

## Chapitre 13: équilibres d'oxydo-réduction

- *Oxydation, réduction,*
- *Couples Redox et potentiels redox*
- *Potentiels Standard*
- *Influence des concentrations sur potentiels redox*
- *Equation de Nernst*
- *Diagrammes tension-pH (Pourbaix)*
  - *l'eau*
  - *le zinc*
- *Corrosion du plomb*



Equilibres d'oxydo-réduction

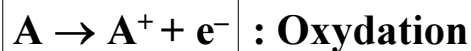
Réalisation C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

1

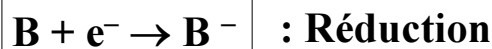
## Oxydation - réduction

- **Oxydation (perte d'électrons):**  $A \rightarrow A^+ + e^-$
- **Réduction (gain d'électrons):**  $B + e^- \rightarrow B^-$

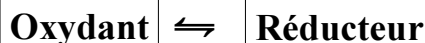
Un *réducteur* A est un *donneur d'électrons*  
 $\Rightarrow$  *se fait oxyder*



Un *oxydant* B est un *capteur d'électrons*  
 $\Rightarrow$  *se fait réduire*



Couple REDOX:  $O + n.e^- \rightleftharpoons R$

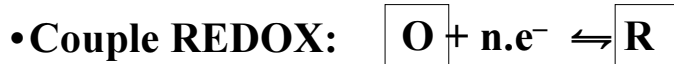


Equilibres d'oxydo-réduction

Réalisation C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

2

## Couples REDOX

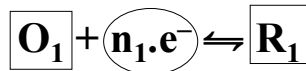


OXYDANT

REDUCTEUR

### • Réaction d'oxydo-réduction:

échange d'électrons entre un oxydant et un réducteur



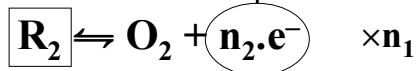
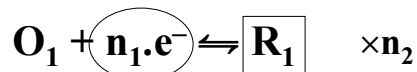
ULB

Equilibres d'oxydo-réduction

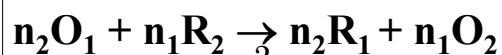
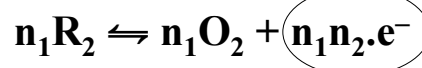
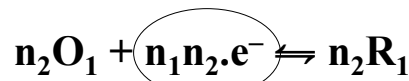
Réalisation C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

3

## Oxydo-réduction (REDOX)



Conservation des électrons



ULB

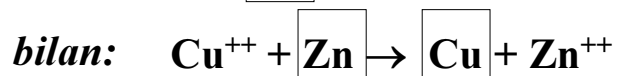
Equilibres d'oxydo-réduction

Réalisation C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

4

## Oxydo-réduction : exemple

*Exemple:*



- Une réaction d'oxydo-réduction peut donc toujours être décomposée en deux demi-réactions (deux couples redox)
- Le sens d'une réaction d'oxydo-réduction sera déterminé en fonction des caractéristiques des deux couples

Chaque couple redox est caractérisé par un  
**Potentiel standard  $E^0$**

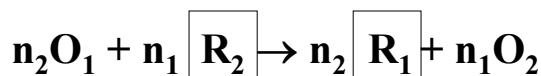


Equilibres d'oxydo-réduction

Réalisation C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

5

## Potentiel standard d'un couple redox (1)



$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0 = -n\Delta E^0 \mathfrak{J} \quad \text{avec } n = n_1 n_2$$

$$\mathfrak{J} = 96500 \text{ Coulombs/mol}$$

**Equation aux dimensions:**

**Energie représentée par le travail accompli par une charge  $Q$  (I.t) transférée dans un champ électrique  $\Delta E$**

$$\text{Energie} = \Delta E \cdot (I \cdot t)$$

(V.A.s)

$$(\widetilde{W}.s) \text{ ou } (J)$$

$$\Delta G_R^0 = -n\Delta E^0 \mathfrak{J}$$

$\xleftarrow{\text{Qté e}^- \text{ transférés}} \quad \xleftarrow{\text{Potentiel}} \quad \xleftarrow{\text{Coulombs/mol}}$   
 (mol e<sup>-</sup>) (V) (A.s)/mol

