

Chapitre II :

Cours d'Électrochimie : Potentiels et Réactions d'Oxydoréduction

1. Introduction

Une réaction d'oxydoréduction (redox) met en jeu un transfert d'électrons entre un oxydant et un réducteur. Pour prévoir le sens et l'évolution de ces réactions, ainsi que pour comprendre le fonctionnement des piles, la notion de **potentiel de réduction** est fondamentale.

2. Potentiel de Réduction

2.1. Définition

Le potentiel de réduction standard, noté E° , est une grandeur thermodynamique qui mesure la **tendance d'un couple oxydant/réducteur (Ox/Red) à accepter des électrons** (c'est-à-dire à se réduire) dans des conditions standard (concentrations à 1 mol/L, pression à 1 bar, température à 25°C).

- **Un E° élevé (valeur positive)** indique que l'oxydant du couple a une forte tendance à se réduire. C'est un **bon oxydant**.
Exemple : Couple $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.80 \text{ V}$. Ag^+ est un bon oxydant.
- **Un E° faible (valeur négative)** indique que l'oxydant du couple a une faible tendance à se réduire. En revanche, la forme réduite (Red) est un **bon réducteur**.
Exemple : Couple $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$. Zn est un bon réducteur.

2.2. Équation de Nernst

Le potentiel de réduction E d'un couple n'est pas constant ; il dépend de la concentration (ou activité) des espèces en solution et de la température. L'**équation de Nernst** permet de calculer le potentiel dans des conditions non standard.

Pour un couple demi-réactionnel : $a \text{ Ox} + n \text{ e}^- \rightleftharpoons b \text{ Red}$

Équation de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \right)$$

Si $[\text{Cu}^{2+}]$ augmente, E augmente : le couple devient un meilleur oxydant.

3. Prévisions des Réactions d'Oxydoréduction

3.1. Règle fondamentale (Pile)

Lorsqu'on met en présence deux couples redox Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 :

- Le couple qui a le **potentiel de réduction le plus élevé** verra sa forme oxydée (Ox_1) se réduire.
- Le couple qui a le **potentiel de réduction le plus faible** verra sa forme réduite (Red_2) s'oxyder.

La réaction globale spontanée est : $Ox_1 + Red_2 \rightarrow Red_1 + Ox_2$

3.2. Force Electromotrice (F.E.M. ou ΔE)

La F.E.M. de la pile ainsi formée est une mesure de la "force motrice" de la réaction.

$$\Delta E = E_{(cathode)} - E_{(anode)} = E_{(fort\ oxydant)} - E_{(faible\ oxydant)}$$

- Si $\Delta E > 0$: La réaction est **spontanée** dans le sens direct.
- Si $\Delta E < 0$: La réaction est **spontanée** dans le sens inverse.
- Si $\Delta E = 0$: Le système est à l'**équilibre**.

Exemple : On mélange $Zn(s)$ et $Cu^{2+}(aq)$.

- Couples : Cu^{2+}/Cu ($E^\circ = +0.34\text{ V}$) et Zn^{2+}/Zn ($E^\circ = -0.76\text{ V}$)
- Le couple ayant le E° le plus élevé est Cu^{2+}/Cu . Donc Cu^{2+} se réduit : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$
- Zn s'oxyde : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
- Réaction globale : $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$
- $\Delta E^\circ = 0.34 - (-0.76) = +1.10\text{ V} > 0 \rightarrow$ La réaction est spontanée.

4. Les Familles des Électrodes (Demi-piles)

Une électrode est un conducteur métallique plongeant dans une solution contenant son propre ion. Il existe plusieurs types.

4.1. Électrode de 1ère Espèce

Métal M en contact avec une solution de ses ions M^{n+} .

- **Exemple** : Une plaque de Cu plongeant dans une solution de $CuSO_4$.
- **Demi-réaction** : $M^{n+} + n e^- \rightleftharpoons M(s)$
- **Potentiel** : $E = E^\circ + \frac{0.06}{n} \log([M^{n+}])$

4.2. Électrode de 2ème Espèce

Métal recouvert d'un de ses sels peu soluble (S), en contact avec une solution contenant l'anion du sel.

- **Exemple** : Électrode d'Argent/Chlorure d'Argent ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$).
- **Demi-réaction** : $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$
- **Potentiel** : $E = E^\circ - 0.06 \log([\text{Cl}^-])$. Le potentiel dépend de la concentration en anion.

4.3. Électrode Inerte (ou Redox)

Métal inerte (Pt, Au, C) plongeant dans une solution contenant les formes oxydée et réduite d'un couple redox. Le métal sert seulement de conducteur d'électrons.

- **Exemple** : Une plaque de Pt plongeant dans une solution de Fe^{2+} et Fe^{3+} .
- **Demi-réaction** : $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$
- **Potentiel** : $E = E^\circ + 0.06 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$

5. Les Électrodes de Référence

Ce sont des électrodes dont le potentiel est **stable, connu et reproductible**. On les utilise comme référence pour mesurer le potentiel d'autres électrodes.

5.1. Électrode Standard à Hydrogène (ESH)

- **Définition** : C'est l'électrode de référence absolue. Par convention, son potentiel standard est $E^\circ = 0,000 \text{ V}$ à toute température.
- **Constitution** : Une plaque de Pt platiné (recouvert de Pt noir) sur laquelle barbote du gaz H_2 à 1 bar, plongeant dans une solution où $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/L}$.
- **Demi-réaction** : $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$

5.2. Électrode au Calomel Saturée (ECS)

- **Plus courante en pratique** que l'ESH, plus facile d'utilisation.
- **Constitution** : Mercure (Hg) en contact avec du calomel ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$) et une solution saturée de KCl.
- **Potentiel** : $E \approx +0,24 \text{ V}$ par rapport à l'ESH. Stable et fiable.

