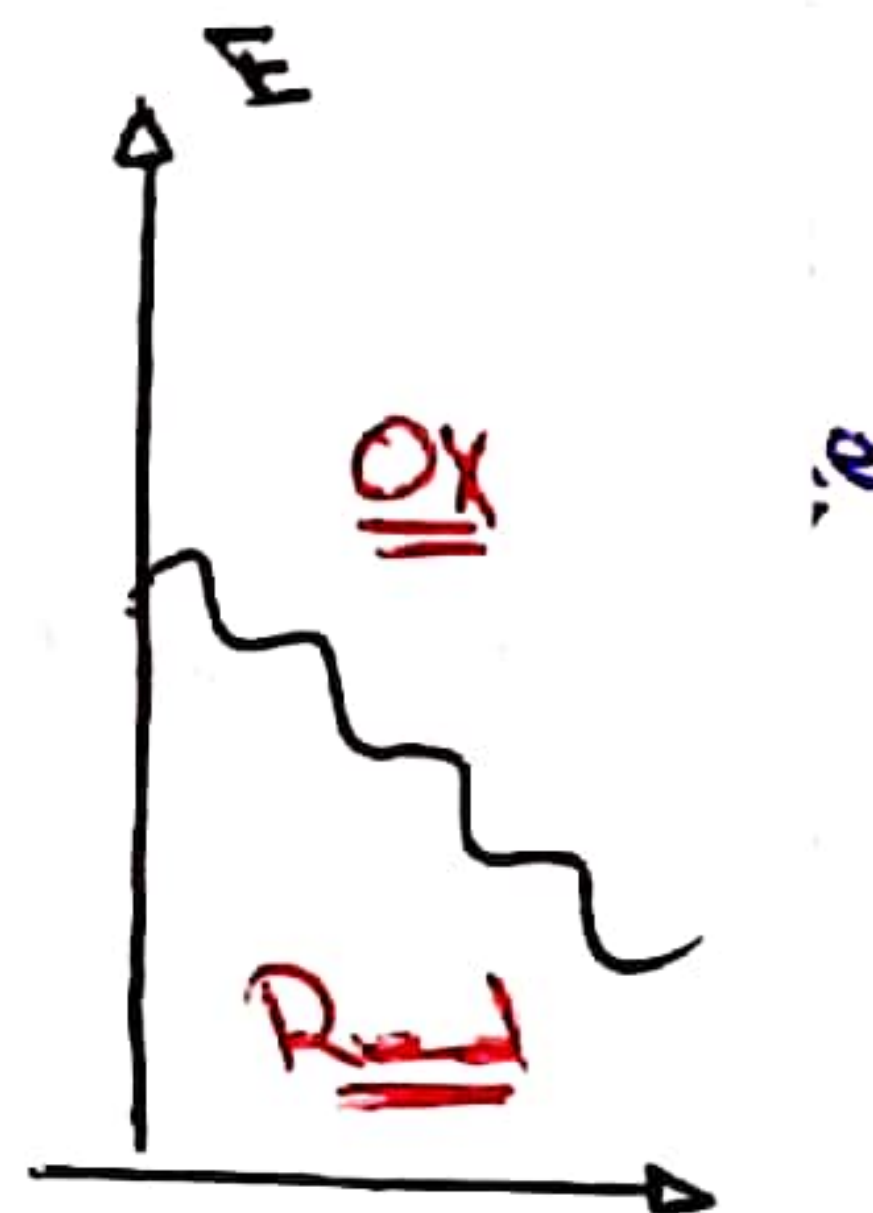
• $n \cdot o \neq \Rightarrow$ couple ox / Red

• $n \cdot o = \Rightarrow$ couple $A / Base$

$$E_{ox/red} = E^o_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

$$\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$$

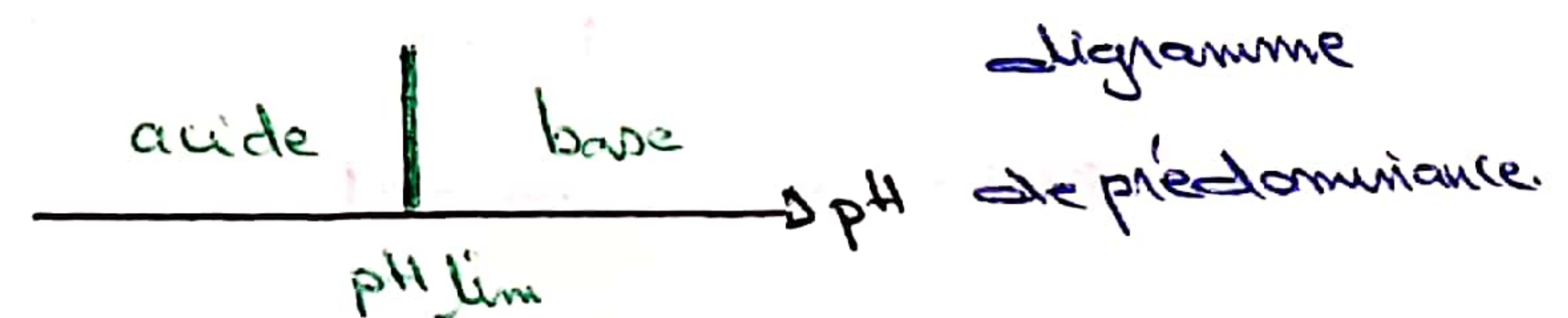
$$E_{ox/red} = E^o_{ox/red} + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$



