

CHAPITRE 3

REACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

I- Historique

Vers la fin du XVIII siècle, Luigi Galvani montre que la contraction des membres inférieurs de la grenouille peut produire un courant électrique. Ce brillant physicien et médecin italien vient de mettre au jour l'une des facettes de l'électrochimie: la production d'énergie électrique à partir d'une réaction d'oxydoréduction spontanée.

Quelques temps plus tard, son compatriote Alessandro Volta interprète de manière rationnelle la découverte de Galvani et devient l'un des précurseurs de toute l'électrochimie [(1800): A. Volta : la première pile électrique]. En 1832, Faraday en formule les lois fondamentales de l'électrochimie, et au début du XXe siècle, Nernst développe la théorie des potentiels électrochimiques.

II- Définition

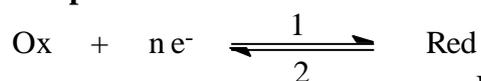
Les phénomènes essentiels de l'électrochimie sont constitués des transformations désignées par « réactions électrochimiques ». Ils correspondent à un transfert de charges entre l'électrolyte et l'électrode. La zone dans laquelle se produit ce transfert est appelée interface.

Système électrochimique : L'ensemble constitué d'un électrolyte, d'une électrode et d'un couple Réd/Ox.

III- Rappel des notions de base

Les réactions d'oxydoréductions sont des processus au cours desquels un transfert d'électrons se produit entre les espèces réagissantes.

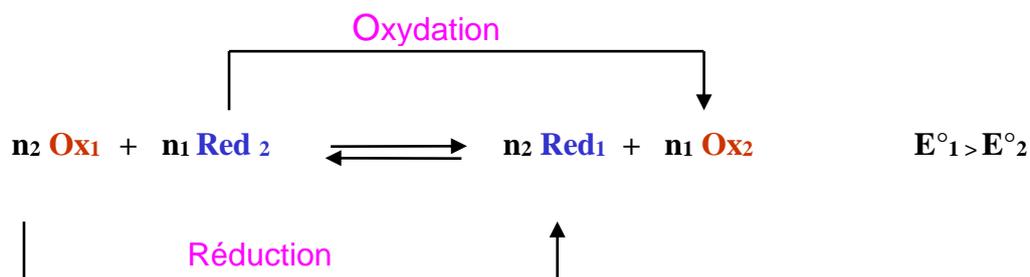
Couple Ox/Red

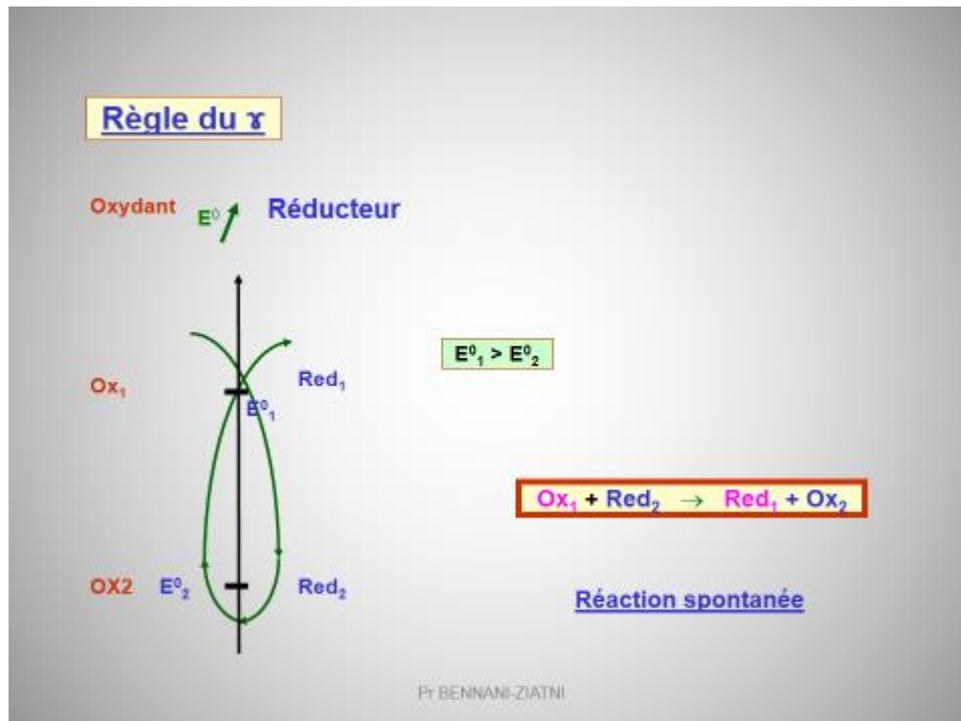


La forme susceptible de **fixer des électrons** est appelée forme oxydée ou "**oxydant**" (notée Ox). La forme susceptible de **céder des électrons** est appelée forme réduite ou "**réducteur**" (notée Red).

