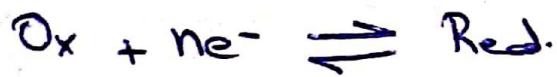


Réaction d'oxydo-réduction



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

*) L'oxydant : (Ox)

→ espèce capable de gagner des électrons

Rq:

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

*) Le réducteur : (Red).

→ espèce capable de perdre des électrons

Rq

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

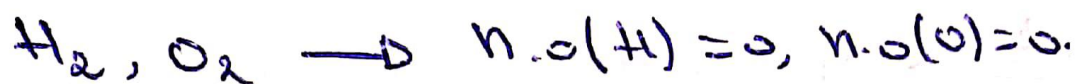
Remarque:

- 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:

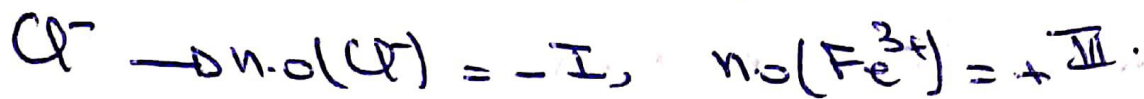
→ charge de l'entité chimique après rupture de toute liaison.

1) cas simple:



2) ion monatomique:

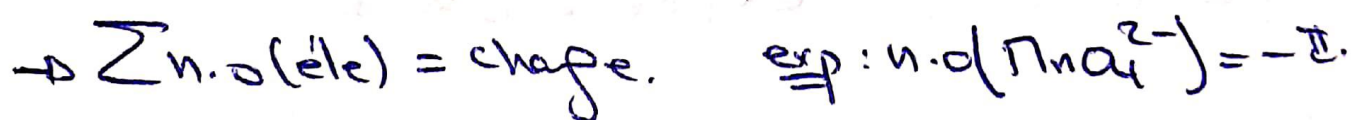
→ nbre d'ox = charge portée par l'ion.



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 des cas des alcalins

*) Equilibrage d'une $\frac{1}{2}$ d'oxydation.

- 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

- Ajuster le nombre d'électrons échangés 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 $\frac{1}{2}$ 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.c.e de dissolution de A dans 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/Bue
ac $\xrightleftharpoons{K_a}$ base + H^+

$\rightarrow$ échange de H^+

- K_s : produit de solubilité : R^o de précipitation
Sol $\xrightleftharpoons{K_s}$ des ions

$\rightarrow$ 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/Bue

• $n.o \neq \Rightarrow$ couple ox/red

• $n.o = \Rightarrow$ couple A/Bue

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

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

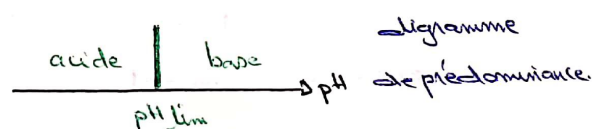
$$E_{ox/red} = E^o_{ox/red} + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$



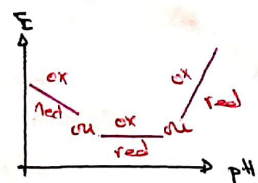
II) Droite frontières:

$\rightarrow$ Il existe 2 types de frontières:

▲ frontière verticale: $\Rightarrow$ acide / base



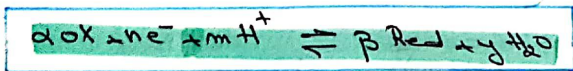
▲ $E = f(pH)$:



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

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

OX/Red:



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

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

donc: la frontière

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

Rq:

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

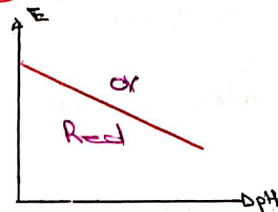
⇒ on parle de prédominance ou existence de l'ox

- si espèce est dissoute (aqueuse):
↳ domaine de prédominance
- si espèce est solide:
↳ domaine d'existence

