

7.1 Les réactions d'oxydoréduction

Les réactions dites d'oxydoréduction impliquent un transfert d'électrons d'un élément à un autre. Afin de mieux reconnaître les composés qui ont tendance à perdre des électrons et ceux qui ont plutôt tendance à en gagner, nous utiliserons la notion de nombre d'oxydation.

Les nombres d'oxydation

Pour vous aider à mieux comprendre, nous avons essayé jusqu'ici d'établir des relations entre les observations macroscopiques et le comportement moléculaire. La notion de nombre d'oxydation ne met l'accent, malheureusement, ni sur le niveau microscopique ni sur le niveau moléculaire ; il s'agit d'un système arbitraire auquel les chimistes trouvent commode de recourir quand ils étudient des matières différentes en relation avec l'oxydation et la réduction.

Les nombres d'oxydation sont plus faciles à illustrer qu'à définir mais, après avoir examiné quelques exemples pratiques, vous devriez être en mesure de les associer à la définition suivante : le **nombre d'oxydation** représente soit la charge réelle sur un ion monoatomique, soit une charge *hypothétique* attribuée, au moyen d'une série de conventions, à un atome dans une molécule ou dans un ion polyatomique. Par exemple, dans la formation du chlorure de sodium, chaque atome Na perd un électron et chaque atome Cl en gagne un. Le composé est constitué d'ions Na^+ et Cl^- . On dit que Na a un nombre d'oxydation de +1 et que Cl a un nombre d'oxydation de -1. Le terme connexe *état d'oxydation* s'applique à la condition ou à l'état réel correspondant à un nombre d'oxydation donné. Par exemple, l'ion Cl^- est un état d'oxydation du chlore ayant un nombre d'oxydation de -1. Les expressions *nombre d'oxydation* et *état d'oxydation* sont souvent utilisées l'une pour l'autre.

Dans le composé ionique CaCl_2 , le chlore a également pour nombre d'oxydation -1 et il existe sous la forme d'ions Cl^- . Pour sa part, le calcium a un nombre d'oxydation de +2 et il est présent sous forme d'ions Ca^{2+} . Remarquez que les signes positif et négatif sont placés *devant* le nombre, ce qui nous permet de distinguer le nombre d'oxydation de la charge électronique, où les signes positif et négatif suivent le nombre, comme dans $2+$ de l'ion calcium. La somme des nombres d'oxydation des atomes (ions) dans une entité formulaire de CaCl_2 est de $+2 - 1 - 1 = 0$.

Dans la formation d'une molécule, il n'y a aucun transfert d'électrons ; ceux-ci sont partagés. On peut cependant attribuer *arbitrairement* des nombres d'oxydation *comme si* les électrons étaient transférés. Par exemple, dans la molécule H_2O , on attribue à chaque atome H un nombre d'oxydation de +1. Puisqu'il faut que le total des nombres d'oxydation des trois atomes dans la molécule soit égal à *zéro*, on doit donc attribuer à l'atome O un nombre d'oxydation de -2, parce que $+1 + 1 - 2 = 0$.

Dans la molécule H_2 , les atomes H sont identiques. Par conséquent, on devrait leur attribuer le même nombre d'oxydation. Mais s'il faut que la somme de ces nombres d'oxydation soit *zéro* (la charge de la molécule H_2), alors le nombre d'oxydation de chaque atome H doit aussi être 0.

Ces exemples vous permettent de constater qu'il faut procéder systématiquement lorsqu'on attribue les nombres d'oxydation. La grande majorité des composés peuvent être abordés à l'aide des règles qui suivent. Les exceptions importantes sont énumérées dans la marge. Les règles sont énoncées *par ordre décroissant de priorité* ; si deux règles se contredisent, utilisez la première, et cela vaut généralement pour les exceptions. Pour chaque règle, nous avons fourni quelques exemples. Toutes les règles sont illustrées dans l'exemple 7.1.

Nombre d'oxydation

Paramètre indiquant la charge réelle d'un ion monoatomique ou la charge hypothétique attribuée, au moyen d'une série de conventions, à un atome d'une molécule ou d'un ion polyatomique.

1. Dans le cas des atomes d'une espèce neutre (un atome isolé, une molécule ou une entité formulaire), la somme de tous les nombres d'oxydation est égale à 0.

Exemples : Le nombre d'oxydation d'un atome Fe non combiné est 0. La somme des nombres d'oxydation des atomes dans une molécule de Cl_2 , de S_8 ou de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ est de 0. La somme des nombres d'oxydation des ions dans MgBr_2 vaut 0.

2. Dans le cas des atomes d'un ion, la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge de l'ion.

Exemples : Le nombre d'oxydation de Cr dans l'ion Cr^{3+} est +3. La somme des nombres d'oxydation dans PO_4^{3-} est de -3, et la somme dans NH_4^+ est de +1.

3. Dans leurs composés, les métaux du groupe IA ont tous un nombre d'oxydation de +1, et ceux du groupe IIA ont un nombre d'oxydation de +2. Ces valeurs correspondent respectivement aux nombres d'électrons de valence que ces métaux ont à perdre pour acquérir la configuration électronique des gaz rares.

Exemples : Le nombre d'oxydation de Na dans Na_2SO_4 est +1, et celui de Ca dans $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ est +2.

4. Dans ses composés, le nombre d'oxydation du fluor est -1. C'est en effet l'élément le plus électronégatif et il lui manque un seul électron pour acquérir la configuration électronique des gaz rares.

Exemples : Le nombre d'oxydation de F est -1 dans HF, ClF_3 et SO_2F_2 .

5. Dans ses composés, l'hydrogène a un nombre d'oxydation de +1.

Exemples : Le nombre d'oxydation de H est +1 dans HCl, H_2O , NH_3 , CH_4 .

6. Dans la plupart de ses composés, l'oxygène a un nombre d'oxydation de -2.

Exemples : Le nombre d'oxydation de O est -2 dans CO, CH_3OH , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ et ClO_4^- .

7. Dans leurs composés binaires (deux éléments) avec des métaux, les éléments du groupe VIIB ont un nombre d'oxydation de -1, ceux du groupe VIB, un nombre d'oxydation de -2, et ceux du groupe VB, un nombre d'oxydation de -3.

Exemples : Le nombre d'oxydation de Br est -1 dans CaBr_2 , celui de S est -2 dans Na_2S et celui de N est -3 dans Mg_3N_2 .

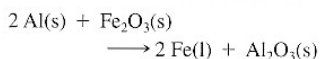
Puisque tous les atomes de la molécule d'un élément sont identiques, chaque atome Cl de Cl_2 et chaque atome S de S_8 a un nombre d'oxydation de 0.