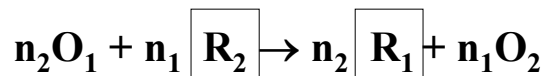


Equilibres d'oxydo-réduction

Réalisation C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

6

## Spontanéité d'une réaction REDOX



$$\Delta G_R^0 = -n \Delta E^0 \mathfrak{F} \quad \text{avec } n = n_1 n_2$$

$$\mathfrak{F} = 96500 \text{ Coulombs/mol}$$

Réaction spontanée si  $\Delta G_R^0 < 0$  donc si  $\Delta E^0 > 0$

$$\Delta E^0 = E_1^0 - E_2^0$$

Avec  $E_1^0, E_2^0$  : caractéristiques du couple 1 et du couple 2

$\Rightarrow$  échelle de  $E^0 = ??$



Equilibres d'oxydo-réduction

Réalisation C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

7

## Echelle de potentiels standard: référence



On va coupler le couple redox avec un couple de référence:



$$\Delta E^0 = E_1^0 - E_2^0 = E_1^0 - 0 = -\frac{\Delta G_R^0}{n_1 \mathfrak{F}}$$

$\Rightarrow$  Tables avec liste de couples redox et potentiels standard

**Convention:** couples écrits dans le sens de la réduction:  
oxydants à gauche et réducteurs à droite



Equilibres d'oxydo-réduction

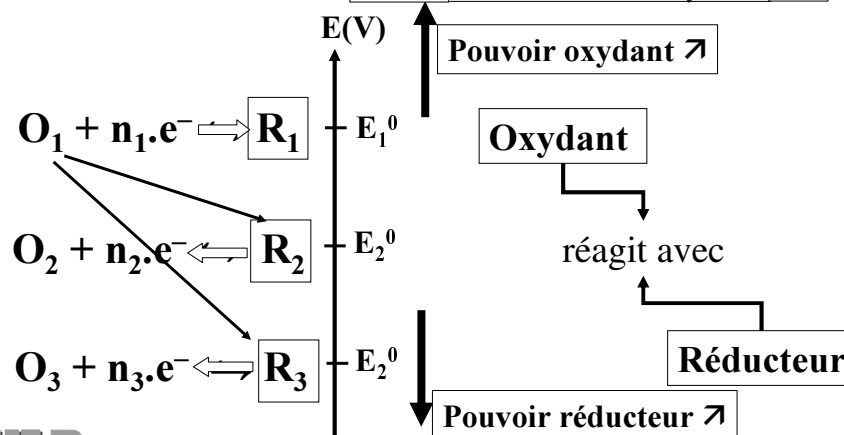
Réalisation C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

8

## Sens d'une réaction d'oxydo-réduction (conditions standard)

Réaction spontanée si  $\Delta G_R^0 < 0$

donc si  $\Delta E^0 = E^\circ_{\text{réduction}} - E^\circ_{\text{oxydation}} > 0$



ULB

Equilibres d'oxydo-réduction

Réalisation C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

9

## Application: Cu et Zn



⇒ Réaction spontanée

$$\Delta G_R^0 = -n\Delta E^0 \mathfrak{J} = -2 \times 1,10 \times 96500 \text{ Joules} = -212,3 \text{ kJ}$$

$$\ln K_T = -\frac{\Delta G_R^0}{RT} = -\frac{-212.300}{8,314 \times 298} = 85,7$$