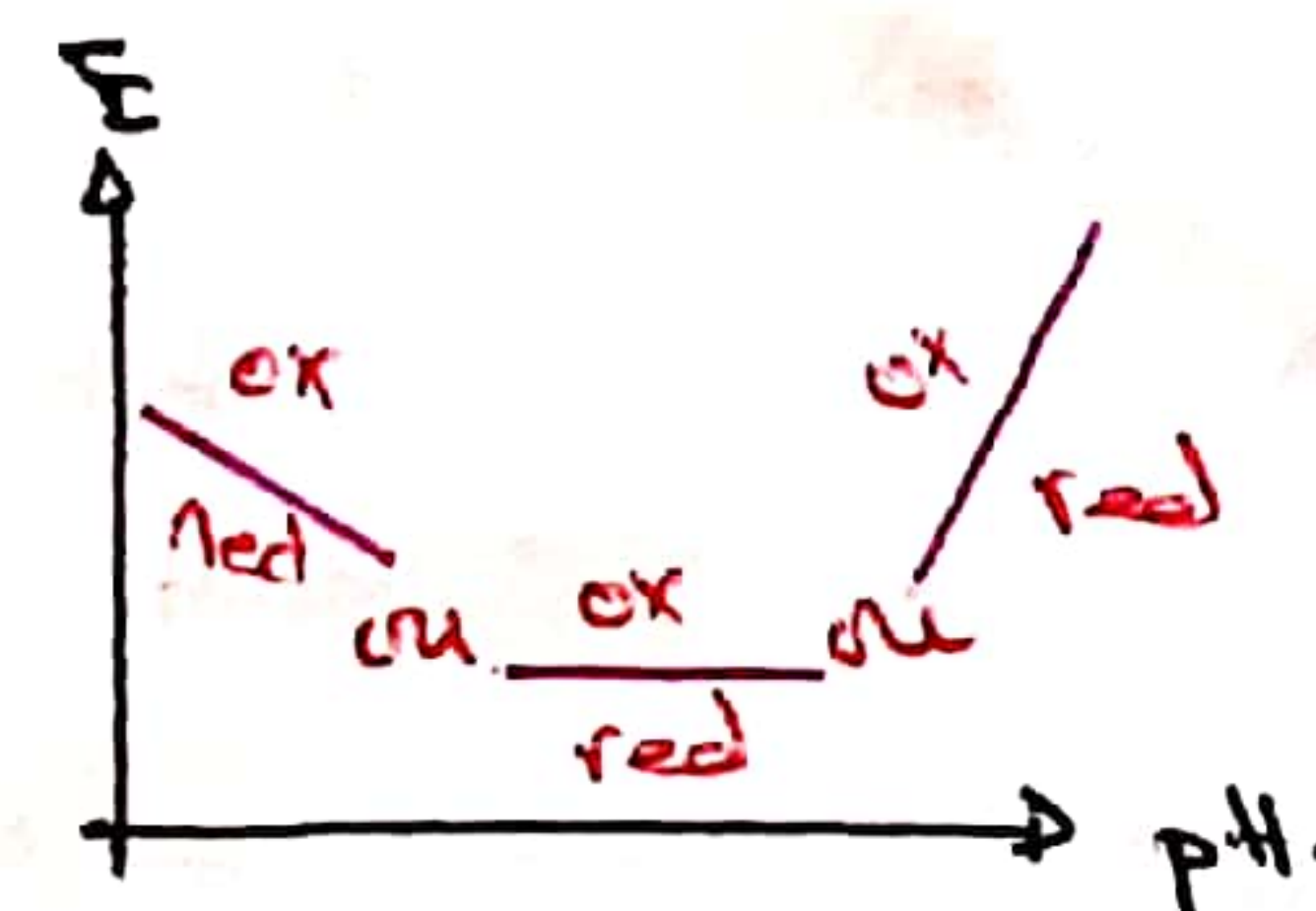
II) Droite frontières:

$\rightarrow$ Il existe 2 types de frontières:

▲ frontière verticale: $\Rightarrow$ acide / base



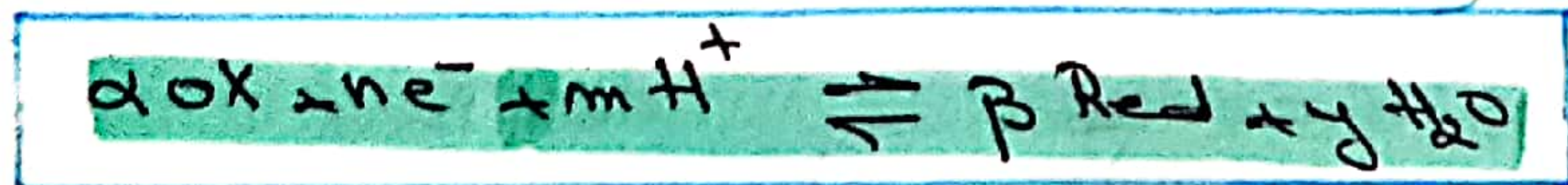
▲ $E = f(pH)$:



1) Diarte frontières ox/red $E = f(pH)$

→ après avoir écrit l'eq d'oxydo-réduction:

ox/red:



$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{a_{ox}^\alpha [H^+]^m}{a_{red}^\beta} \right)$$

$$= E_{ox/red}^0 + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{a_{ox}^\alpha}{a_{red}^\beta} \right) + \frac{0.06}{n} m \cdot \log [H^+]$$

donc: la frontière.

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{a_{ox}^\alpha}{a_{red}^\beta} \right) - 0.06 \left(\frac{m}{n} \right) pH$$

Rq:

* Si $a_{ox} > a_{red}$, $E > E_{frontière}$

→ on parle de prédominance ou existence de l'ox

- Si espèce est dissoute (aqueuse):

↳ domaine de prédominance.

