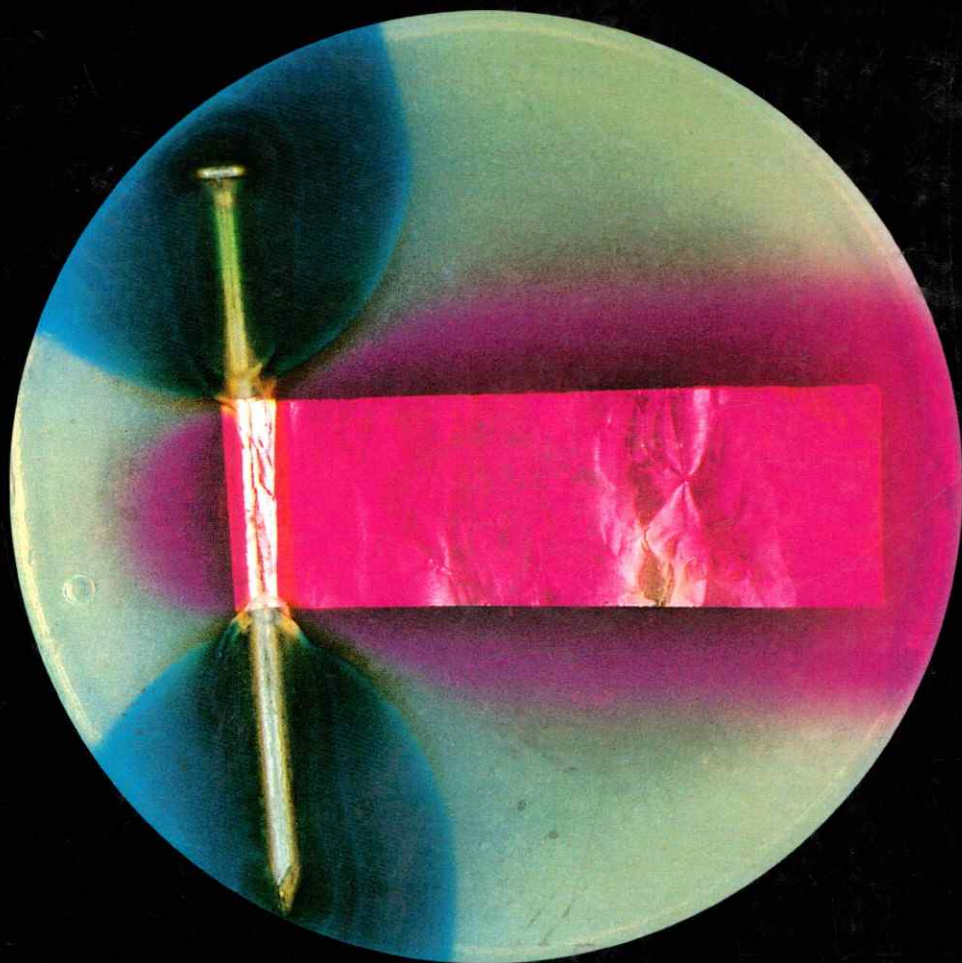


Jean SARRAZIN Michel VERDAGUER

# L'OXYDOREDUCTION

Concepts et expériences



ellipses

# TABLE DES MATIERES

<b>CHAPITRE 0 : INTRODUCTION</b>	13
1. NOTION D'OXYDOREDUCTION	13
1.1. Oxydation, réduction	13
1.2. Couple oxydoréducteur	13
1.3. Réaction d'oxydoréduction	14
1.4. Oxydoréduction, électronégativité et énergie des orbitales	14
2. DEGRE D'OXYDATION	23
3. EQUILIBRER L'EQUATION D'UNE REACTION D'OXYDOREDUCTION	27
3.1. Utilisation des nombres d'oxydation	27
3.2. Utilisation des "équations de demi-réaction" ou "demi équations électroniques"	28
4. REACTION CHIMIQUE, MODELES ET MECANISMES	30
5. IMPORTANCE DE L'OXYDOREDUCTION	32
6. CONCLUSION : APPRENDRE ET ENSEIGNER L'OXYDOREDUCTION	34
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 0	35
<b>CHAPITRE 1</b>	
<b>ASPECTS THERMODYNAMIQUES FONDAMENTAUX</b>	39
1. FORCE ELECTROMOTRICE D'UNE CELLULE GALVANIQUE	39
1.1. Cellule galvanique	39
1.2. Potentiel électrochimique	39
1.3. Localisation des différences de potentiel	40
1.4. Force électromotrice	41
1.5. Potentiel de jonction liquide (potentiel de diffusion)	42
1.6. Conventions de signe et définitions	42
1.7. Grandeurs thermodynamiques de réaction	43
2. POTENTIEL D'ELECTRODE	43
2.1. Potentiel d'électrode relatif	43
2.2. Potentiel absolu	44
2.3. L'électrode normale à hydrogène (ENH)	44
2.4. Electrodes de référence secondaires	45
3. POTENTIEL D'OXYDOREDUCTION ; LOI DE NERNST	47
3.1. Potentiel d'oxydoréduction	47
3.2. Loi de Nernst	47
3.3. Application : constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction	51
3.4. Application : diagrammes d'état d'oxydation	53
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1	56
<b>CHAPITRE E1</b>	
<b>ASPECTS THERMODYNAMIQUES FONDAMENTAUX :</b>	
<b>EXPERIENCES</b>	58
1. CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX ET DE L'HYDROGENE : ASPECTS QUALITATIFS	58
1.1. Mise en évidence de la réduction des cations métalliques	58
1.2. Mise en évidence du produit d'oxydation du métal	60



1.3. Réactions entre un cation métallique et un métal	61
1.4. Attaque des métaux par l'eau (en milieu acide ou basique)	63
<b>2. PILES ELECTROCHIMIQUES</b>	65
2.1. Classification électrochimique quantitative des métaux	65
2.2. Mise en évidence des réactions dans quelques piles	67