La principale exception à la règle 5 concerne H quand il est lié à un métal, comme dans les composés appelés hydrures métalliques, où H a un nombre d'oxydation de -1. NaH et CaH_2 en sont des exemples.

Les principales exceptions à la règle 6 concernent les atomes O qui sont liés l'un à l'autre, comme dans les peroxydes (par exemple, dans H_2O_2 , le nombre d'oxydation de O est -1) et dans les superoxydes (par exemple, dans KO_2 , le nombre d'oxydation de O est -1/2).



▲ **Figure 7.1**
Réaction aluminothermique



Reconnaître les réactions d'oxydoréduction

La réaction spectaculaire représentée dans la **figure 7.1**, appelée *réaction aluminothermique*, est utilisée pour produire du fer liquide servant à souder de gros objets de fer.



Même en se reportant à la définition restreinte donnée au début de cette section, on peut qualifier cette réaction d'oxydoréduction. Al est *oxydé* en Al_2O_3 ; les atomes d'aluminium métallique se lient à des atomes d'oxygène. Fe_2O_3 est *réduit* en Fe ; l'oxyde de fer(III) perd des atomes d'oxygène.

On peut utiliser les nombres d'oxydation pour reconnaître une réaction d'oxydoréduction. Prenez la réaction aluminothermique comme exemple. Dans l'équation ci-dessous, on attribue des nombres d'oxydation aux atomes Al, Fe et O selon les conventions établies précédemment, et on les écrit sous forme d'exposants au-dessus des symboles chimiques.



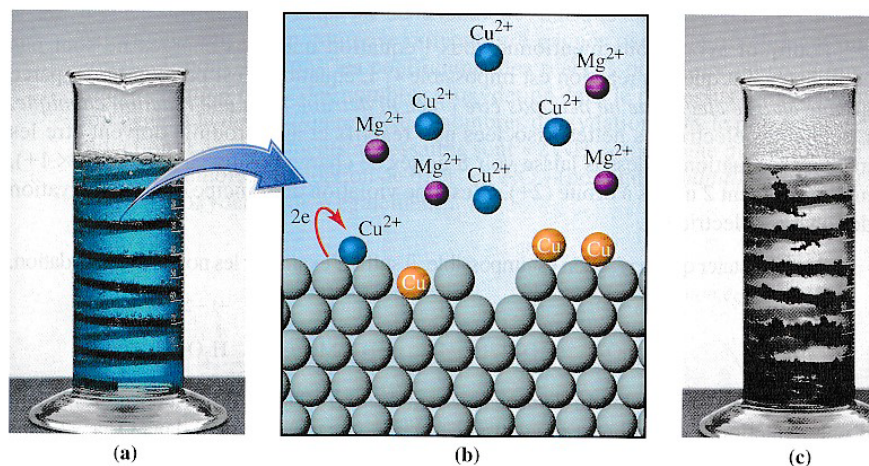
Dans la réaction aluminothermique, le nombre d'oxydation des atomes Al *augmente*, passant de 0 à +3, et le nombre d'oxydation des atomes Fe *diminue*, passant de +3 à 0. La variation des nombres d'oxydation illustre ainsi l'oxydoréduction.

Dans une réaction d'oxydoréduction, le nombre d'oxydation d'un ou de plusieurs éléments augmente (réaction d'oxydation), et le nombre d'oxydation d'un ou de plusieurs éléments diminue (réaction de réduction).

La réaction illustrée dans la **figure 7.2** est très différente de la réaction aluminothermique, mais l'équation développée permet de reconnaître qu'il s'agit aussi d'une réaction d'oxydoréduction. Les nombres d'oxydation sont indiqués dans l'équation qui suit.



Mg(s) est *oxydé* en Mg²⁺(aq) et Cu²⁺(aq) est *réduit* en Cu(s).

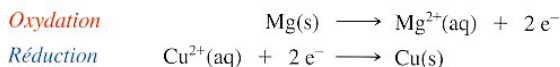


▲ **Figure 7.2 Réaction d'oxydoréduction**



(a) Sur la photo de gauche, un ruban de magnésium enroulé en spirale est placé dans une solution de CuSO₄(aq). (b) Représentation de la réaction à l'échelle moléculaire. Des électrons passent du magnésium métallique aux ions Cu²⁺, lesquels sont du coup transformés en atomes de Cu métallique. Le transfert d'électrons produit aussi des ions Mg²⁺ en solution. (Pour des fins de clarté, nous avons omis les ions sulfate.) (c) Après quelques heures, Cu²⁺(aq) est totalement déplacé de la solution, laissant un dépôt de cuivre métallique rouge-brun, un peu de magnésium qui n'a pas réagi et une solution de MgSO₄(aq) incolore.

La réaction simple de la figure 7.2 semble représenter en réalité la définition la plus fondamentale des réactions d'oxydoréduction. Dans cette réaction, on constate que deux activités ont lieu simultanément, c'est-à-dire :



Oxydation

Processus qui a comme effet d'augmenter le nombre d'oxydation d'un ou de plusieurs éléments, et qui constitue la demi-réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle des électrons sont perdus.

Réduction

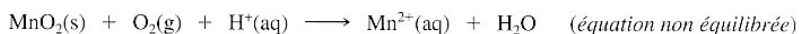
Processus qui a comme effet de diminuer le nombre d'oxydation d'un ou de plusieurs éléments, et qui constitue la demi-réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle des électrons sont gagnés.

Le nombre d'oxydation de Mg augmente, passant de 0 à +2 (une oxydation), alors que l'atome Mg perd deux électrons. L'ion Cu^{2+} gagne les deux électrons, et son nombre d'oxydation diminue, passant de +2 à 0 (une réduction). Puisque les électrons (particules de matière) ne peuvent être ni créés ni détruits, l'oxydation et la réduction doivent toujours avoir lieu ensemble. La définition fondamentale de l'oxydation et de la réduction qui suit tient compte de ces notions.

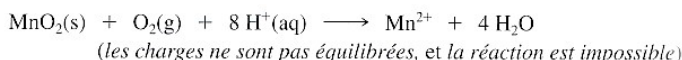
Une réaction d'oxydoréduction consiste en deux processus qui ont lieu simultanément. Dans un des processus, des électrons sont perdus (oxydation) et, dans l'autre, ils sont gagnés (réduction). L'oxydation et la réduction doivent toujours avoir lieu ensemble.