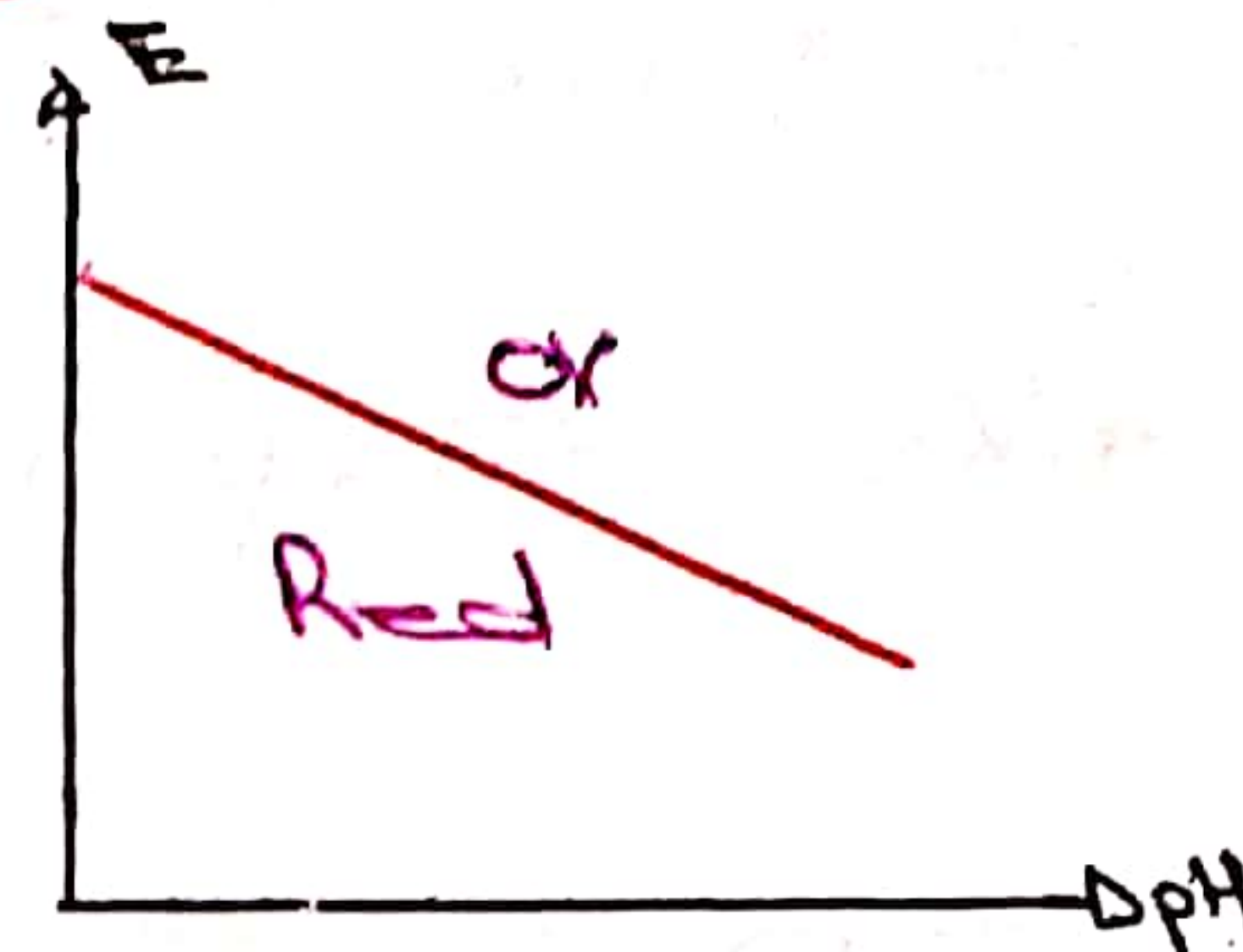
- Si espèce est solide:

↳ domaine d'existence

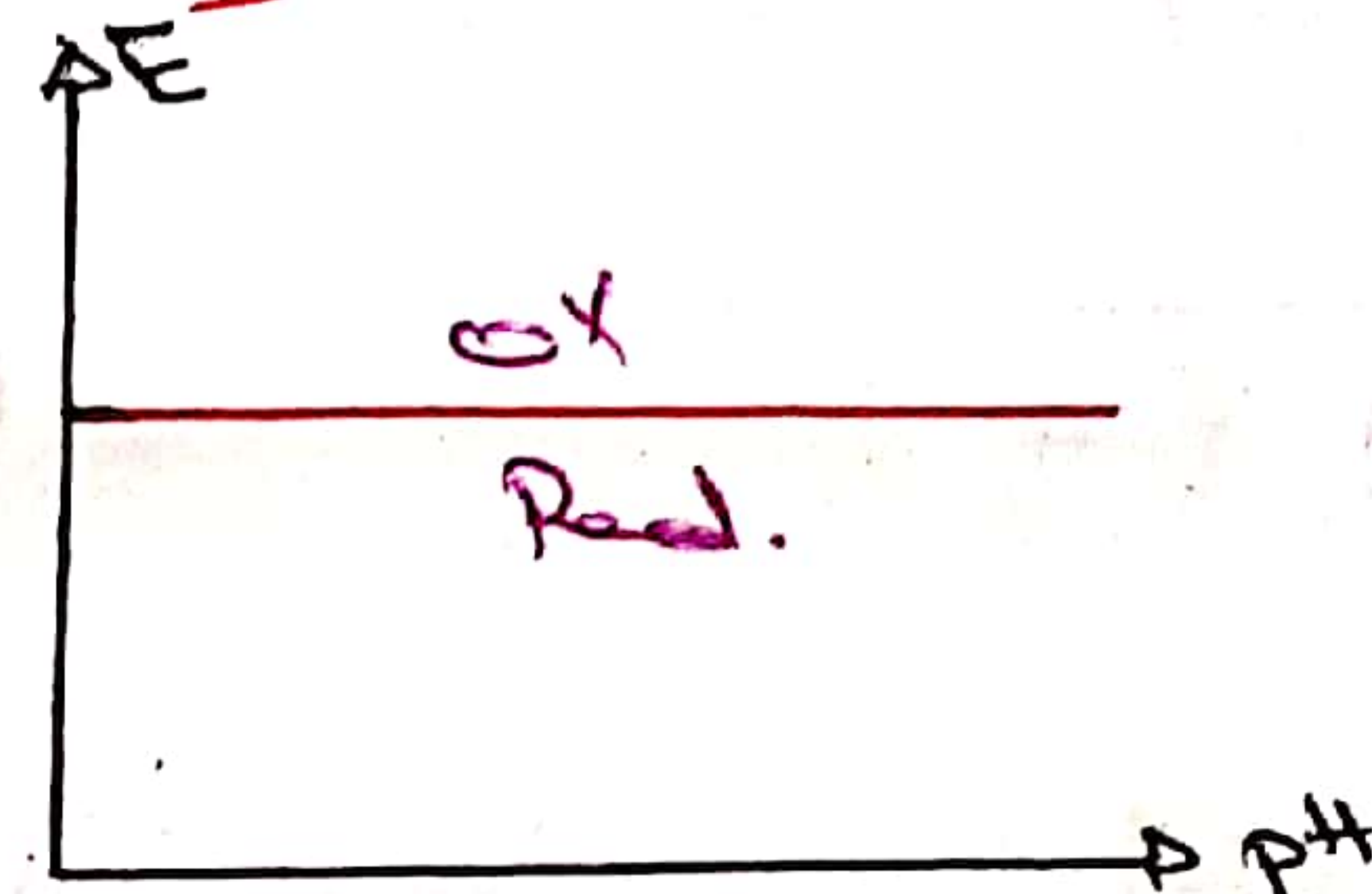
* Si $a_{red} > a_{ox}$

→ on parle de domaine de prédominance ou d'existence de Red.

* Si $m \neq 0$



* Si $m = 0$



Remarque: Convention pour trace E frontiere:

- 1^{er} convention:

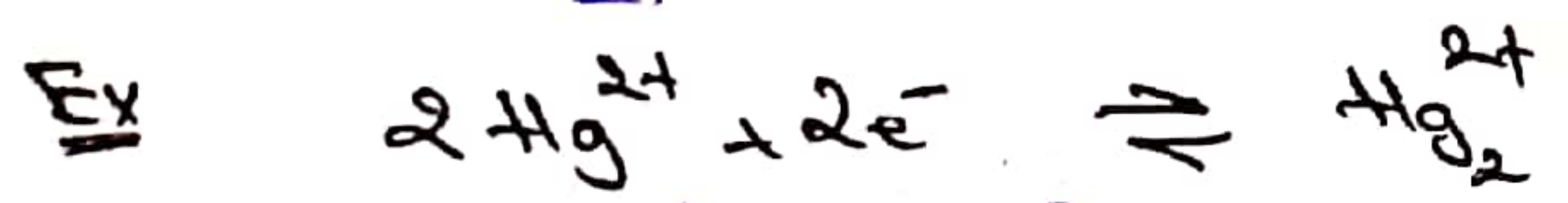
→ sur la frontière:

* Egalité des $[]$ éléments atomique de l'espèce

$$\sum [\text{élément atomique}] = C_{tr.}$$

⚠ [élément atomique] = atomité [espèce]

1^{re} atomité = n^{bre} d'atome de l'espèce



$$\text{sur la frontière: } \begin{cases} [Hg^{2+}] = 2 [Hg_2^{2+}] \\ [Hg^{2+}] + 2 [Hg_2^{2+}] = C_{tr.} \end{cases}$$

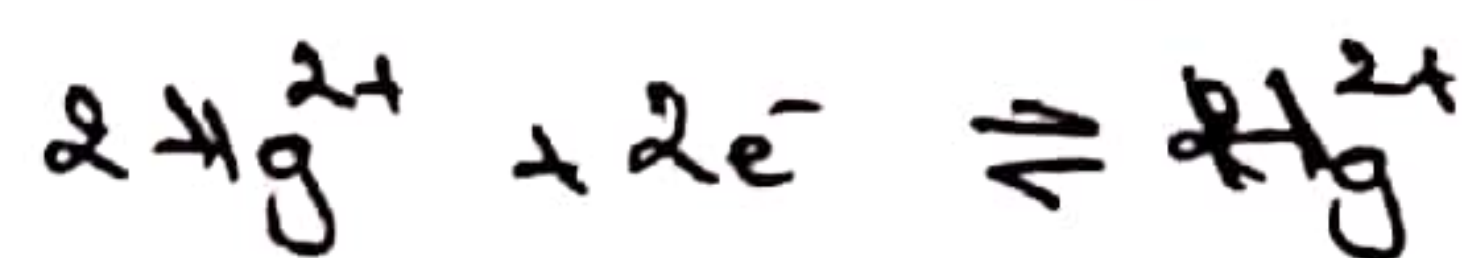
2^{ème} Convention

→ sur la frontière:

* Égalité des concentrations [espèces dissoutes]

* $\sum [\text{espèce dissoute}] = C_{tr}$

Ex:



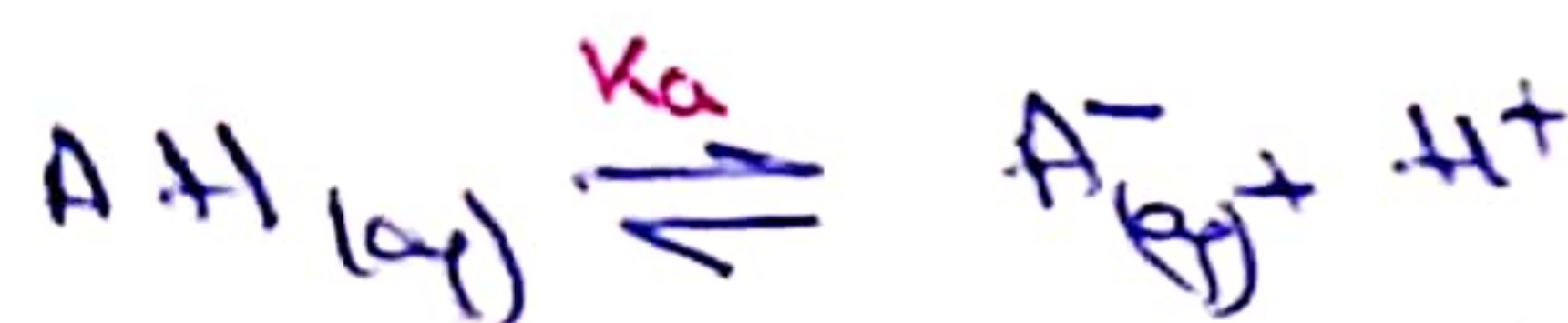
$$\begin{cases} [Hg_2^{2+}] = [Hg^{2+}]^2 \\ [Hg^{2+}] + [Hg_2^{2+}] = C_{tr} \end{cases}$$

