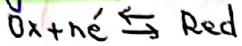


Diagramme potentiel-pH:

* Rappel sur les éq d'oxydoréduction:

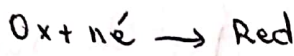
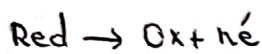
oxydoréduction

réaction de transfert des électrons
entre oxydant et réducteur



capable de
capter des
électrons

capable de
céder des
électrons.



oxydation

réduction

→ éq bilan: éliminer les e^- .

① nombre/degé d'oxydation:

$$\sum \text{élt} \times n.\theta = \text{nb de charge}$$

$$n.\theta(\text{O}) = -\text{II}$$

$$n.\theta(\text{H}) = +\text{I}$$

→ exemples: $n.\theta(\text{Na}^+) = +\text{I}$

$$n.\theta(\text{Cu}) = 0$$

$n.\theta(\text{Cr}) = ?$ dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

$$2 n.\theta(\text{Cr}) + 7 \cdot \underbrace{n.\theta(\text{O})}_{-\text{II}} = +\text{II}$$

$$\Rightarrow n.\theta(\text{Cr}) = +\text{VI}$$

→ Cas particulier ⚠: H_2O_2



→ Equilibrer les demi éq:

Equilibrer = 1/ l'élt chimique

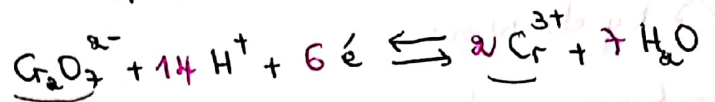
2/ oxygène O

3/ hydrogène H

4/ les charges des e^-

(1)

→ exemples:



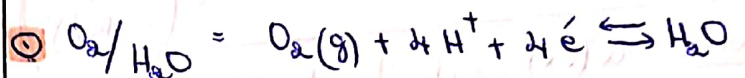
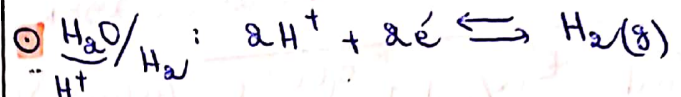
$$n.\theta(\text{Cr}) = +\text{VI}$$

$$n.\theta(\text{Cr}) = +\text{III}$$

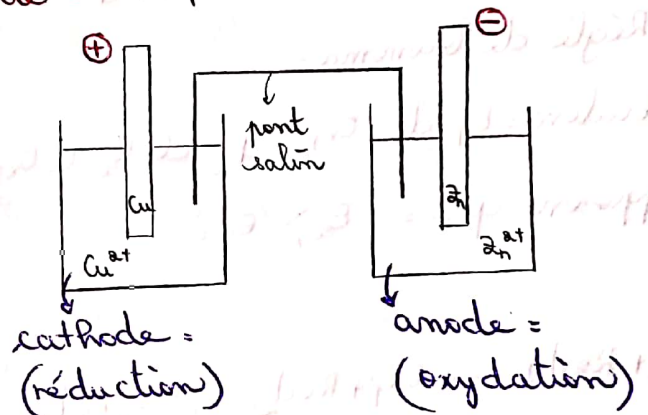
⚠:

on a toujours = $n.\theta(\text{Ox}) > n.\theta(\text{Red})$

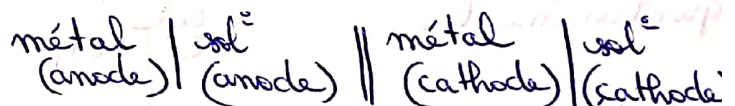
→ Demi éq de l'eau:



* Pile = exemple = $\text{Zn}(\text{s}) | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}(\text{s})$



→ schéma de la pile:



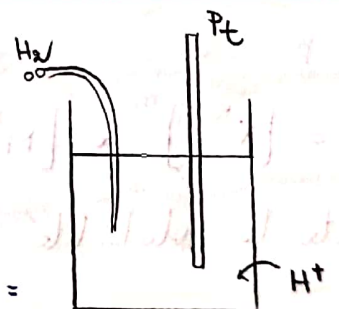
→ Potentiel E =

$$\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}}$$

électrode
standard de
l'hydrogène:

⚠: par convention =

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$$



$$\Delta_r G = -n F \Delta E$$

$\Delta_r G$: enthalpie libre
 n : nb d'e
 F : cte
 ΔE : diff de potentiel

→ Eq de Nernst =

→ Eq général:

$$E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{n \cdot F} \ln \left(\frac{a(Ox)^n}{a(Red)^n} \right)$$