Écrire et équilibrer des réactions d'oxydoréduction

Le concept d'oxydoréduction nous propose une nouvelle perspective pour équilibrer les équations chimiques. Supposons, par exemple, que nous voulions équilibrer l'équation suivante :

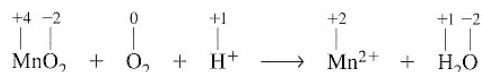


Pour équilibrer les quatre atomes O à gauche, il faut « 4 H_2O » à droite et, pour équilibrer les huit atomes H à droite, il faut « 8 H^+ » à gauche.



Pourquoi avons-nous mentionné sous l'équation que « les charges ne sont pas équilibrées » et que « la réaction est impossible » ? L'équation n'est pas équilibrée parce qu'une charge électrique ne peut pas être créée ni détruite dans une réaction chimique. Les charges électriques nettes associées aux réactifs et aux produits doivent être les mêmes. L'équation ci-dessus laisse voir 8 unités de charge positive à gauche ($8 \times 1+$), mais seulement 2 unités à droite ($2+$). C'est une violation du principe de la conservation des charges électriques.

Pour constater que la réaction est impossible, il suffit d'examiner les nombres d'oxydation.

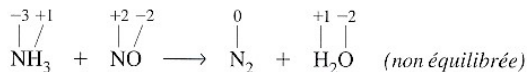


Le nombre d'oxydation de Mn *diminue*, passant de +4 à +2 (gain de 2 électrons) : il s'agit d'une réduction. Le nombre d'oxydation de O *diminue*, passant de 0 dans O_2 à -2 dans H_2O (gain de 2 électrons) : il s'agit aussi d'une réduction. Le nombre d'oxydation de H ne change pas. La réaction est impossible, parce que des réductions ne peuvent pas avoir lieu sans être accompagnées d'une oxydation.

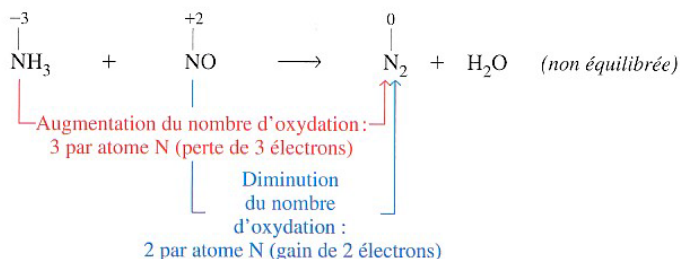
Nous pouvons continuer à équilibrer des réactions d'oxydoréduction par simple tâtonnement pourvu que nous nous rappelions les deux points que nous venons de mentionner. Certaines équations sont tout de même très difficiles à équilibrer de cette façon. À la section 7.3, nous allons présenter une méthode systématique basée sur le transfert des électrons. Pour le moment, nous allons surtout traiter d'une approche appelée méthode de la variation des nombres d'oxydation.

- 1** Pour équilibrer une équation d'oxydoréduction par cette méthode, nous commençons par trouver les éléments dont les atomes subissent une *variation* du nombre d'oxydation. Au moins une de ces variations doit mettre en jeu une *augmentation* du nombre d'oxydation (un processus d'oxydation) et l'autre, une *diminution* du nombre d'oxydation (une réduction). Par conséquent, dans la

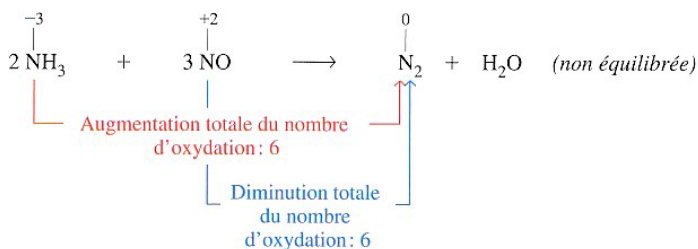
réaction d'oxydoréduction exposée ci-dessous, qui transforme NO, un polluant atmosphérique nuisible, en N₂ inoffensif, nous commençons à équilibrer l'équation en attribuant des nombres d'oxydation.



- 2** Remarquons que l'atome N dans NH₃ subit une *augmentation* du nombre d'oxydation (celui-ci passe de -3 à 0 à la suite d'une perte de 3 électrons) et que l'atome N dans NO subit une *diminution* du nombre d'oxydation (celui-ci passe de +2 à 0 à la suite d'un gain de 2 électrons); résumons ces variations sous la forme d'un diagramme.



- 3** L'étape suivante est l'étape clé de la méthode: puisque tous les électrons perdus par un élément ou un composé doivent être gagnés par un autre élément ou composé, nous ajustons les coefficients des réactifs pour faire en sorte que l'*augmentation totale* des nombres d'oxydation dans le processus d'oxydation soit égale à la *diminution totale* des nombres d'oxydation dans le processus de réduction. Les ajustements nécessaires sont « 2 NH₃ » (pour une *augmentation totale* du nombre d'oxydation de 6) et « 3 NO » (pour une *diminution totale* du nombre d'oxydation de 6 également).

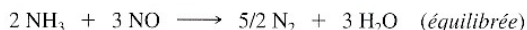


Exigence à satisfaire :

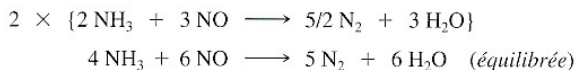
$$\begin{array}{c} \text{augmentation} \\ \text{totale} \\ \text{du nombre} \\ \text{d'oxydation} \end{array} = \begin{array}{c} \text{diminution} \\ \text{totale} \\ \text{du nombre} \\ \text{d'oxydation} \end{array}$$

Cela équivaut à dire que la perte totale et le gain total d'électrons sont égaux dans une réaction d'oxydoréduction.

- 4** Nous procédons ensuite comme d'habitude: pour équilibrer les atomes N, nous avons besoin d'un nombre total de 5 atomes N de chaque côté de l'équation. Il faut donc écrire le terme « 5/2 N₂ » à droite. Nous avons également besoin d'un nombre total de 3 atomes O de chaque côté, ce qui exige d'ajouter le terme « 3 H₂O » à droite.



- 5** Nous pouvons vérifier si l'équation est équilibrée en remarquant qu'il y a maintenant 6 atomes H de chaque côté. Enfin, si nous le désirons, nous pouvons faire disparaître le coefficient fractionnaire en multipliant tous les coefficients par deux.



Dans l'exemple 7.2, nous appliquons la méthode de *la variation des nombres d'oxydation* à une équation ionique nette pour une réaction en solution aqueuse. L'exemple met en évidence les points qui suivent.

- Dans une réaction en solution aqueuse, H_2O est souvent à la fois un réactif et un milieu dans lequel la réaction a lieu.
- Si une réaction a lieu dans une solution *acide*, H^+ apparaîtra généralement comme un réactif ou comme un produit.