$$[Hg^{2+}] + [Hg_2^{2+}] = C_{tr}$$

2) Droite frontière Acide / base:

a) Couple AH/A^- : deux espèces dissoutes

AH/A^-



$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[AH]} \Rightarrow [H^+] = K_a \cdot \frac{[AH]}{[A^-]}$$

$$\Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

or sur la frontière, $[AH] = [A^-]$

$$pH_{lim} = pK_a$$

domaine de

prédominance de $[AH]$

acide

domaine de

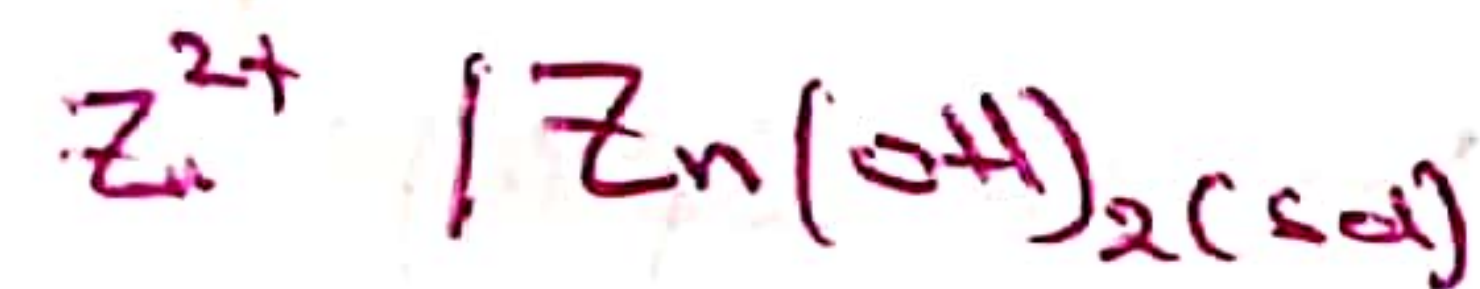
prédominance de $[A^-]$

base

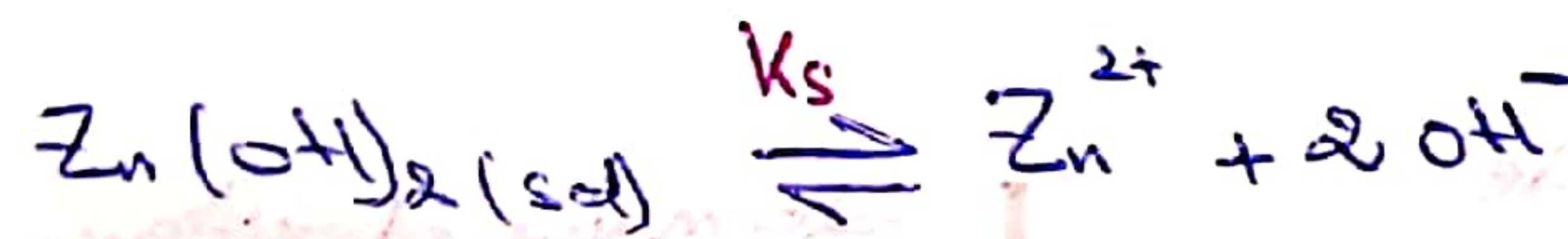
$$[AH] > [A^-] \quad pK_a \quad [A^-] > [AH]$$

b) Couple Acide / Base: esp. dissoute / sp. solide

Ex:



K_s



$$K_s = [Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = \frac{[Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 \cdot [H^+]^2}{[H^+]^2}$$

$$\Rightarrow K_s = \frac{[Zn^{2+}] \cdot K_e^2}{[H^+]^2} \Rightarrow [H^+] = \left(\frac{[Zn^{2+}] \cdot K_e^2}{K_s} \right)^{1/2}$$

Rg

→ dans un couple (ox / Red ou Ac / Ba)

si on a ~~un~~ une espèce dissoute et l'autre
une espèce solide

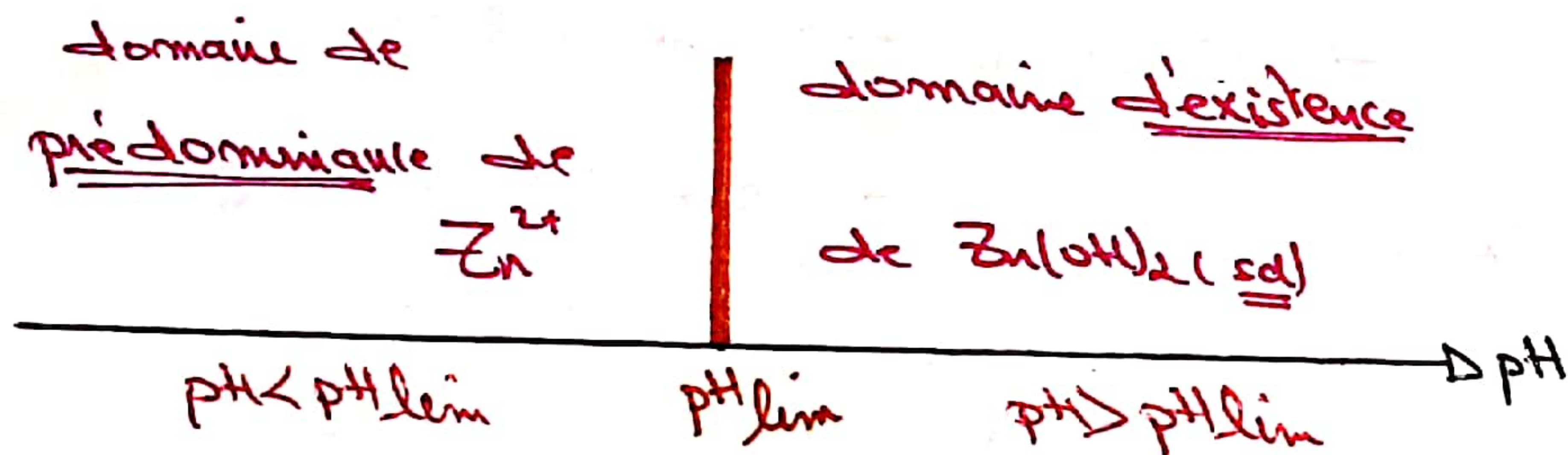
$$\Rightarrow [\text{espèce dissoute}] = C_{tr}$$