<b>3. ETUDE DE QUELQUES ELECTRODES</b>	69
3.1. Réalisation de quelques électrodes	69
3.2. Vérification de la loi de Nernst	73
<b>4. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE REACTION</b>	75
4.1. Enthalpie d'une réaction d'oxydoréduction	75
4.2. Etude thermodynamique de la pile de Clark	78
<b>5. APPLICATIONS EN THERMODYNAMIQUE ET EN ANALYSE QUANTITATIVE</b>	80
5.1. Détermination d'un coefficient d'activité par pile de concentration	80
5.2. Courbe de dosage potentiométrique de $Fe^{2+}$ par $Ce^{4+}$	81
5.3. Courbe de dosage potentiométrique de $Fe^{2+}$ par $MnO_4^-$	83
5.4. Indicateurs colorés d'oxydoréduction	86
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE E1</b>	89
<b>CHAPITRE 2</b>	
<b>INFLUENCE DE DIFFERENTS FACTEURS SUR LES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION</b>	
<b>1. INFLUENCE DU pH</b>	91
1.1. Le potentiel normal apparent	91
1.2. Potentiels normaux et constante d'acidité	92
1.3. Propriétés oxydoréductrices de l'eau	92
1.4. Diagrammes potentiel - pH	93
<b>2. INFLUENCE DE LA COMPLEXATION</b>	110
2.1. Potentiels normaux et constantes de dissociation des complexes	110
2.2. Stabilisation d'un degré d'oxydation par complexation	111
<b>3. INFLUENCE DE LA PRECIPITATION</b>	114
3.1. Potentiels normaux et produit de solubilité	114
3.2. Stabilisation d'un degré de valence par précipitation ou complexation	114
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2</b>	117
<b>CHAPITRE E2</b>	
<b>INFLUENCE DE DIFFERENTS FACTEURS SUR LES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION : EXPERIENCES</b>	
<b>1. TRACE DE DIAGRAMMES POTENTIEL-pH</b>	118
<b>2. INFLUENCE DU pH SUR LES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION</b>	119
2.1. Variation du pouvoir oxydant de l'ion $MnO_4^-$ avec le pH	125
2.2. Déplacement d'une réaction d'oxydoréduction par modification du pH	125
2.3. Variation de pH provoquée par une réaction d'oxydoréduction	127
2.4. Dismutation provoquée par une variation de pH	128
<b>3. INFLUENCE DE LA COMPLEXATION SUR LES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION</b>	131
3.1. Stabilisation de l'oxydant d'un couple vis-à-vis de la réduction	131
3.2. Renforcement du pouvoir d'un réducteur par complexation de l'oxydant conjugué	132
3.3. Dismutation sous l'effet d'une complexation	133