$$K_T = 1,7 \cdot 10^{37} \quad \Rightarrow \quad \text{réaction totale}$$

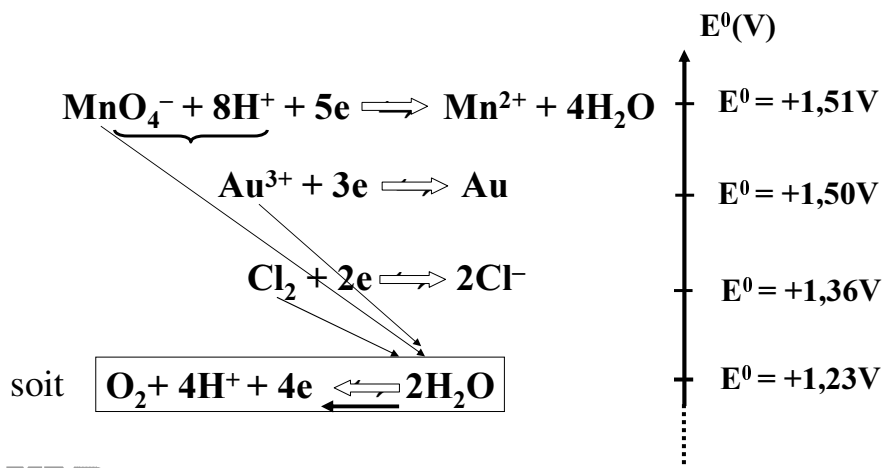
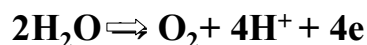
ULB

Equilibres d'oxydo-réduction

Réalisation C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

10

**Application:** Quels sont les corps qui peuvent oxyder l'eau (état standard) ?



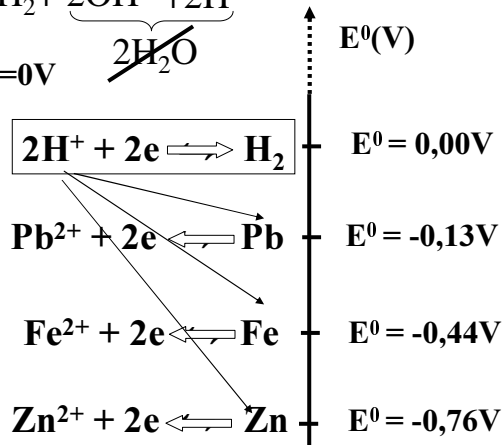
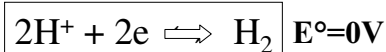
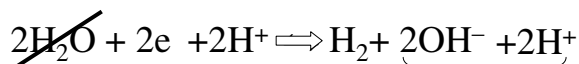
ULB

Equilibres d'oxydo-réduction

Réalisation C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

11

**Application:** Quels sont les corps qui peuvent réduire l'eau (état standard) ?



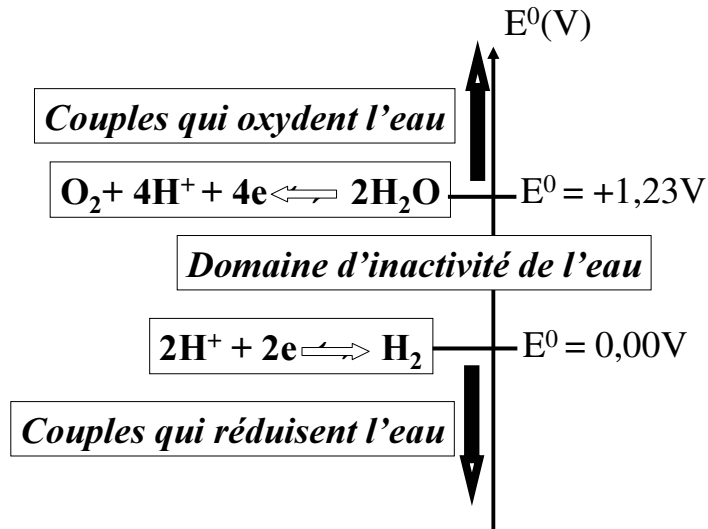
ULB

Equilibres d'oxydo-réduction

Réalisation C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

12

## Domaine d'inactivité de l'eau dans les conditions standard



## Influence des concentrations sur $\Delta E^0$ : relations de Nernst

$$\begin{array}{lcl}
 \text{O}_1 + n_1 \cdot \text{e}^- \rightleftharpoons \text{R}_1 & \boxed{E_1^0} \\
 \text{O}_2 + n_2 \cdot \text{e}^- \rightleftharpoons \text{R}_2 & \boxed{E_2^0} \\
 \hline
 n_2 \text{O}_1 + n_1 \text{R}_2 \rightarrow n_2 \text{R}_1 + n_1 \text{O}_2 & \boxed{\Delta E^0 = E_1^0 - E_2^0}
 \end{array}$$