$$\Rightarrow [Zn^{2+}] = \left(\frac{C_{tr} K_e^2}{K_s} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow pH_{lim} = pK_e - \frac{1}{2} (\log C_{tr} + pK_s)$$

→ En général: $M^{n+} / M(OH)_n (s)$

$$pH_{lim} = pK_e - \frac{1}{n} (\log C_{tr} + pK_s)$$



$$[Zn^{2+}] = C_{tr}$$

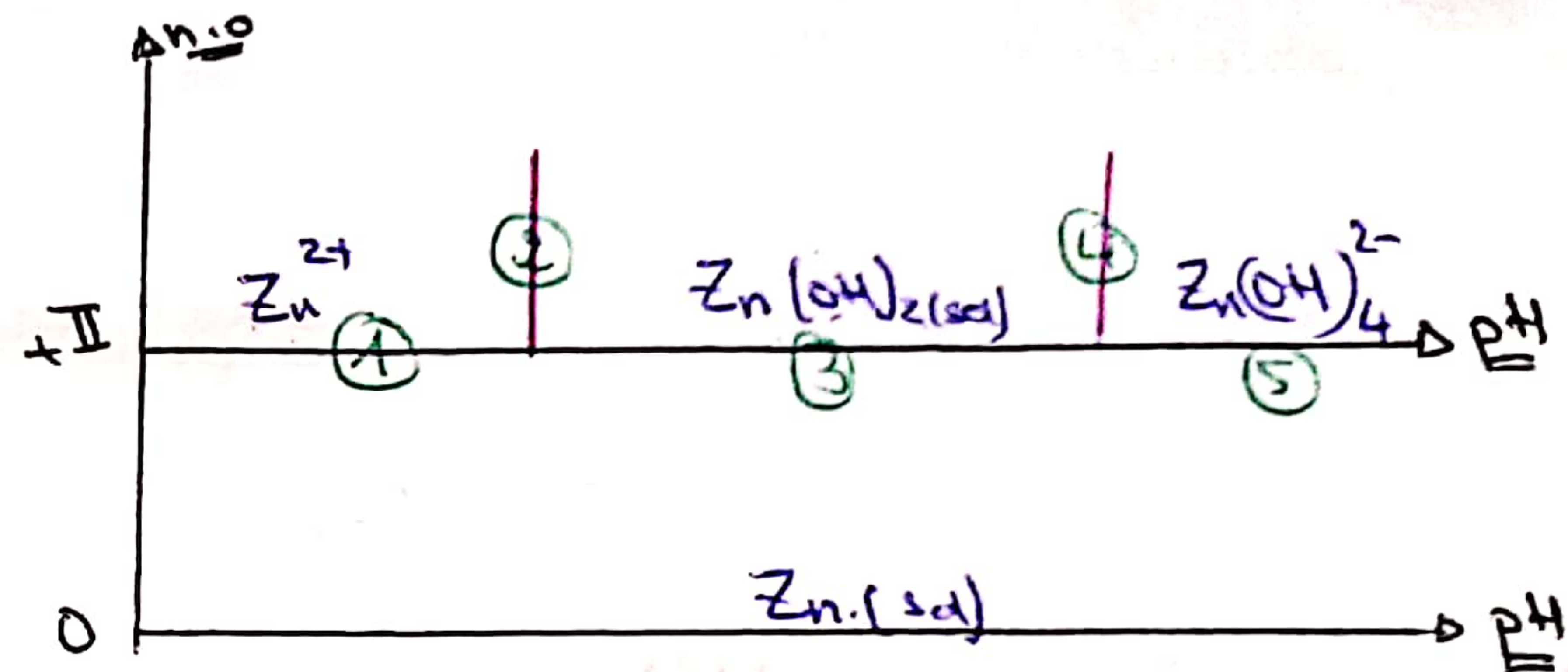
$$[Zn^{2+}] = \varepsilon = \frac{K_s}{[OH^-]^2}$$

III) Construction du diagramme E-pH:

On va étudier cette partie avec le Zn .

1^{re} étape) classer les espèces par no. puis par pH.

Rq pH $\nearrow$ $\Rightarrow$ charge de l'espèce $\nearrow$



2) on numérote les $\neq$ frontières du diagramme de façon à identifier les couples acides/bases et ox/red.

② et ④ sont des frontières du couple Ac/base
①, ③ et ⑤ " " " " " ox/red.

Rq

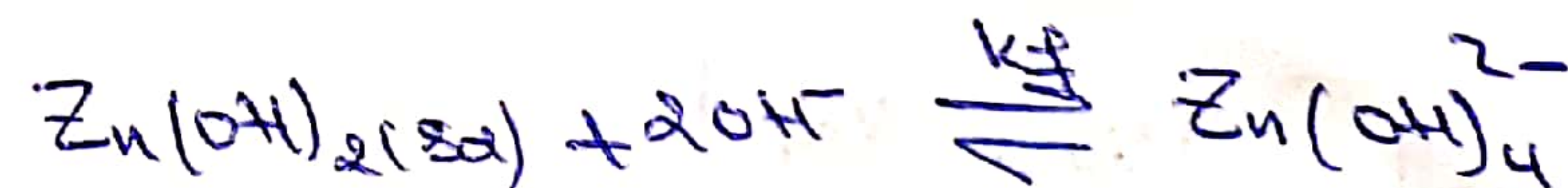
• l'élément qui possède le n.o $\nearrow$ est l'oxydant.