→ Approximation = à T = 25°C = 298K

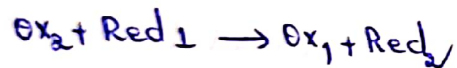
$$E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(Ox)^n}{a(Red)^n} \right)$$

avec: $a(Ox)$: activité de l'ox
 $a(Red)$: activité de red

→ Règle de Gamma:

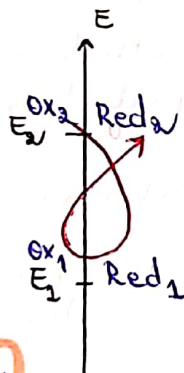
Calculons E_1 de Ox_1/Red_1 et E_2 de Ox_2/Red_2

supposons que = $E_2 > E_1$:

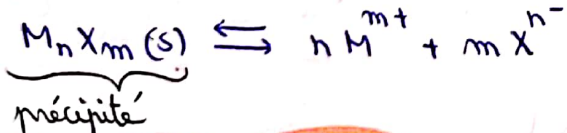


↳ cette éq s'évalue spontanément.

→ A l'équilibre = $E_1 = E_2$



* Eq de précipitation = (entité polyatomique à l'état sd)

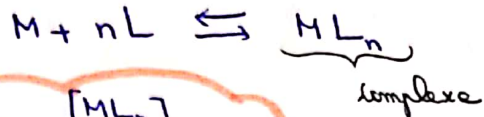


$$K_s = [X^{n-}]^m \times [M^{m+}]^n$$

cte de solubilité

$$pK_s = -\log(K_s)$$

* Eq de complexation = (entité polyatomique chargée)



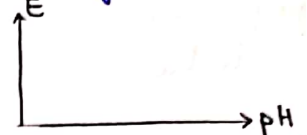
$$K_f = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

cte de formation

$$pK_f = -\log(K_f)$$

* Diagramme potentiel - pH:

tracé de potentiel E en fonction de pH



① chaque élt chimique a son propre tracé.

② on a: sd / ions (sol[±])

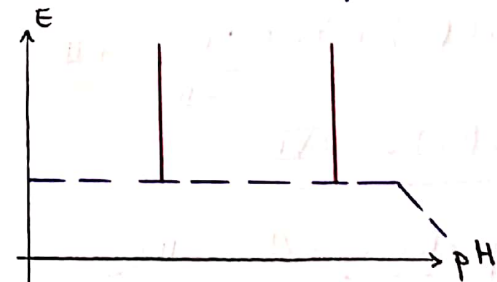
domaine d'existence

domaine de prédominance

→ les Règles de Tracé:

① chaque élt chimique peut se présenter sous différentes formes.

② on calcule le n.o de chaque forme on les classe par ordre ↑



--- = les frontières horizontales (ou inclinées)

le n.o des espèces présentes ≠

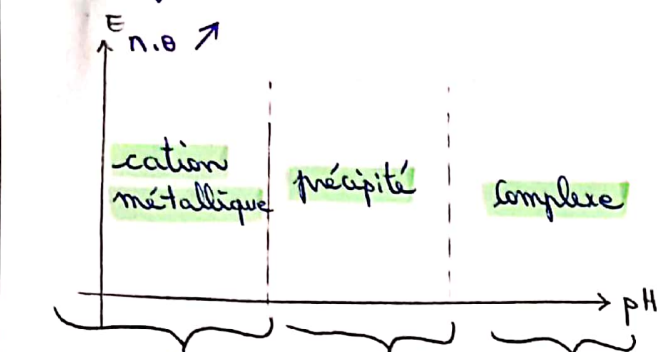
↳ on utilise la loi de Nernst.

— = les frontières verticales =

les espèces ont le m n.o.

(a) on utilise les éq des éq chimiques.

→ En général :



on utilise : précipitation complexation
l'éq acide-base

→ Conventions de Tracé :

① La loi de Nernst est tj :

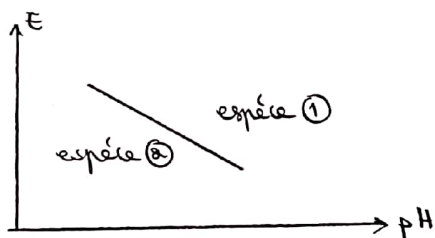
$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(ox)}{a(red)} \right)$$