Dans l'exercice 7.2B, le même réactif (Cl_2) subit à la fois une oxydation et une réduction, et ce type de réaction d'oxydoréduction est appelé **réaction de dismutation**. De plus, la réaction a lieu en solution basique.

- Si une réaction a lieu en solution *basique*, OH^- apparaîtra généralement comme un réactif.
- Dans une réaction de *dismutation*, une partie d'un réactif est oxydée, et une autre partie du même réactif est simultanément réduite.

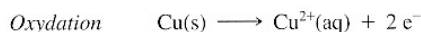
Réaction de dismutation

Réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle un même réactif subit à la fois une oxydation et une réduction.

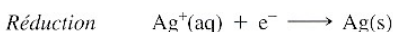
7.2 Les demi-réactions

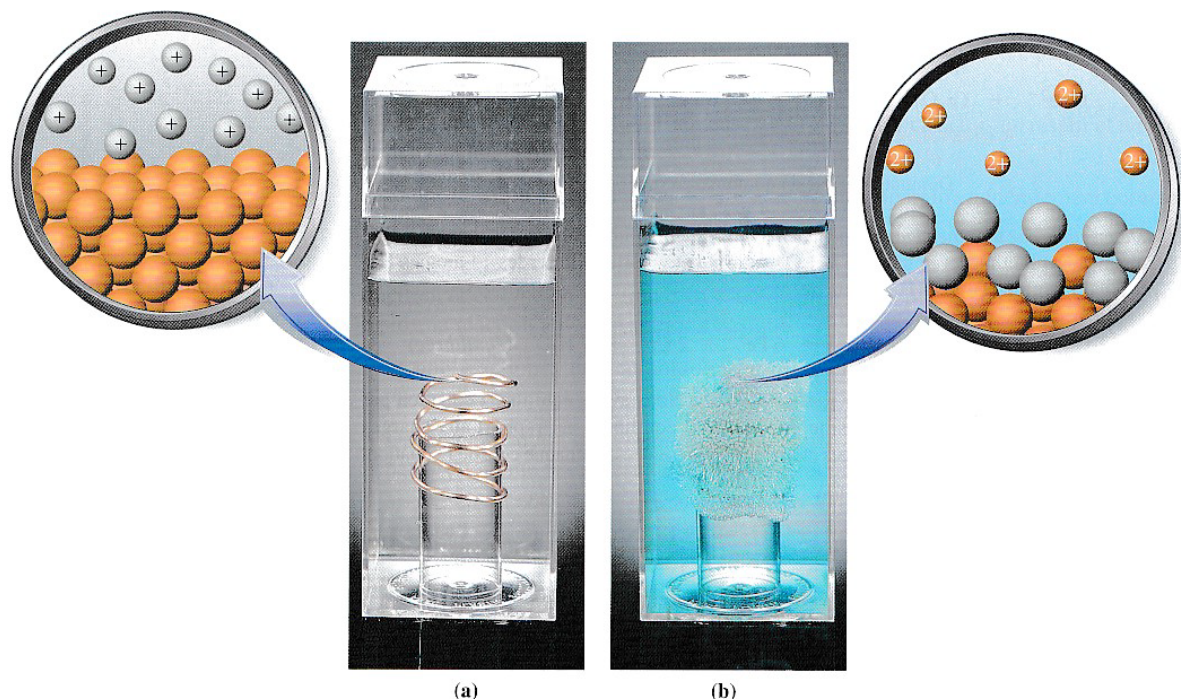
Qu'une solution aqueuse contenant des ions cuivre(II) ait une coloration bleue (revoir la figure 5.9, page 271) et que l'argent métallique solide ait une couleur argentée sont probablement des faits qui vous sont familiers. Nous pouvons donc nous en servir pour décrire ce qui se produit quand un fil de cuivre est plongé dans une solution aqueuse contenant des ions Ag^+ (figure 7.3, page suivante). En guise d'explication sommaire, nous pourrions dire : « Le cuivre se dissout et l'argent précipite. » Essayons d'expliquer scientifiquement ce qui se passe.

Les *atomes* Cu cèdent des électrons pour devenir des *ions* Cu^{2+} . Les électrons restent sur le fil de cuivre, et les ions Cu^{2+} se dissolvent. Puisque l'état d'oxydation du cuivre augmente, passant de 0 à +2, nous sommes en présence d'une oxydation.



Il se produit en même temps une autre transformation : les ions Ag^+ de la solution touchent le fil de cuivre, captent des électrons et se déposent sous forme d'atomes Ag. Puisque l'état d'oxydation de l'argent diminue, passant de +1 à 0, nous sommes en présence d'une réduction.





▲ **Figure 7.3 Déplacement de $\text{Ag}^+(\text{aq})$ par $\text{Cu}(\text{s})$: une réaction d'oxydoréduction**

Quand on met un fil de cuivre dans une solution incolore de $\text{AgNO}_3(\text{aq})$, il se forme une coloration bleue dans la solution, et un dépôt argenté recouvre le cuivre. Dans les représentations « moléculaires », (a) les couches d'atomes de cuivre (bruns) en ordre parfait sont en contact avec une solution incolore contenant des ions d'argent (gris); (b) des ions de cuivre(II) sont passés en solution, et des atomes d'argent ont formé un dépôt.

Demi-réaction

Partie d'une réaction d'oxydoréduction qui constitue soit un processus d'oxydation, soit un processus de réduction.

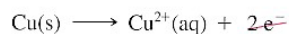
Ces deux processus sont appelés des demi-réactions. Une **demi-réaction** est soit une oxydation, soit une réduction. Ensemble, deux demi-réactions — une oxydation et une réduction — constituent, comme nous l'avons vu précédemment, une réaction d'oxydoréduction.

7.3

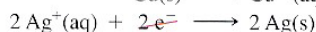
La méthode des demi-réactions pour équilibrer les équations d'oxydoréduction

Nous pouvons ramener les équations des deux demi-réactions à une équation globale d'oxydoréduction, mais généralement nous ne pouvons pas simplement additionner les deux. Nous devons nous assurer au préalable que le même nombre d'électrons est en jeu dans la demi-réaction d'oxydation et dans celle de réduction. Dans la réaction entre $\text{Cu}(\text{s})$ et $\text{Ag}^+(\text{aq})$, chaque atome Cu perd *deux* électrons et, dans l'autre réaction, chaque ion Ag^+ n'en gagne qu'*un* seul. Il faut multiplier l'équation de demi-réaction de réduction par 2 avant de combiner les deux demi-réactions pour obtenir l'équation d'oxydoréduction globale.