3) tracer et déterminer toute les frontières

4) Tracer les axes du diagramme.

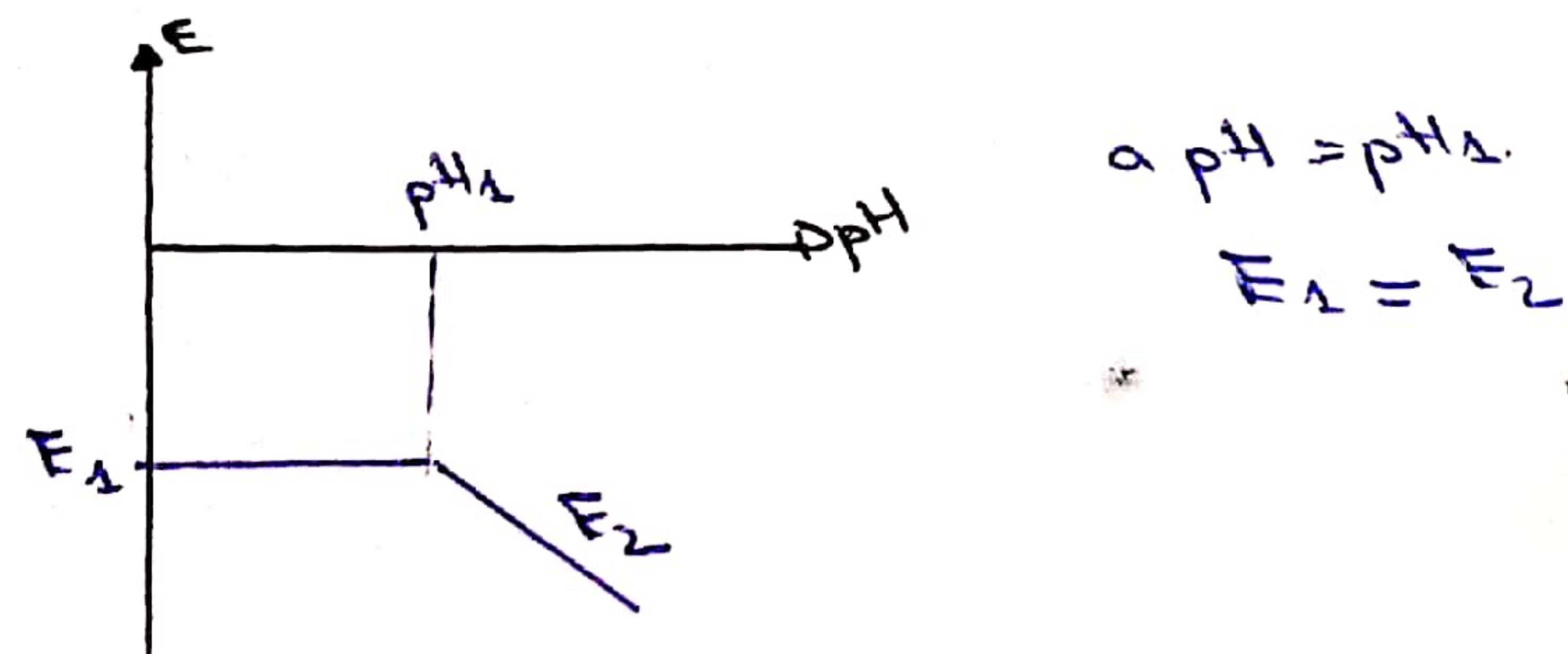
Remarque ⚠

→ Pour la frontière ④: $Zn(OH)_2(s) / Zn(OH)_4^{2-}$
on ne peut pas utiliser le K_s , on va utiliser K_f .



2) on peut déterminer E° d'un couple dans.
utilise la pile.

→ on utilise la continuité des frontières.



→ 2^{ème} méthode: (ex $Zn(OH)_2(s) | Zn$)
à la frontière, les espèces présentes sont.



$$\Rightarrow E_{Zn(OH)_2(s) | Zn} = E_{Zn^{2+} | Zn}$$

à cet domaine

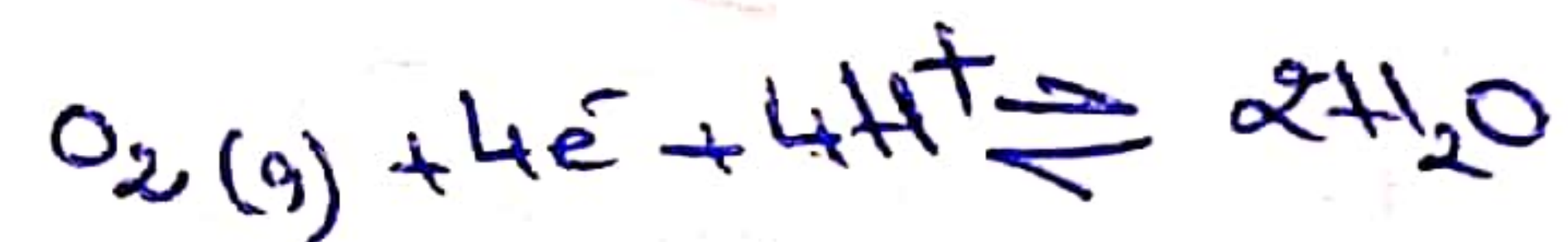
$$[Zn^{2+}] = E = \frac{K_s}{[OH^-]^2}$$

*1) Diagramme E-pH : H_2O .