3.4. Stabilisation d'un degré d'oxydation par complexation	134
3.5. Détermination potentiométrique de la constante de dissociation d'un complexe	136
<b>4. INFLUENCE DE LA PRECIPITATION SUR LES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION</b>	<b>137</b>
4.1. Déplacement d'une réaction d'oxydoréduction par précipitation	137
4.2. Dismutation provoquée par la précipitation	140
4.3. Stabilisation d'un degré d'oxydation par précipitation	141
4.4. Détermination d'un produit de solubilité par pile de concentration	142
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE E2</b>	<b>143</b>
 <b>CHAPITRE 3</b>	
<b>CINETIQUE CHIMIQUE DE L'OXYDOREDUCTION</b>	<b>144</b>
<b>1. DEFINITIONS, CINETIQUE FORMELLE</b>	<b>144</b>
1.1. Définitions de la vitesse	144
1.2. Ordre et constante de vitesse	145
1.3. Equation de la vitesse	145
<b>2. MECANISMES DES PROCESSUS ELEMENTAIRES . ETAT DE TRANSITION</b>	<b>149</b>
2.1. Définitions : acte élémentaire, état de transition et molécularité	149
2.2. Influence de la température : la loi d'Arrhénius	150
2.3. Surface d'énergie potentielle et état de transition	151
2.4. Théorie des processus élémentaires : calcul de la constante de vitesse	153
2.5. Postulat de Hammond et relations d'énergie libre	156
<b>3. MECANISMES DES PROCESSUS ELEMENTAIRES EN SOLUTION</b>	<b>157</b>
3.1. Généralités. Comparaison avec les réactions en phase gazeuse	157
3.2. Réactions entre ions en solution	158
<b>4. REACTIONS COMPLEXES</b>	<b>160</b>
4.1. Généralités : divers types de réactions complexes	160
4.2. Le principe de l'état stationnaire	161
4.3. Complexe de Van't Hoff, complexe d'Arrhénius	162
<b>5. TRANSFERT D'ELECTRONS</b>	<b>162</b>
5.1. Introduction	162
5.2. Classification des réactions de transfert : sphère externe, sphère interne	164
5.3. Théorie du transfert d'électron	168
<b>6. CATALYSE ; INFLUENCE DES CATALYSEURS</b>	<b>173</b>
<b>7. UN EXEMPLE DE REACTIONS COMPLEXES D'OXYDOREDUCTION EN SOLUTION : LES REACTIONS OSCILLANTES</b>	<b>176</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3</b>	<b>177</b>
 <b>CHAPITRE E3</b>	
<b>CINETIQUE CHIMIQUE DE L'OXYDOREDUCTION : EXPERIENCES</b>	<b>179</b>
<b>1. MISE EN EVIDENCE DE LA VITESSE D'UNE REACTION</b>	<b>179</b>
<b>2. REACTIONS CHRONOMETRES</b>	<b>182</b>
<b>3. CATALYSE DES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION</b>	<b>192</b>
<b>4. REACTIONS OSCILLANTES</b>	<b>197</b>
<b>5. REACTIONS REDOX PHOTOCHIMIQUES</b>	<b>202</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE E3</b>	<b>204</b>