Oxydation



Réduction



Réaction globale



Nous venons d'illustrer un des principes de base de la méthode des demi-réactions que nous utilisons pour équilibrer les équations d'oxydoréduction :

Tous les électrons « perdus » dans une demi-réaction d'oxydation doivent être « gagnés » dans une demi-réaction de réduction. Bien qu'ils puissent se déplacer dans une réaction chimique, les électrons ne peuvent être ni créés ni détruits.

La méthode utilisée pour équilibrer l'équation de la réaction entre Cu(s) et $\text{Ag}^+(\text{aq})$ est résumée ci-dessous :

- 1 Établir parmi les espèces celles qui subissent l'oxydation et celles qui subissent la réduction. Écrire deux équations de demi-réaction schématiques.
- 2 Équilibrer le nombre d'atomes dans chaque équation de demi-réaction. En général, on équilibre au départ tous les atomes excepté O et H, et on équilibre ensuite les O et H.
- 3 Équilibrer les charges électriques en ajoutant le nombre d'électrons nécessaires pour établir la même charge nette de chaque côté de la demi-réaction. Les électrons gagnés apparaissent du côté gauche de la demi-réaction de réduction ; les électrons perdus apparaissent du côté droit de la demi-réaction d'oxydation.
- 4 Multiplier les coefficients par des facteurs qui rendent égal le nombre d'électrons dans les équations d'oxydation et de réduction. Il peut être nécessaire de multiplier une seule des demi-réactions, ou les deux, par un facteur approprié.
- 5 Additionner les deux demi-réactions pour obtenir une équation globale d'oxydoréduction.
- 6 Simplifier l'équation globale, s'il y a lieu. Dans certains cas, il faut diviser tous les coefficients par un diviseur commun ; dans d'autres cas, il faut réduire les coefficients des espèces qui apparaissent des deux côtés de l'équation de telle sorte que ces espèces figurent d'un côté seulement.

Les réactions d'oxydoréduction en solution acide

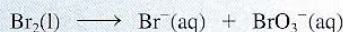
Voyons maintenant comment appliquer la méthode en six étapes que nous avons présentée ci-dessus. D'abord, nous allons examiner les réactions d'oxydoréduction qui ont lieu en solution *acide*. Dans ce cas, H^+ ou H_2O apparaissent dans l'une des équations de demi-réaction, ou dans les deux, et dans l'équation globale.

Les réactions d'oxydoréduction en solution basique

Dans le cas d'une réaction en solution basique, $\text{OH}^-(\text{aq})$ apparaît au lieu de $\text{H}^+(\text{aq})$ dans l'équation équilibrée. Cela dit, on procède généralement *comme si* la réaction avait lieu en solution acide. Puis, on ajoute de *chaque* côté de l'équation globale autant d'ions OH^- qu'il y a d'ions H^+ . En conséquence, un côté de l'équation a un nombre égal d'ions H^+ et OH^- ; on peut combiner ces derniers et les remplacer par des molécules H_2O . L'autre côté de l'équation comporte des ions OH^- . Cette méthode est illustrée dans l'exemple 7.4.

EXEMPLE 7.4

En solution *basique*, Br_2 subit une dismutation en ions bromate et bromure. Utilisez la méthode des demi-réactions pour équilibrer l'équation de cette réaction.

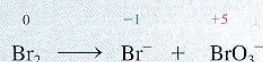


→ Stratégie

Dans cette réaction de dismutation, Br_2 , la seule source d'atomes de Br, doit apparaître du côté gauche des deux demi-réactions. Br^- apparaît alors du côté droit d'une des demi-réactions et BrO_3^- du côté droit de l'autre. Ceci sert de base à la première étape. Les cinq étapes suivantes sont les mêmes que celles de l'exemple 7.3. À la fin, nous ajoutons une étape supplémentaire, dans laquelle nous apportons certaines modifications à l'équation pour tenir compte du fait que la solution est basique.

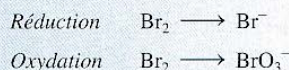
→ Solution

Comme dans l'exemple 7.3, commençons par attribuer les nombres d'oxydation.



Utilisons ensuite la méthode en six étapes, suivie d'une septième étape pour rendre compte du caractère basique de la solution.

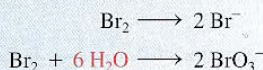
- 1** Établir lesquelles des espèces subissent l'oxydation et lesquelles, la réduction, puis écrire les deux équations de demi-réaction. Une partie de Br_2 est *réduite* en Br^- (le nombre d'oxydation de Br diminue). En même temps, une partie de Br_2 est *oxydée* en BrO_3^- (le nombre d'oxydation de Br augmente), ce qui signifie que Br_2 est un réactif dans les deux demi-réactions.



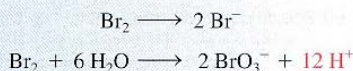
- 2** Équilibrer le nombre d'atomes dans chacune des équations de demi-réaction. Équilibrons d'abord les atomes Br.



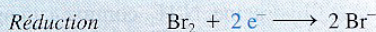
Puis, équilibrons les atomes O.



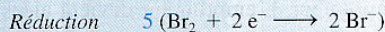
Enfin, équilibrons les atomes H.



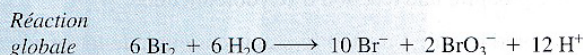
- 3** Équilibrer les charges électriques dans chacune des équations de demi-réaction en ajoutant des électrons (e^-).



- 4** Multiplier les coefficients par des facteurs qui rendent égal le nombre d'électrons dans les équations d'oxydation et de réduction. Ainsi, nous multiplions l'équation de réduction par cinq et nous laissons l'équation d'oxydation telle quelle.



- 5** Additionner les équations de demi-réaction équilibrées pour obtenir une équation globale.



- 6** Simplifier l'équation globale. Nous pouvons diviser tous les coefficients de l'équation du point **5** par deux.



- 7** Convertir la solution acide en solution basique. Ajoutons six ions OH^- de chaque côté de l'équation en 6.



Du côté droit, nous pouvons combiner 6H^+ et 6OH^- en $6 \text{H}_2\text{O}$.



Simplifions en enlevant trois molécules H_2O de chaque côté.



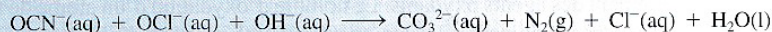
→ Évaluation

En nous fondant sur les variations des nombres d'oxydation, nous avons nommé les demi-réactions d'oxydation et de réduction dès l'étape 1. Cependant, il n'était pas nécessaire de le faire à ce moment-là. Nous aurions pu attendre d'avoir équilibré les deux équations quant au nombre d'atomes et aux charges électriques. Dans ce dernier cas, nous aurions établi la nature des demi-réactions en nous basant sur les électrons gagnés (réduction) ou perdus (oxydation).