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \cdot \ln \frac{[\text{R}_1]^{n_2} [\text{O}_2]^{n_1}}{[\text{O}_1]^{n_2} [\text{R}_2]^{n_1}} \text{ comme } \Delta G_R^0 = -n \Delta E^0 \mathfrak{S}$$

on a:  $-n \Delta E \mathfrak{S} = -n \Delta E^0 \mathfrak{S} + RT \cdot \ln \frac{[\text{R}_1]^{n_2} [\text{O}_2]^{n_1}}{[\text{O}_1]^{n_2} [\text{R}_2]^{n_1}}$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{n \mathfrak{S}} \ln \frac{[\text{R}_1]^{n_2} [\text{O}_2]^{n_1}}{[\text{O}_1]^{n_2} [\text{R}_2]^{n_1}}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{n \mathfrak{S}} \ln \frac{[\text{O}_1]^{n_2} [\text{R}_2]^{n_1}}{[\text{R}_1]^{n_2} [\text{O}_2]^{n_1}}$$

## Influence des concentrations sur $E^0$ : relations de Nernst (1)

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \ln \frac{[O_1]^{n_2} [R_2]^{n_1}}{[R_1]^{n_2} [O_2]^{n_1}} \quad \text{avec } n = n_1 n_2$$

$$E_1 - E_2 = E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{n_1 n_2 \mathfrak{F}} \ln \frac{[O_1]^{n_2} [R_2]^{n_1}}{[R_1]^{n_2} [O_2]^{n_1}}$$

$$\left[ E_1^0 + \frac{RT}{n_1 \cancel{n_2} \mathfrak{F}} \ln \frac{[O_1]^{\cancel{n_2}}}{[R_1]^{\cancel{n_2}}} \right] - \left[ E_2^0 + \frac{RT}{\cancel{n_1} n_2 \mathfrak{F}} \ln \frac{[O_2]^{\cancel{n_1}}}{[R_2]^{\cancel{n_1}}} \right]$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 \mathfrak{F}} \ln \frac{[O_1]}{[R_1]}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{n_2 \mathfrak{F}} \ln \frac{[O_2]}{[R_2]} \quad \text{NERNST}$$



Equilibres d'oxydo-réduction

Réalisation C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

15

## Influence des concentrations sur $E$ relations de Nernst (2)

Soit le couple redox  $O_1 + n_1 \cdot e^- \rightleftharpoons R_1$  caractérisé par  $E_1^0$

Ce couple aura des propriétés chimiques qui dépendent des concentrations des différentes espèces

$\Rightarrow$  ce couple sera caractérisé par un potentiel réel  $E_1 \neq E_1^0$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 \mathfrak{F}} \ln \frac{[O_1]}{[R_1]} \quad E_1 \text{ représente le pouvoir oxydant de } O_1$$