<b>CHAPITRE 4</b>	
<b>REACTIONS ELECTROCHIMIQUES ET ELECTROLYSE</b>	207
1. CINETIQUE DES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES	207
1.1. Définitions	207
1.2. Mécanisme des réactions électrochimiques	209
2. CINETIQUE DU TRANSFERT DE CHARGE	210
2.1. Description phénoménologique	210
2.2. Interprétation cinétique	214
3. COURANT DE DIFFUSION	217
3.1. Obtention d'un régime de diffusion pure	217
3.2. Intensité du courant de diffusion	218
4. APPLICATION A L'ELECTROLYSE	223
4.1. Généralités	223
4.2. Mise en oeuvre de l'électrolyse	225
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4	226
<b>CHAPITRE E4</b>	
<b>REACTIONS ELECTROCHIMIQUES ET ELECTROLYSE :</b>	
<b>EXPERIENCES</b>	227
1. INTRODUCTION AU TRACE DE COURBES	227
INTENSITE - POTENTIEL	227
1.1. Système rapide, système lent	230
1.2. Caractéristique courant - tension d'une électrode de référence	231
1.3. Domaine d'électroactivité et électrolyse de l'eau	234
1.4. Transfert de masse : palier de diffusion	236
1.5. Passivation anodique	238
2. ELECTROLYSE	238
2.1. Distribution des potentiels dans une cellule d'électrolyse	242
2.2. Mise en évidence des réactions aux électrodes	246
2.3. Electrolyses des solutions aqueuses de chlorure de sodium	251
2.4. Autres procédés électrolytiques non métallurgiques	252
2.5. Electrolyse ignée	254
2.6. Electrodeposition de métaux : hydroélectrometallurgie	260
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE E4	260
<b>CHAPITRE 5</b>	
<b>PILES, ACCUMULATEURS, PHENOMENES DE CORROSION</b>	262
1. GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES : PILES ET	262
ACCUMULATEURS	262
1.1. Généralités	263
1.2. Classification	265
1.3. Piles usuelles	266
1.4. Accumulateurs usuels	269
2. CORROSION	269
2.1. Types de piles de corrosion	271
2.2. Types de corrosion	271
2.3. Susceptibilité à la corrosion, potentiel d'électrode, passivité	272
2.4. Polarisation et vitesse de corrosion	274
2.5. Protection contre la corrosion	276
2.6. Méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion	278
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 5	278

<b>CHAPITRE E5</b>	
<b>PILES, ACCUMULATEURS, CORROSION : EXPERIENCES</b>	<b>279</b>
<b>1 PILES ET ACCUMULATEURS</b>	<b>279</b>
1.1. Pile et électrolyse	279
1.2. Etude de l'accumulateur au plomb	280
1.3. La pile Daniell en fonctionnement	282
1.4. Piles à combustible	285
<b>2 CORROSION</b>	<b>287</b>
2.1. Vitesse d'attaque de métaux par les acides et les bases	287
2.2. Mécanisme de la corrosion électrochimique	289
2.3. Mesure de la vitesse de corrosion	293
2.4. Protection contre la corrosion	295
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE E5</b>	<b>301</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>303</b>
Valeurs des constantes fondamentales	303
Potentiels d'ionisation, de fixation électronique et potentiels standard d'oxydoréduction classés par éléments de $Z = 1$ à 36	304
Potentiels standard de quelques couples oxydoréducteurs (alphabétique)	306
Poids atomiques	310
Liste des expériences	311
Index	315



Ce livre est consacré à l'étude théorique et expérimentale de l'oxydoréduction en phase aqueuse. Il traite à la fois des aspects chimiques et électrochimiques du transfert d'électron. Il présente successivement l'aspect thermodynamique puis l'aspect cinétique des phénomènes. Le dernier chapitre concerne l'application aux piles, aux accumulateurs et à la corrosion.

Il est conçu à la fois comme livre de cours et comme livre d'expériences : l'exposé théorique, fondé sur les modèles modernes du transfert d'électron, précède la description des expériences (produits et matériels nécessaires, protocole expérimental détaillé). Chaque expérience est ensuite interprétée et commentée à la lumière des théories préalablement présentées.

Les nombreuses expériences décrites sont propres à illustrer exposés, leçons, montages ou travaux pratiques de chimie dans les enseignements du second degré et du premier cycle de l'enseignement supérieur, ou lors des concours de recrutement de professeurs, C.A.P.E.S. et agrégations de sciences physiques. L'ouvrage peut donc être utilisé avec profit à la fois par les étudiants en formation initiale ou continue, par les candidats aux concours de recrutement et par les professeurs et formateurs en exercice.



9 782729 891220

[www.editions-ellipses.fr](http://www.editions-ellipses.fr)