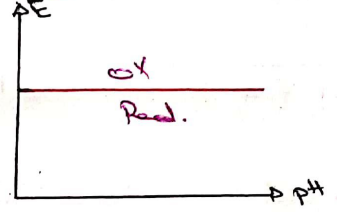
* Si $a_{red} > a_{ox}$

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

* Si $m \neq 0$



* Si $m = 0$



Remarque: Convention pour base E frontière:

- 1^{ère} convention:

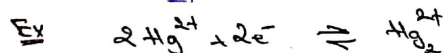
→ sur la frontière:

*) Égalité des [] éléments atmosph. de l'espèce

*) $\sum [\text{élément atmosph.}] = C_{tr.}$

⚠ [élément atmosph.] = atomité [espèce]

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



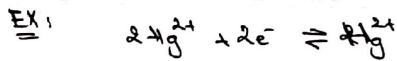
sur la frontière:
$$\begin{cases} [\text{Hg}^{2+}] = 2 [\text{Hg}_2^{2+}] \\ [\text{Hg}^{2+}] + 2 [\text{Hg}_2^{2+}] = C_{tr.} \end{cases}$$

- 2^{ème} Convention

→ sur la frontière:

*1) Égalité des concentrations [espèces dissoutes]

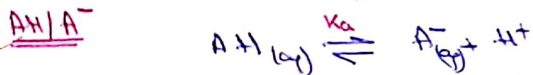
*2) $\sum [\text{espèce dissoute}] = C_{tr}$



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

2) Droite frontière Acide / Base:

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



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

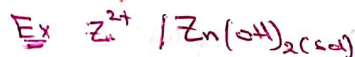
$$\Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

ou sur la frontière, $[AH] = [A^-]$

$$pH_{lim} = pK_a$$

domaine de prédominance de $[AH]$ (acide) | domaine de prédominance de $[A^-]$ (base)
 $[AH] > [A^-]$ pK_a $[A^-] > [AH]$

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



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

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

Rg

→ dans un couple (ox/red ou Ac/Ba)

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

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

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

$$\Rightarrow \text{pH}_{\text{lim}} = \text{p}K_e - \frac{1}{2} (\log C_{tr} + \text{p}K_s)$$

→ En général: $\text{M}^{n+} / \text{M}(\text{OH})_n (\text{aq})$.

$$\text{pH}_{\text{lim}} = \text{p}K_e - \frac{1}{n} (\log C_{tr} + \text{p}K_s)$$



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

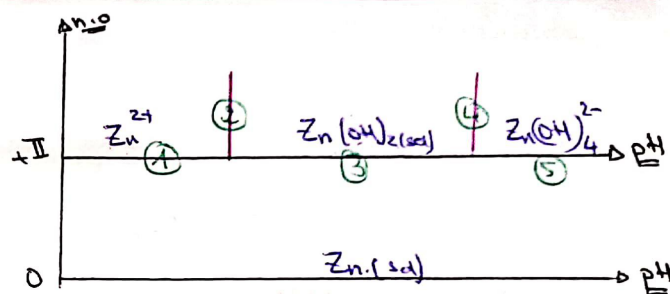
$$[\text{Zn}^{2+}] = \varepsilon = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2}$$

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: $\text{pH} \nearrow \Rightarrow$ charge de l'espèce ↓



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

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

Rq

• l'élément qui possède le n.o. > est l'oxydant.

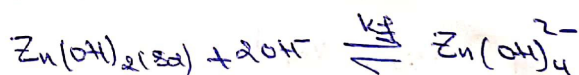
3) tracer et déterminer toute les frontières

4) Tracer les axes du diagramme.