Pour vérifier que l'équation finale est équilibrée, nous nous assurons qu'il y a six atomes de Br, de H et de O à gauche et à droite de l'équation, et que la charge nette de chaque côté est de 6−.

EXERCICE 7.4 A

On peut détruire l'ion cyanate dans les solutions résiduelles des opérations minières d'extraction de l'or en le traitant par l'ion hypochlorite en solution basique. Écrivez une équation d'oxydoréduction équilibrée de cette réaction.



(Indice : Notez que, dans la demi-réaction d'oxydation, OCN^- donne deux produits.)

EXERCICE 7.4 B

En solution basique, l'ion permanganate oxyde l'éthanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, en ion acétate, CH_3COO^- , et est lui-même réduit en oxyde de manganèse(IV) solide. Écrivez une équation équilibrée de cette réaction d'oxydoréduction.

Agent réducteur

Substance oxydée au cours d'une réaction d'oxydoréduction, et qui cause la réduction d'une autre substance.

Agent oxydant

Substance réduite au cours d'une réaction d'oxydoréduction, et qui cause l'oxydation d'une autre substance.

Dans les traités de chimie inorganique, on considère le tétraoxyde de diazote, N_2O_4 , comme un « agent oxydant relativement fort », et l'hydrazine, N_2H_4 , comme « un agent réducteur puissant ». Ces termes décrivent la participation de ces substances dans les réactions d'oxydoréduction, et les chimistes comprennent généralement leur signification.

Dans une réaction d'oxydoréduction, la substance qui est *oxydée* est appelée **agent réducteur**, puisqu'elle cause la réduction d'une autre. De même, celle qui est *réduite* est appelée **agent oxydant**, parce qu'elle provoque l'oxydation d'une autre substance. Par analogie, un prêteur prête à un emprunteur. L'emprunteur devient alors plus riche en électrons (il est réduit), et le prêteur, moins riche en électrons (il est oxydé). Le prêteur est comme l'agent réducteur, et l'emprunteur, comme l'agent oxydant. L'emprunteur ne peut pas emprunter de l'argent s'il n'y a pas de prêteur, et le prêteur ne peut pas en prêter s'il n'y a pas d'emprunteur. De la même façon, il faut à la fois un agent réducteur et un agent oxydant pour produire une réaction d'oxydoréduction.

Il est facile de prédire qu'on peut faire réagir ensemble le tétraoxyde de diazote, un « agent oxydant relativement fort », et l'hydrazine, un « agent réducteur puissant ». Et on ne se trompe pas. La réaction de ces deux composés, qui libère une grande quantité de chaleur, constitue la base d'un système de propulsion par fusée.

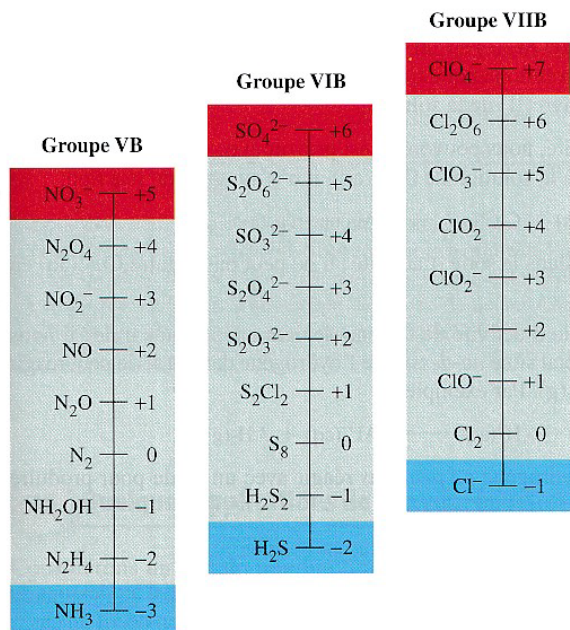


Dans la réaction, N_2O_4 est *réduit* en N_2 (le nombre d'oxydation de N passant de +4 à 0); N_2O_4 est l'*agent oxydant*. N_2H_4 est *oxydé* en N_2 (le nombre d'oxydation de N passant de -2 à 0); N_2H_4 est l'*agent réducteur*. Il faut remarquer que, bien que les variations des nombres d'oxydation aient lieu dans les atomes N, on ne considère pas les *atomes* comme des agents oxydants ou réducteurs. Ce sont les *composés* dans lesquels ils se trouvent (N_2O_4 et N_2H_4) qui sont respectivement l'agent oxydant et l'agent réducteur.

Les nombres d'oxydation des non-métaux

Certains composés et ions qui contiennent des éléments non métalliques, tels l'azote, le soufre et le chlore sont représentés dans la **figure 7.4**. Ils sont classés par ordre décroissant du nombre d'oxydation des atomes de non-métaux et sont regroupés dans des colonnes qui correspondent à celles du tableau périodique. La figure nous permet d'illustrer quelques notions supplémentaires concernant les agents oxydants et les agents réducteurs.

- Le nombre d'oxydation *maximal* de l'atome d'un non-métal est égal au numéro du groupe où il se trouve dans le tableau périodique : +5 pour les atomes du groupe VB, +6 pour ceux du groupe VIB et +7 pour ceux du groupe VIIB. L'oxygène et le fluor constituent des exceptions (voir les conventions énoncées à la page 333).
- Le nombre d'oxydation *minimal* de l'atome d'un non-métal est égal au numéro du groupe moins huit : -3 pour les atomes du groupe VB, -2 pour ceux du groupe VIB et -1 pour ceux du groupe VIIB.
- Les espèces dans lesquelles un atome de non-métal a un nombre d'oxydation maximal sont invariablement des agents oxydants. Le nombre d'oxydation d'un atome de non-métal dans ces espèces ne peut que *diminuer* dans une réaction d'oxydoréduction. Donc, dans une telle réaction, NO_3^- ne peut être qu'un agent oxydant.
- Les espèces dans lesquelles un atome de non-métal a un nombre d'oxydation minimal sont des agents réducteurs. Donc, dans une telle réaction, H_2S ne peut être qu'un agent réducteur.
- En principe, les espèces dans lesquelles un atome de non-métal possède un nombre d'oxydation intermédiaire peuvent être soit des agents oxydants, soit des agents réducteurs,

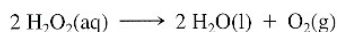


◀ **Figure 7.4**
Nombres d'oxydation de certaines espèces contenant de l'azote, du soufre et du chlore

Les espèces indiquées en rouge agissent seulement comme agents oxydants; les espèces en bleu, seulement comme agents réducteurs. Les espèces entre les deux peuvent jouer l'un ou l'autre rôle, selon la réaction.

selon la réaction particulière. En pratique, chaque espèce affiche une préférence pour un des deux rôles. Par exemple, N₂O₄, avec un nombre d'oxydation de +4 pour N, est presque toujours un agent oxydant; N₂H₄, avec un nombre d'oxydation de -2 pour N, est habituellement un agent réducteur. Bien qu'il soit situé très haut dans l'échelle des nombres d'oxydation du soufre, SO₃²⁻ agit comme un agent réducteur; Cl₂, même s'il est au bas dans l'échelle des nombres d'oxydation du chlore, est généralement un agent oxydant.