- donc, si  $[O_1] \nearrow$ :  $E_1 \nearrow$

le couple monte dans l'échelle de potentiel

- donc, si  $[R_1] \nearrow$ :  $E_1 \searrow$

le couple descend dans l'échelle de potentiel



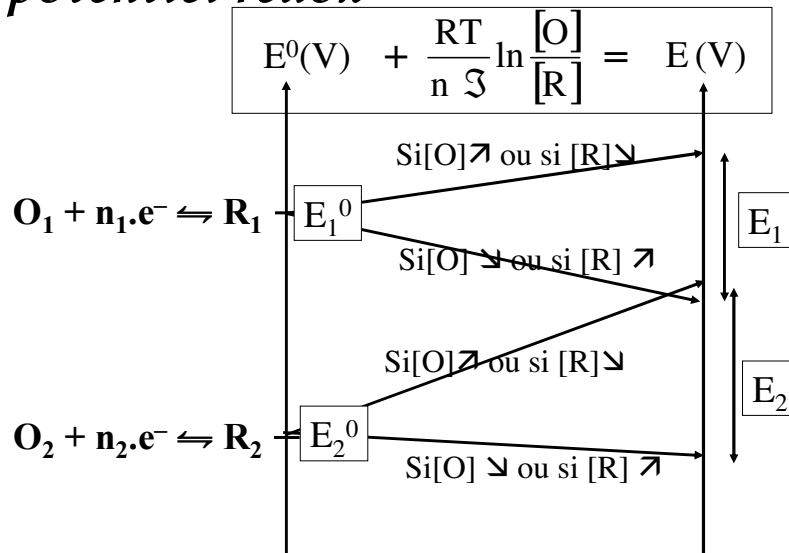
Equilibres d'oxydo-réduction

Réalisation C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

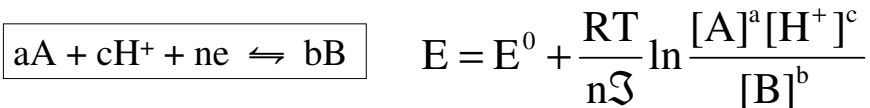
16



## Influence des concentrations sur le potentiel redox



## Loi de Nernst - cas général



À 298K  
 en passant de  $\ln$  à  $\log_{10}$ , on a:  $\frac{RT}{\mathfrak{J}} \ln X = 0,059 \log X$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[A]^a}{[B]^b} + \frac{c}{n} 0,059 \log [H^+]$$

avec  $pH = -\log[H^+]$

$$E = E^0 + 0,059 \cdot \frac{a}{n} \log[A] - 0,059 \cdot \frac{b}{n} \log[B] - \frac{c}{n} 0,059 pH$$

## Diagramme E-pH de l'eau à 25°C (1)

- **Oxydation de l'eau**  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$

$$E = 1,23 + \frac{RT}{4\mathfrak{F}} \ln(p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4) = 1,23 + \frac{0,059}{4} \log(p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4)$$

si  $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$   $E = 1,23 + \frac{0,059}{4} \log[\text{H}^+]^4$

$$\Rightarrow E = 1,23 - 0,059 \text{pH}$$

- **Réduction de l'eau**  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$

$$E = 0,00 + \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln\left(\frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}\right) = 0,00 + \frac{0,059}{2} \log\left(\frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}\right)$$

si  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$   $E = 0,00 + \frac{0,059}{2} \log[\text{H}^+]^2$

