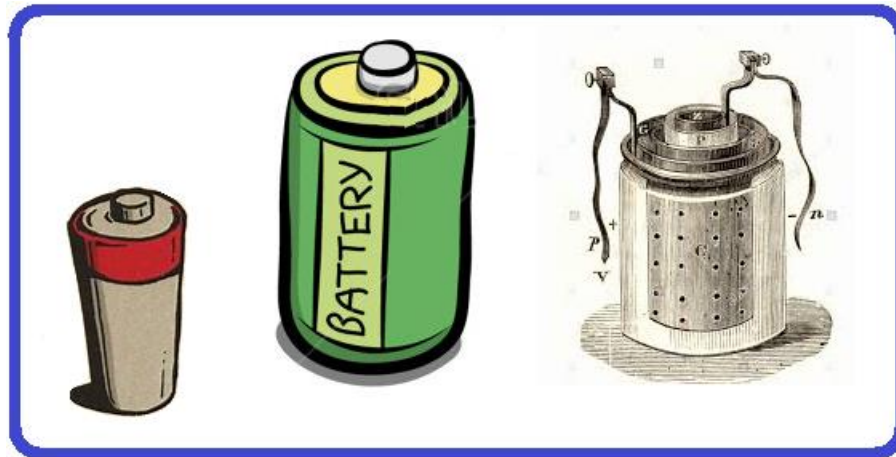


Université

de Strasbourg

Electrochimie



Frederic Melin
fmelin@unistra.fr

L2 Chimie
L2 Physique Chimie

Plan du Cours

1. Introduction

- 1.1 définition
- 1.2 nombres d'oxydation
- 1.3 équilibration des réactions redox.

2. Applications des potentiels d'électrode

- 2.1 définition et mesure des potentiels d'électrode
- 2.2 loi de Nernst
- 2.3 évolution des réactions redox
- 2.4 détermination de constantes d'équilibre
- 2.5 dosages potentiométriques
- 2.6 électrodes sélectives
- 2.7 Influence du pH (diagrammes E-pH)

Plan du Cours

3. Cinétique des réactions électrochimiques

- 3.1 définition et mesure des vitesses de réaction aux électrodes
- 3.2 systèmes électrochimiques rapides et lents
- 3.3 facteurs influençant la vitesse des réactions aux électrodes
- 3.4 courbes intensité-potentiel

4. Méthodes électrochimiques

- 4.1 introduction
- 4.2 potentiométrie
- 4.3 ampérométrie
- 4.4 coulométrie
- 4.5 voltampérométrie

Bibliographie

- **Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, 2nd Edition (Wiley 2001)**
Allen J. Bard, Larry R. Faulkner
- **Electrochimie, des concepts aux applications, (Dunod 2005)**
Fabien Miomandre, Saïd Sadki, Pierre Audebert, Rachel Méallet-Renault
- **L'oxydoréduction, concepts et expériences (Ellipses 1991)**
Jean Sarrazin, Michel Verdaguer
- **Physical Chemistry, 11th Edition (Oxford University Press 2017)**
Peter Atkins, Julio de Paula, James Keeler

Chapitre 1: Introduction

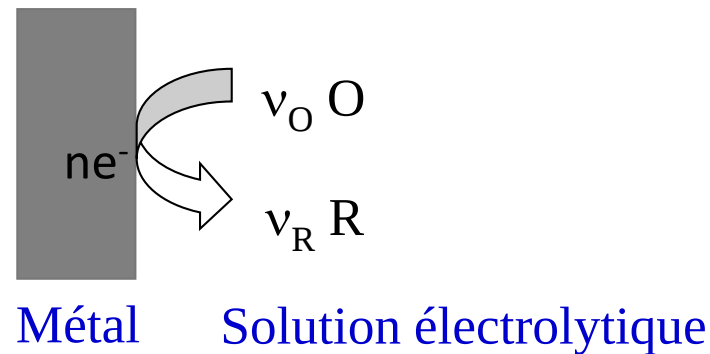
1.1 définitions

1.2 nombres d'oxydation

1.3 équilibration des réactions redox

Réactions électrochimiques

→ L'électrochimie étudie les réactions de **transfert d'électron** entre deux espèces à l'interface entre un **conducteur électronique** (souvent un métal M) et une **solution électrolytique**.



→ L'échange d'électron est représenté par une **demi-réaction redox**. O est appelé l'**oxydant** et R le **réducteur**:



→ (O/R) forment un **couple redox**.