② la pression des gaz est tj $P^{\circ} = 1 \text{ bar}$

③ $a(ed) = 1$

④ Concentration du tracé : C_T

chaque diagramme possède $C_T = \text{fixe}$

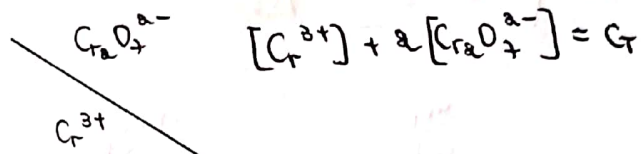
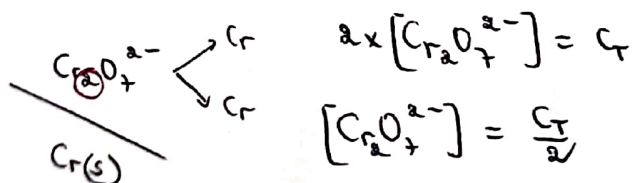
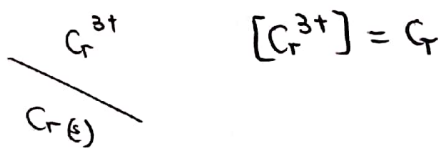


on a tj : $[\text{espèce ①}] + [\text{espèce ②}] = C_T$

si : espèce ② = gaz / non dissoute

→ $[\text{espèce ①}] = C_T$

→ exemples :

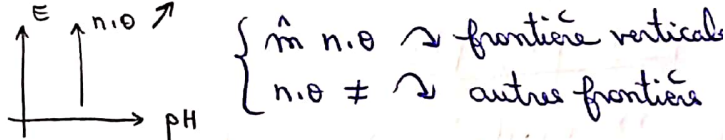


⚠ : Principe de tracé de diagramme E-pH :

les étapes :

1/ déterminer les différentes espèces d'un élt chimique (Donnée)

2/ Calculer le n.o. de chaque espèce



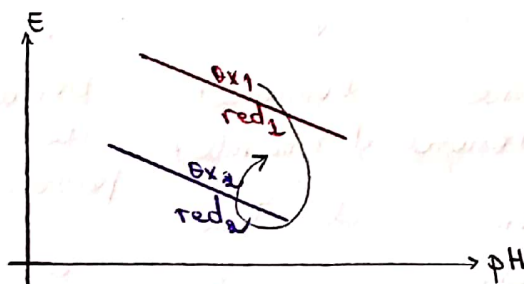
3/ On écrit les 1/2 éq pour les couples redox. + éq de Nernst → expression de E en fct de pH (n.o. ≠)

4/ cation / précipité / complexe

Déterminer les pH.

* Utilisation des diagrammes E-pH :

① Prédiction des réactions chimiques = on trace 2 diagrammes de 2 élt chimiques sur le m plan (E, pH) =



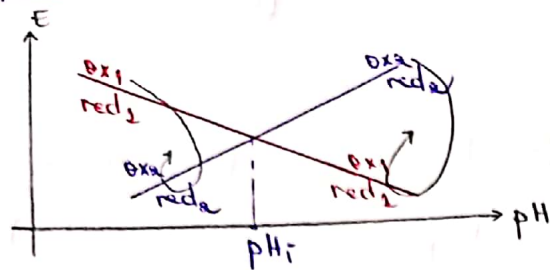
⚠ : à un pH donné : $\text{ox}_1 + \text{red}_2 \rightleftharpoons \text{ox}_2 + \text{red}_1$

→ qui présentent des domaines d'existence ≠ : réagissent

→ qui présentent le m domaine d'existence : pas d'interactions.

(3) $\text{ox}_2 + \text{red}_1 \rightleftharpoons \text{ox}_1 + \text{red}_2$: impossible !

→ Cas particulier = ⚠ :



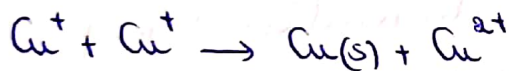
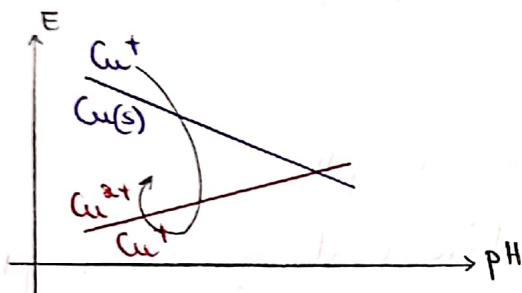
* pour $pH < pH_i$:

$ox_1 + red_2 \rightleftharpoons ox_2 + red_1$: se produit spontanément.

* pour $pH > pH_i$:

$ox_2 + red_1 \rightleftharpoons ox_1 + red_2$: se produit spontanément.

⚠ : Réaction de dismutation =



○ Domaine des stabilité :

Domaine de corrosion

≡ les ions
particules
chargées ($\pm$)

→ les cations =
(Cu^{2+} / Na^{2+}
 Fe^{2+})
→ les complexes

(CuO_2^-
 $zn(OH_4)^{2-}$)

Domaine d'immunité

≡ les atomes
à l'état
naturel

↳ Al / Cu
Na ...

Domaine de passivation

≡ les
précipités

↳ ($Fe(OH)_3$
 $Mg(OH)_2$)