Remarque ⚠

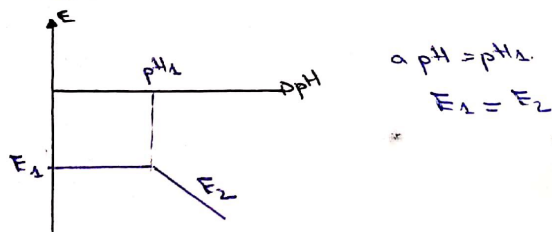
1) Pour la frontière ④: $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$

on ne peut pas utiliser de K_s , on va utiliser K_f .

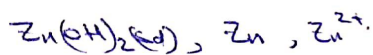


2) on peut déterminer E° d'un couple dans. utilise la pile.

→ on utilise la continuité des frontières.



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

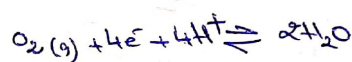


$\Rightarrow E_{Zn(OH)_2(s)/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}$

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

*) diagramme E-pH : H_2O .

- O_2/H_2O :



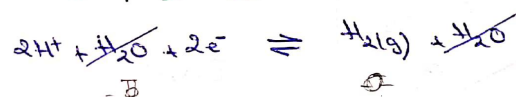
$E_{O_2/H_2O} = 1,23 V$

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

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

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

- H_2O/H_2 ou H^+/H_2



$E^\circ_{H^+/H_2} = 0$

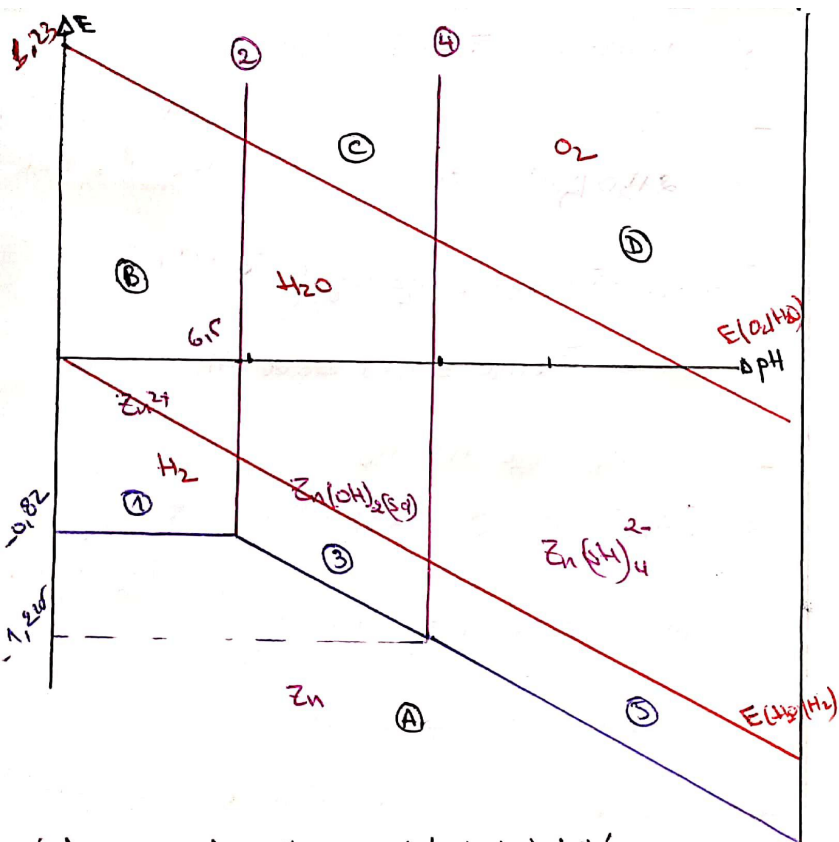
$P_{H_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$

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

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

→ pour prévoir la stabilité chimique réagit avec l'eau ou non, il suffit de comparer les 2

diagrammes E-pH



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

(A): domaine d'immunité / stabilité
(D), (E): domaine de corrosion
ou le métal sous forme ionique.
il y a une oxydation du métal $\Rightarrow$ corrosion.
 $\Rightarrow$ une espèce dissoute