→ Si O est réduit à la surface de M, M est appelé **cathode**. Si R est oxydé à la surface de M, M est appelé **anode**.

Réactions redox

→ Il s'agit d'une réaction entre un oxydant et un réducteur appartenant à deux couples redox différents.

Exemple: réaction entre Ce^{4+} et Fe^{2+}

1^{er} couple redox: ($\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$)

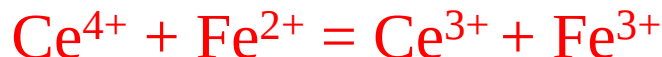
2^{ème} couple redox: ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$)

→ Les électrons n'apparaissent pas explicitement dans l'équation-bilan d'une réaction redox.

→ Toutes les réactions redox peuvent être décomposées en deux demi-réactions, qui montrent l'échange d'électrons sous-jacent entre les espèces:



et



Chapitre 1: Introduction

1.1 définitions

1.2 nombres d'oxydation

1.3 équilibration des réactions redox

Nombres d'oxydation

→ Les nombres (ou degrés) d'oxydation servent à garder une trace du nombre d'électrons perdus ou gagnés par un atome dans un composé chimique.

→ Règles pour déterminer le nombre d'oxydation:

- 1) Dans les ions monoatomiques, le nombre d'oxydation est égal à la charge de l'ion.

Exemples: ^{+I}Na pour Na^+ ; ^{-I}Cl pour Cl^- .

- 2) Dans les ions polyatomiques ou les molécules, la somme des nombres d'oxydation de tous les atomes est égal à la charge totale de l'édifice (0 pour les molécules neutres).

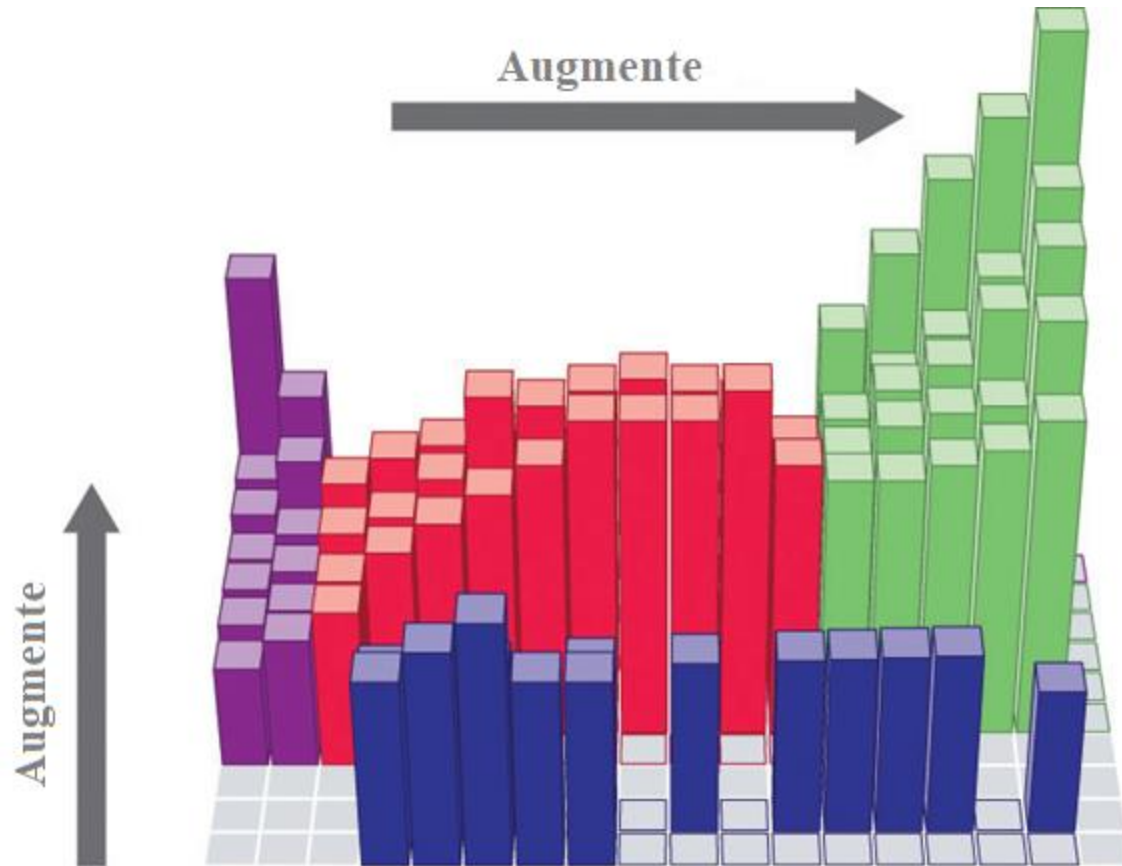
- 3) Dans les ions polyatomiques ou les molécules, l'attribution des nombres d'oxydation repose sur la différence d'électronégativité des atomes liés entre eux.