5.3. Électrode Argent/Chlorure d'Argent (Ag/AgCl)

- Très répandue, notamment dans les pH-mètres et les appareils portables.
- **Constitution** : Fil d'Ag recouvert de $\text{AgCl}(\text{s})$, plongeant dans une solution de KCl (saturée ou à concentration fixe).
- **Potentiel** : Pour KCl saturé, $E \approx +0,20 \text{ V}$ par rapport à l'ESH.

6. Influence de la Précipitation, Complexation et pH sur le Potentiel Redox

Le potentiel d'un couple est sensible aux conditions chimiques (pH, présence de ligands). Les diagrammes E-pH (ou diagrammes de Pourbaix) résument cette influence.

6.1. Influence de la Précipitation

Si l'oxydant ou le réducteur précipite, leur concentration libre chute, ce qui modifie le potentiel selon Nernst.

Exemple : Couple Ag^+/Ag ($E^\circ = 0.80 \text{ V}$). On ajoute des ions Cl^- pour former AgCl(s) .

La demi-réaction devient : $\text{AgCl(s)} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$

Le potentiel standard de ce nouveau couple (électrode de 2nd espèce) est $E^\circ(\text{AgCl/Ag}) = 0.22 \text{ V}$.

La précipitation a **fortement diminué le pouvoir oxydant** de Ag^+ (de 0.80 V à 0.22 V).

6.2. Influence de la Complexation

La formation d'un complexe stabilise une espèce. Si l'oxydant est complexé, sa concentration libre diminue, ce qui abaisse le potentiel du couple.

Exemple : Couple Ag^+/Ag ($E^\circ = 0.80 \text{ V}$). On ajoute de l'ammoniac NH_3 qui forme le complexe

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

La nouvelle demi-réaction est : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + 2 \text{NH}_3$

Le potentiel standard de ce couple est bien plus faible ($E^\circ \approx 0.37 \text{ V}$). Le pouvoir oxydant de l'argent est diminué par la complexation.

6.3. Influence du pH et Diagrammes E-pH (Pourbaix)

Lorsque des ions H^+ ou OH^- sont impliqués dans la demi-réaction, le potentiel dépend du pH.

Exemple fondamental : Couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ en milieu acide.

- Demi-réaction acide : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- Équation de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{0.06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

On voit que E dépend de $[\text{H}^+]^8$, une dépendance très forte !

$$E = E^\circ - 0.096 \text{ pH} + \frac{0.06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

Le pouvoir oxydant de MnO_4^- **décroît fortement quand le pH augmente**.

Les Diagrammes E-pH (Pourbaix) :

Ce sont des cartes qui représentent, pour un élément donné (ex: Fe, Mn, Al), les domaines de stabilité de ses différentes formes (métal, ions, oxydes, hydroxydes) en fonction du potentiel E (axe Y) et du pH (axe X).

- **Les lignes** sur le diagramme représentent les **frontières d'équilibre** entre deux espèces.
- **Les frontières verticales** séparent des espèces en équilibre sans transfert d'électrons (ex: équilibre acido-basique).
- **Les frontières horizontales** séparent des espèces en équilibre sans implication de H^+/OH^- (réaction redox indépendante du pH).
- **Les frontières obliques** séparent des espèces dont l'équilibre implique à la fois un transfert d'électrons et des ions H^+/OH^- (comme l'exemple de MnO_4^- ci-dessus).

Utilité : Les diagrammes de Pourbaix permettent de prévoir :

- La stabilité d'un métal dans l'eau (corrosion, immunité, passivation).
- Les conditions (E et pH) nécessaires pour une réaction d'oxydoréduction.
- Les espèces prédominantes dans un milieu naturel ou industriel.

5. Influence de la précipitation, complexation, pH

Exercice 5 :

On donne $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

Q1. Calculer le potentiel de Ag^+/Ag en présence de Cl^- à $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$, sachant que $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$.

Q2. Même question si on complexe Ag^+ par NH_3 avec $[\text{NH}_3] = 1 \text{ M}$, $\beta_2 = 10^{7,0}$.

Correction :

Q1.

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = 1,8 \times 10^{-10} \text{ M}$$

Équation de Nernst :

$$E = E^\circ + 0,059 \log[\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,059 \log(1,8 \times 10^{-10}) \approx 0,80 - 0,57 = 0,23 \text{ V}$$

Q2.

$$[\text{Ag}^+]_{\text{libre}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{\beta_2[\text{NH}_3]^2}$$

Si $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \approx 1 \text{ M}$ (approximation) :

$$[\text{Ag}^+] \approx 10^{-7} \text{ M}$$

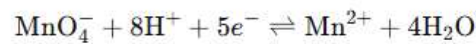
$$E \approx 0,80 + 0,059 \log(10^{-7}) = 0,80 - 0,413 = 0,387 \text{ V}$$



6. Diagramme E-pH (Pour aller plus loin)

Exercice 6 :

Pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ en milieu acide :



$$E^\circ = 1,51 \text{ V}$$

Q1. Écrire l'équation de Nernst.

Q2. Tracer l'horizontale E en fonction de pH pour $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ M}$.

Correction :

Q1.

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

Q2. Si $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ M}$:

$$E = 1,51 - \frac{0,059 \times 8}{5} \cdot \text{pH} = 1,51 - 0,0944 \text{ pH}$$

C'est une droite de pente $-0,094 \text{ V/pH}$.