- Une réaction de dismutation, rappelons-le, est une réaction d'oxydoréduction dans laquelle la même substance est à la fois agent oxydant et agent réducteur. Lorsque H₂O₂ participe à une telle réaction, la moitié du H₂O₂ est oxydée en O₂(g) et la moitié est réduite en H₂O(l).



Les métaux en tant qu'agents réducteurs

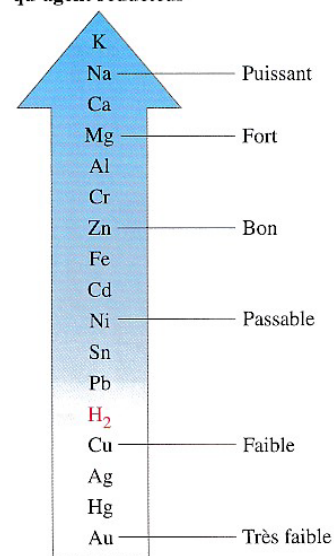
Dans tous les composés courants contenant un métal, l'atome métallique possède un nombre d'oxydation positif. Un métal pur a évidemment des atomes dont le nombre d'oxydation est 0, leur état d'oxydation courant le plus bas. Les métaux sont des agents *réducteurs*, mais leur efficacité à cet égard varie énormément. Les atomes de certains métaux, tels que ceux des groupes IA et IIA, perdent des électrons facilement; ils sont aisément oxydés en cations métalliques et sont donc de puissants agents réducteurs. D'autres métaux, comme l'argent et l'or, sont très difficilement oxydés. Ce sont des agents réducteurs exceptionnellement faibles. La **figure 7.5** fournit la liste de quelques métaux courants, disposés dans une forme appelée **série d'activité des métaux**.

Dans une solution, un métal déplace les ions métalliques qui sont au-dessous de lui dans la série d'activité.

Par exemple, à l'aide de la série d'activité, nous aurions pu prédire la réaction représentée dans la figure 7.2 (page 335).



Force en tant qu'agent réducteur



▲ **Figure 7.5**
Série d'activité de certains métaux

Série d'activité des métaux

Liste des métaux en fonction de leur capacité à se déplacer dans une solution de leurs ions ou à déplacer H⁺, sous forme d'hydrogène gazeux, dans les solutions acides.

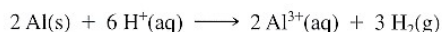
Mg est situé *au-dessus* de Cu dans la série d'activité. Par conséquent, Mg(s), un bon agent réducteur, réduit Cu^{2+} en Cu(s), et Mg(s) est lui-même oxydé en $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$. Puisque Mg^{2+} prend la place de Cu^{2+} dans la solution et que Cu remplace Mg comme solide, on dit que le magnésium *déplace* l'ion cuivre(II) de la solution.

À l'aide de la série d'activité, nous pouvons aussi prévoir avec certitude que, si l'on ajoute Ag(s) plutôt que Mg(s) à la solution de $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, il n'y aura pas de réaction.



Ag est situé *au-dessous* de Cu dans la série d'activité ; il ne peut pas réduire $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ en Cu(s).

En incluant H_2 dans la série d'activité, le tableau devient encore plus utile ; il nous permet alors de savoir qu'un métal situé *au-dessus* de l'hydrogène dans la série peut réagir avec un acide pour produire $\text{H}_2(\text{g})$. Par exemple,



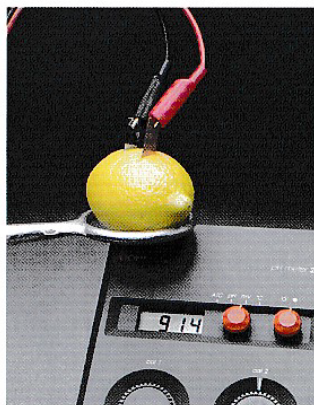
Et un métal *au-dessous* de l'hydrogène *ne peut pas* réagir avec un acide pour produire $\text{H}_2(\text{g})$. Par exemple,



Il existe cependant certaines circonstances dans lesquelles un métal situé *au-dessous* de l'hydrogène dans la série d'activité réagit en milieu acide. L'exemple 7.5 en décrit un cas.

Électrochimie

Étude des relations entre les réactions chimiques et l'électricité.



▲ **Figure 8.1**
Pile voltaïque simple

Les composants clés d'un dispositif qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique — une *pile voltaïque* — sont deux lames de métaux différents (cuivre et zinc) et un électrolyte (jus de citron). Les électrons circulent en empruntant les fils et passent par un voltmètre. Les flux d'électrons et d'ions constituent ensemble un courant électrique.

Électrode

Lame de métal ou tige de carbone plongée dans une solution ou un électrolyte à l'état liquide, qui assure le transport de charges électriques vers le liquide ou à l'extérieur de celui-ci.

► **Figure 8.2**
Équilibre d'électrode

La lame de zinc métallique, appelée *électrode*, est partiellement plongée dans une solution contenant des ions Zn^{2+} . L'oxydation du Zn en Zn^{2+} (au bas de la représentation du phénomène à l'échelle microscopique) et la réduction du Zn^{2+} en Zn (en haut) ont lieu jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint. À des fins de clarté, nous ne montrons pas les anions, qui sont néanmoins présents et nécessaires pour produire une solution électriquement neutre.

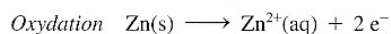
Les piles voltaïques



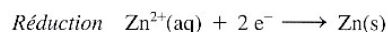
La «pile au citron» de la **figure 8.1** est formée de lames de zinc et de cuivre plantées dans un citron. Elle est un exemple de pile voltaïque. Comme nous le verrons dans cette section, c'est une réaction d'oxydoréduction spontanée qui produit l'électricité dans une pile voltaïque.