Exemples: $^{+I}\text{H}-\text{Cl}^{-I}$ car $\chi_{\text{Cl}} > \chi_{\text{H}}$; $^{+I}\text{Na}-\text{H}^{-I}$ car $\chi_{\text{H}} > \chi_{\text{Na}}$
et $^{+I}\text{H}-^{-II}\text{O}-\text{H}^{+I}$ car $\chi_{\text{O}} > \chi_{\text{H}}$

Nombres d'oxydation

- 4) Le nombre d'oxydation le plus courant pour l'hydrogène (hors H_2) est **+I**
Seule exception: hydrures (**+I**NaH**-I**)
- 5) Le nombre d'oxydation le plus courant pour l'oxygène (hors O_2) est **-II**
Seule exception: peroxydes (ex: **+I**H- **-I**O- **-I**O-H**+I**)
- 6) Le nombre d'oxydation le plus courant pour les halogènes X (hors X_2) est **-I**
- 7) Le nombre d'oxydation pour les alcalins (hors métal) est **+I**; pour les alcalino-terreux (hors metal) est **+II**.

A propos de l'électronégativité



Electronégativité χ

■ bloc s ■ bloc p ■ bloc d ■ bloc f

Chapitre 1: Introduction

1.1 définitions

1.2 nombres d'oxydation

1.3 équilibration des réactions redox

Comment équilibrer des réactions redox?

→ Ne jamais équilibrer directement des réactions redox! Commencer d'abord par les demi-réactions.

→ Procédure recommandée: exemple de l'oxydation de Fe^{2+} par MnO_4^-

1) Déterminer le nombre d'oxydation de l'atome « actif » dans l'oxydant et le réducteur de chaque couple redox.

here ($^{+VII}\text{MnO}_4^- / ^{+II}\text{Mn}^{2+}$) and ($^{+III}\text{Fe}^{3+} / ^{+II}\text{Fe}^{2+}$)

2) En déduire le nombre d'électron échangé dans chacune des demi-équation, en soustrayant les nombres d'oxydation de l'atome « actif » dans l'oxydant et le réducteur.

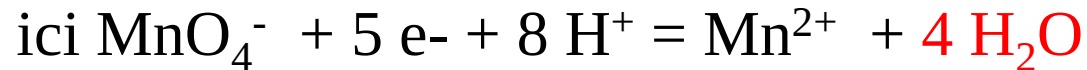
ici $^{+VII}\text{MnO}_4^- + 5 \text{ e}^- = ^{+II}\text{Mn}^{2+}$ et $^{+II}\text{Fe}^{2+} = ^{+III}\text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

3) Equilibrer les charges en ajoutant H^+ (en milieu acide) ou OH^- (en milieu basique)

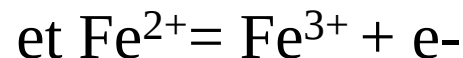
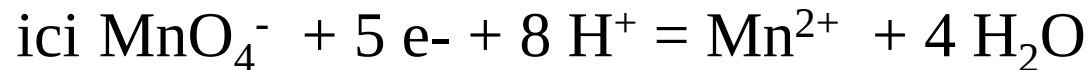
ici $\text{MnO}_4^- + 5 \text{ e}^- + 8 \text{ H}^+ = \text{Mn}^{2+}$ ou $\text{MnO}_4^- + 5 \text{ e}^- = \text{Mn}^{2+} + 8 \text{ OH}^-$
 $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ est déjà équilibré.

Comment équilibrer des réactions redox ?

- 4) Equilibrer les autres atomes (souvent H et O, en ajoutant H₂O)



- 5) Equilibrer le nombre d'électrons échangé dans les deux demi-réactions



Il est nécessaire de multiplier la deuxième par 5 pour avoir le même nombre d'électrons échangés:



- 6) Additionner les deux demi-réactions. **Les électrons doivent disparaître de l'équation.**