$$\Rightarrow E = -0,059 \text{pH}$$

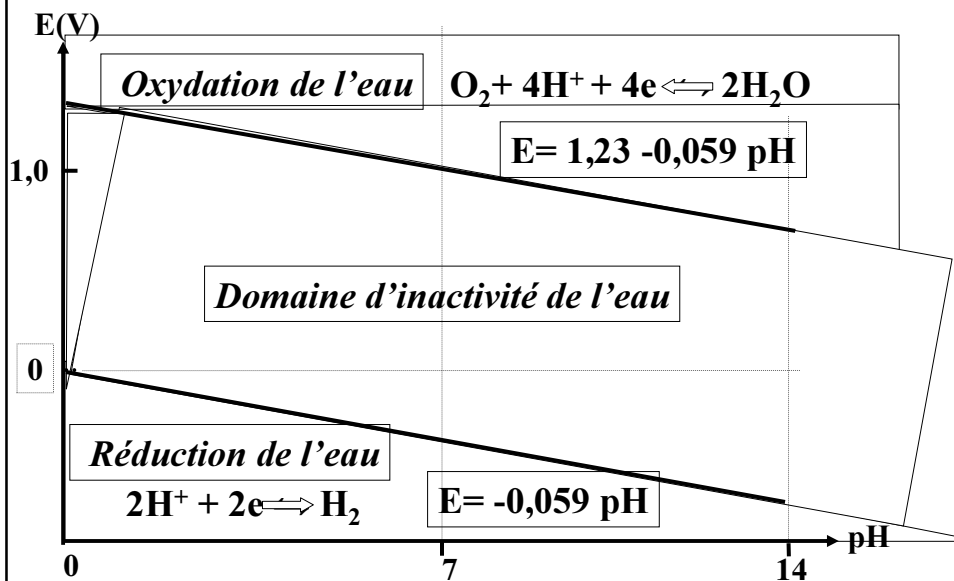
ULB

Equilibres d'oxydo-réduction

Réalisation C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

19

## Diagramme E-pH de l'eau à 25°C (2)

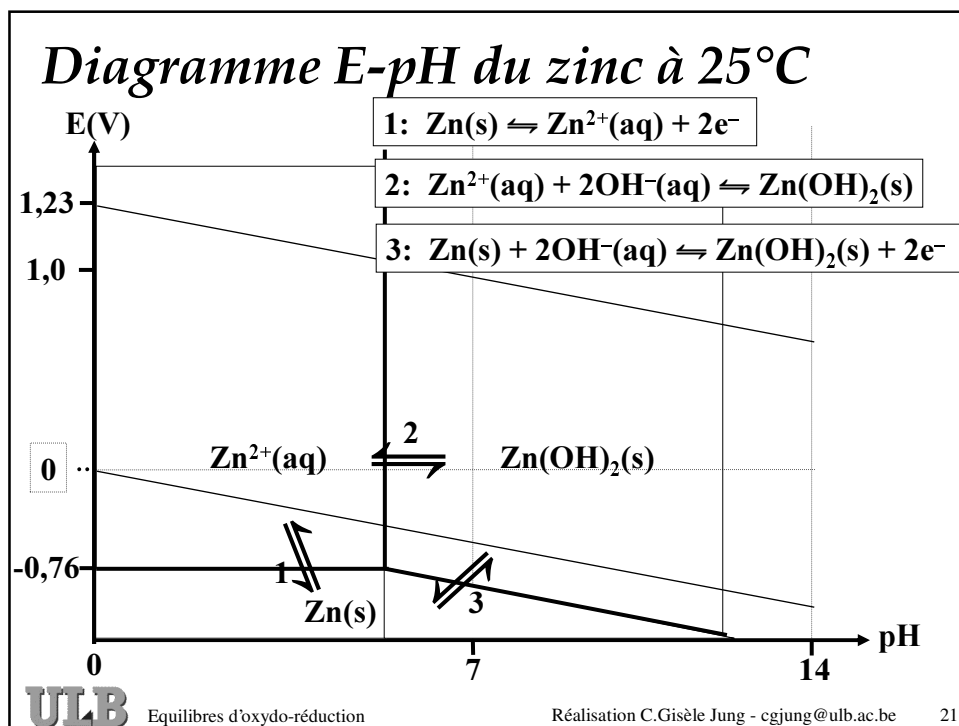


ULB

Equilibres d'oxydo-réduction

Réalisation C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

20



## Application: oxydation de l'eau? (1)

Dans quelles conditions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  peut-il oxyder l'eau?

- Oxydation de l'eau



$$E_1 = 1,23 - 0,059\text{pH}$$

- Réduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en  $\text{Cr}^{3+}$



$$E_2 = 1,33 + \frac{0,059}{6} \log \left( \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

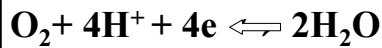
Hyp:  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = 1$

$$\Rightarrow E_2 = 1,33 + \frac{0,059}{6} \log[\text{H}^+]^{14}$$

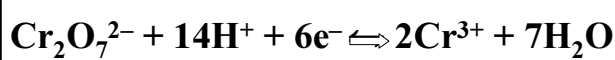
$$E_2 = 1,33 - \frac{14}{6} 0,059\text{pH}$$