	Forme Oxydante	Forme Réductrice	E° (V)
	Al ³⁺	Al	-1,66
	Cr ²⁺ (ion chromeux)	Cr	-0,91
	Zn ²⁺	Zn	-0,76
	Fe ²⁺ (ion ferreux)	Fe	-0,44
	Cr ³⁺ (ion chromique)	Cr ²⁺ (ion chromeux)	-0,41
	Sn ²⁺ (ion stanneux)	Sn	-0,14
	Pb ²⁺	Pb	-0,13
	H ⁺	H ₂	0
	S ₄ O ₆ ²⁻ (ion tétrathionate)	S ₂ O ₃ ²⁻ (ion thiosulfate)	0,09
	CH ₃ -COOH (acide acétique)	CH ₃ -CH ₂ -OH (éthanol)	0,11
P O U V O I R R E D U C T E U R	Sn ⁴⁺ (ion stanique)	Sn ²⁺ (ion stanneux)	0,14
	Cu ²⁺ (ion cuivrique)	Cu ⁺ (ion cuivreux)	0,15
	Cu ²⁺	Cu	0,34
	I ₂	I ⁻	0,53
	O ₂	H ₂ O ₂ (eau oxygénée)	0,69
	Fe ³⁺ (ion ferrique)	Fe ²⁺ (ion ferreux)	0,77
	Hg ₂ ²⁺ (ion mercureux)	Hg	0,79
	Hg ²⁺ (ion mercurique)	Hg	0,79
	Ag ⁺	Ag	0,80
	NO ₃ ⁻ (ion nitrate)	NO (monoxyde d'azote)	0,96
	Br ₂	Br ⁻	1,07
	IO ₃ ⁻ (ion iodate)	I ₂	1,19
	O ₂	H ₂ O	1,23
	Cr ₂ O ₇ ²⁻ (ion dichromate)	Cr ³⁺	1,33
	Cl ₂ (aq)	Cl ⁻	1,34
	1MnO ₄ ⁻ (ion permanganate)	Mn ²⁺	1,51
	BrO ₃ ⁻ (ion bromate)	Br ₂	1,52
	Ce ⁴⁺ (ion cerrique)	Ce ³⁺	1,61
ClO ⁻ (ion)	Cl ₂	1,72	

Réaction d'oxydoréduction entre les couples 1 (Ox₁/Red₁) et le couple 2 (Ox₂/Red₂)

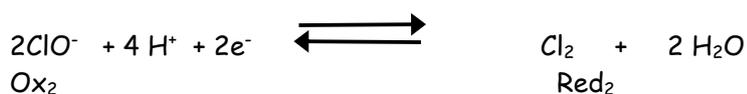




Application

Prévoir la réaction qui se produit dans les conditions standard entre les deux couples suivants :
 $(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+})$ $E^{\circ}_1 = 1,33$ V et (ClO^- / Cl_2) $E^{\circ}_2 = 1,72$ V

1) Ecriture des deux 1/2 réactions



Réaction globale:



la Relation de NERNST



$$E = E^{\circ}_{(Ox/Red)} + (RT/n F) \ln [Ox]/[Red].$$

$$\ln = 2,3 \log, \quad T = 298 \text{ K}, \quad R = 8,32 \text{ j.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad \text{et } F = 96500 \text{ C.}$$

$$\Rightarrow E = E^{\circ}_{(\text{Ox/Red})} + (0,06/n) \log [\text{Ox}]/[\text{Red}].$$

Exemples:



$$E = E^{\circ} + (0,06 / 5) \log([\text{MnO}_4^{-}] [\text{H}^{+}]^8 [\text{Mn}^{2+}]^{-1})$$



$$E = E^{\circ} + (0,06 / 10) \log([\text{ClO}_3^{-}]^2 [\text{H}^{+}]^{12} (P_{\text{Cl}_2})^{-1})$$

V- Types d'électrodes

a- Electrode de 1^{ère} ordre (espèce)

Elle est constituée d'un élément en contact avec une solution contenant un ion relatif à cet élément.

Electrode métallique

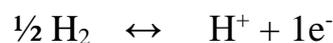
Un métal M qui plonge dans une solution contenant M^{n+} . Le cation participe à la réaction de transfert. M^{n+} / M



$$E_1 = E^{\circ} (M^{n+} / M) + 0.06/n \log a (M^{n+})$$

Electrode à gaz

Un gaz peu soluble barbote dans une solution contenant un de ses ions, un fil de platine assurant le contact. (E.N.H), $Pt / H_2 / HCl$



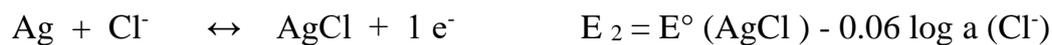
$$E = E^{\circ} (H^{+} / H_2) + 0.06 \log a (H^{+}) / P_{H_2}$$

Par convention, le potentiel de l'électrode normal à hydrogène a été choisi égal à zéro,
 $E^\circ (\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0$, $a(\text{H}^+) = 1 \text{ mole/l}$ $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$

b- Electrode de 2^{ème} ordre (espèce)

Elle est constituée d'un métal recouvert d'un sel de ce métal et plongeant dans une solution contenant l'anion de ce sel.

Ag /AgCl /KCl



$$\text{A l'équilibre :} \quad E_1 = E_2$$

$$\text{Donc } E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0.06 \log a (\text{Ag}^+) = E^\circ (\text{AgCl}) - 0.06 \log a (\text{Cl}^-)$$

$$\text{Or } K_s (\text{AgCl}) = a (\text{Ag}^+) \cdot a (\text{Cl}^-)$$

$$E^\circ (\text{AgCl}) = E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0.06 \log K_s (\text{AgCl})$$

D'où

$$E = E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0.06 \log K_s (\text{AgCl}) - 0.06 \log a (\text{Cl}^-)$$

c- Electrode rédox

Elle est constituée par une électrode métallique inattaquable plongeant dans une solution contenant le couple OX/Red. **Fe⁺⁺⁺ / Fe⁺⁺**



$$E = E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0.06 \log a (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}).$$