- O_2/H_2O :

$$E_{O_2/H_2O} = 1,23 V$$

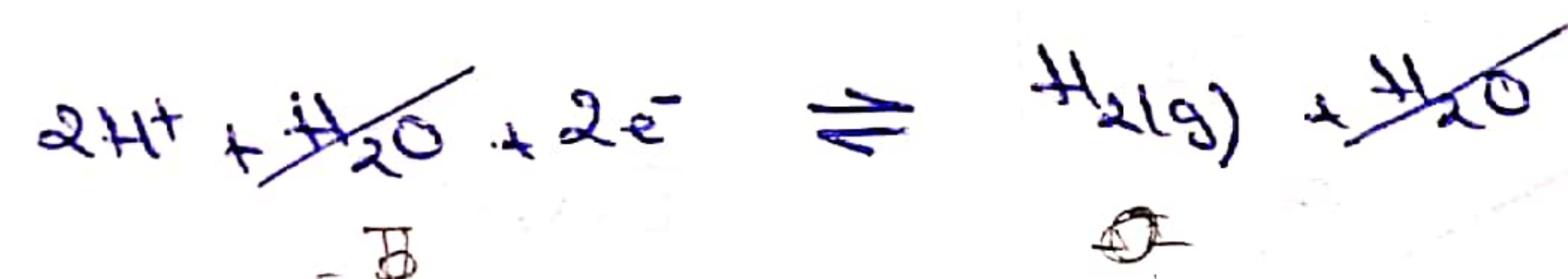
$$P_{O_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$$



$$E_{O_2/H_2O} = E^\circ_{O_2/H_2O} + \frac{0,06}{4} \log ([H^+]^4 P_{O_2})$$

$$\Rightarrow E_{O_2/H_2O} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

- H_2O/H_2 ou H^+/H_2 .



$$E_{H_2O/H_2} = 0$$

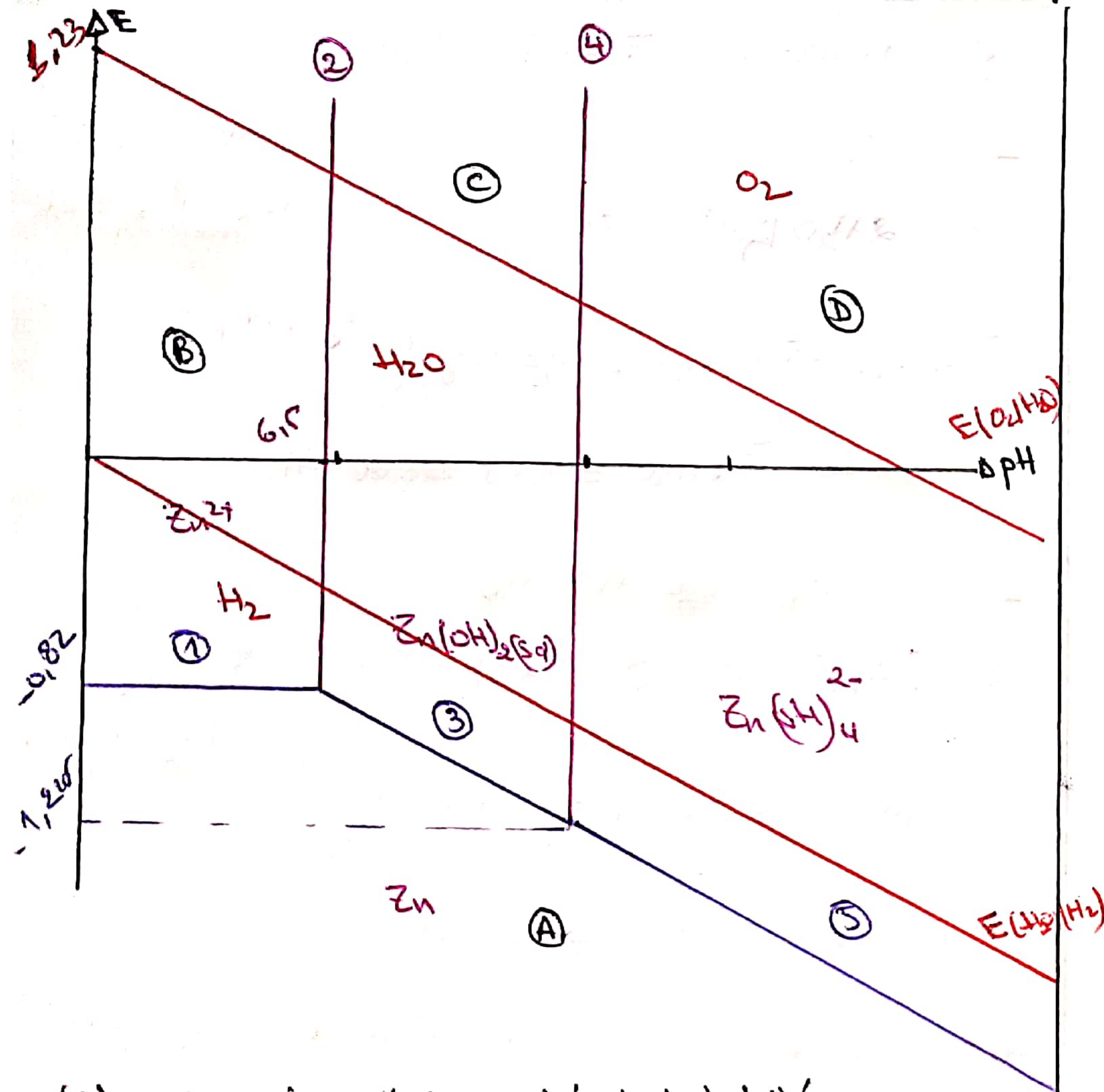
$$P_{H_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$$

$$E_{H_2O/H_2} = E^\circ_{H_2O/H_2} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

$$\Rightarrow E_{H_2O/H_2} = -0,06 \text{ pH}$$

→ pour prévoir si l'entité chimique réagit avec
l'eau ou non, il suffit de superposer les 2

Diagrammes E-pH



(C): domaine de passivation:
Zone qui comporte les espèces solides
(oxyde, hydroxyde)

(A): domaine d'immunité / stabilité

(D), (B): domaine de corrosion

ou le métal sous forme ionique.

il y a une oxydation du métal $\Rightarrow$ corrosion.
 $\Rightarrow$ une espèce dissoute