Condition nécessaire:  $E_2 > E_1$

## Oxydation de l'eau par $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ? (2)



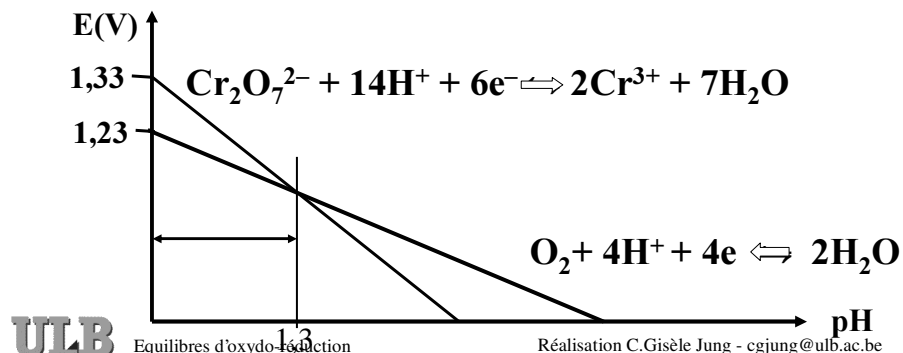
$$E_1 = 1,23 - 0,059\text{pH}$$



$$E_2 = 1,33 - \frac{14}{6} 0,059\text{pH}$$

Condition nécessaire:  $E_2 > E_1$

$$1,33 - \frac{14}{6} 0,059\text{pH} > 1,23 - 0,059\text{pH} \implies \text{pH} < 1,3$$



ULB

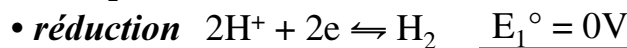
Equilibres d'oxydo-réduction

Réalisation C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

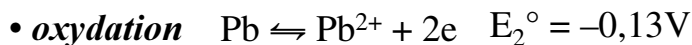
23

## Application: corrosion du Pb (1)

Concentration en plomb en équilibre entre une canalisation en plomb et de l'eau de distribution à pH 4 et 7 (sans  $\text{O}_2$  dissous)



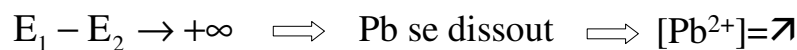
$$E_1 = -0,059\text{pH}$$



$$E_2 = -0,13 + \frac{0,059}{2} \log[\text{Pb}^{2+}]$$

• État initial: eau pure  $\implies [\text{Pb}^{2+}] = 0$

$$E_1 - E_2 = -0,059\text{pH} + 0,13 - \frac{0,059}{2} \log[\text{Pb}^{2+}]$$



ULB

Equilibres d'oxydo-réduction

Réalisation C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

24

## ***Application: corrosion du Pb (2)***

• à l'équilibre,  $\Delta G_R = 0 = -n\Delta E$

$$\Delta E = 0 = E_1 - E_2 = -0,059\text{pH} + 0,13 - \frac{0,059}{2} \log[\text{Pb}^{2+}]$$

$$\log[\text{Pb}^{2+}] = \frac{2}{0,059} (0,13 - 0,059\text{pH})$$

|      |                               |                                        |                      |
|------|-------------------------------|----------------------------------------|----------------------|
| pH=4 | $\log[\text{Pb}^{2+}] = -3,6$ | $[\text{Pb}^{2+}] = 2,6 \cdot 10^{-4}$ | 53mg/dm <sup>3</sup> |
|------|-------------------------------|----------------------------------------|----------------------|

|      |                               |                                         |                        |
|------|-------------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| pH=7 | $\log[\text{Pb}^{2+}] = -9,6$ | $[\text{Pb}^{2+}] = 2,6 \cdot 10^{-10}$ | 0,05µg/dm <sup>3</sup> |
|------|-------------------------------|-----------------------------------------|------------------------|



Equilibres d'oxydo-réduction

Réalisation C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

25

## **Chapitres choisis de Chimie Générale**

***Cours manuscrit: Hon.Prof. A.Fontana***

***Animation Powerpoint: Dr.Sc. C.G.Jung***

afontana@ulb.ac.be      cgjung@ulb.ac.be

Université Libre de Bruxelles (ULB)

Solvay Business School - Centre Emile Bernheim (CEB)

50, Av.F.D.Roosevelt CP 145/1– B1050 Bruxelles

<http://www.ulb.ac.be/soco/ceb>



Equilibres d'oxydo-réduction

Réalisation C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

26