8.1 Une description qualitative des piles voltaïques

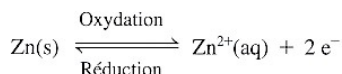
Quand on plonge une lame de zinc métallique dans une solution aqueuse de sulfate de zinc, certains atomes de zinc sont *oxydés* (**figure 8.2**). Chaque atome Zn oxydé cède deux électrons et passe en solution sous forme d'ion Zn^{2+} .



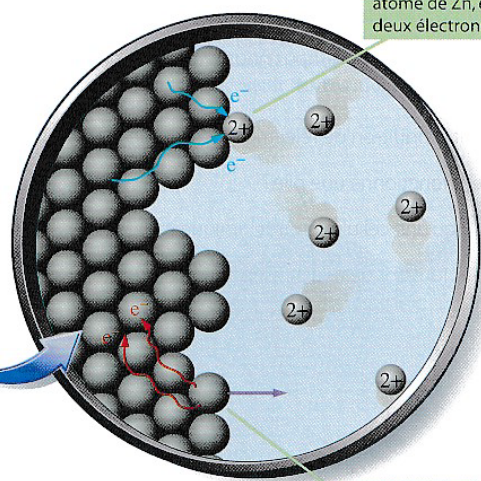
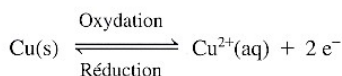
En même temps, certains ions Zn^{2+} en solution gagnent deux électrons de la lame de zinc et se déposent sous forme d'atomes Zn. Ils sont *réduits* (figure 8.2).



Les processus opposés d'oxydation et de réduction atteignent rapidement un équilibre.



Une lame de métal utilisée dans une expérience électrochimique est appelée **électrode**. L'équilibre qui s'établit à la surface de l'électrode quand elle est plongée dans une solution constituée de ses ions est appelé *équilibre d'électrode*. On en observe un autre exemple lorsqu'une électrode de cuivre est plongée dans une solution aqueuse de Cu^{2+} .



Cet ion Zn^{2+} devient un atome de Zn, en gagnant deux électrons.

Cet atome de Zn quitte la surface sous forme d'ion Zn^{2+} , en cédant deux électrons.

Au chapitre 7, nous avons utilisé la série d'activité des métaux (figure 7.5, page 347) pour montrer que le zinc est un bon agent réducteur et qu'il est, par conséquent, assez facilement oxydé. Par contre, le cuivre est un mauvais agent réducteur, car il n'est pas aussi facilement oxydé. Au moyen de la pile voltaïque illustrée dans la **figure 8.3**, on peut démontrer que l'oxydation dans l'équilibre d'électrode est plus favorisée à une électrode de zinc qu'à une électrode de cuivre.

Une **demi-pile** est constituée d'un métal plongé dans une solution formée de ses ions. La figure 8.3 représente deux demi-piles : l'une avec Zn(s) dans ZnSO₄(aq), et l'autre, Cu(s) dans CuSO₄(aq). Les solutions présentes dans les deux demi-piles sont reliées par un **pont salin**, un tube en U renversé contenant une solution saline, par exemple Na₂SO₄(aq). Des bouchons poreux placés aux extrémités du tube empêchent l'écoulement de la solution tout en permettant la migration des ions. Des fils métalliques relient les électrodes aux bornes d'un voltmètre. Ce dernier indique que les électrons circulent de façon continue de l'électrode de zinc à celle de cuivre. (Le voltmètre et la signification de sa lecture sont abordés à la page 367.) On peut expliquer le courant électrique observé comme suit.

L'oxydation se produit à l'électrode de zinc. Les atomes de ce dernier perdent des électrons et passent en solution sous forme d'ions Zn²⁺.

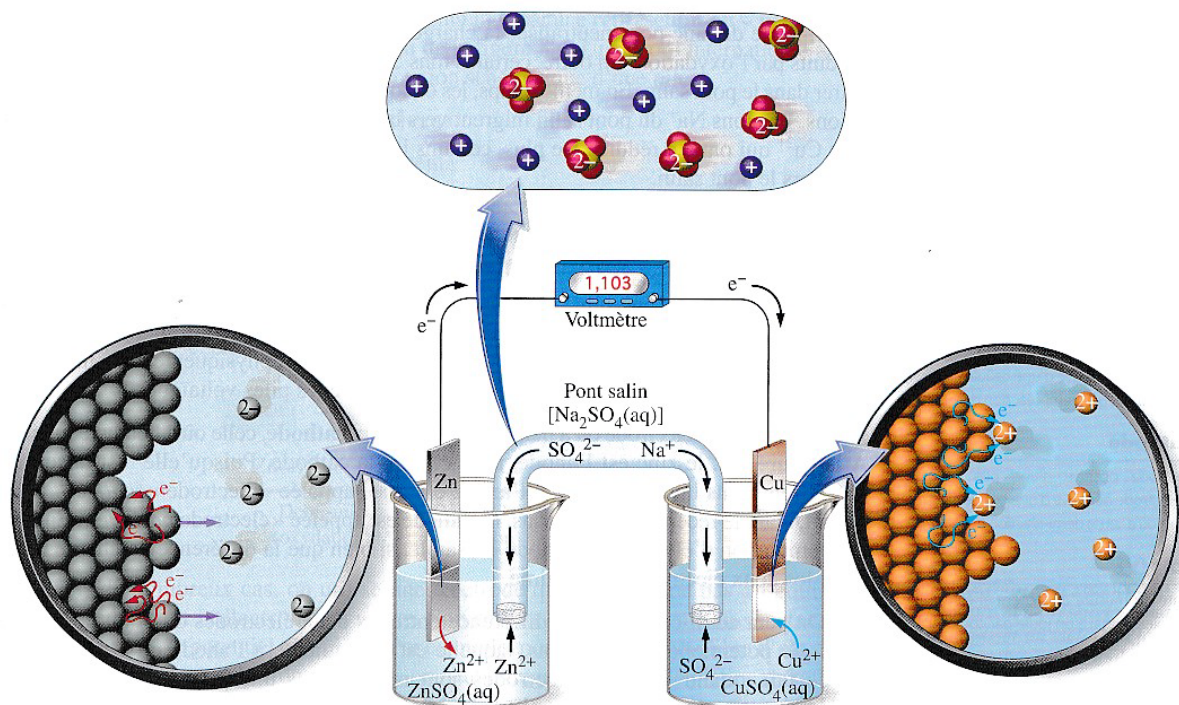


Demi-pile

Électrode métallique partiellement immergée dans une solution d'ions qui participent à l'oxydoréduction dans l'équilibre de l'électrode.

Pont salin

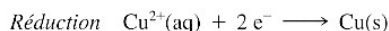
Tube en U renversé contenant une solution saline, qui est utilisé pour relier les deux solutions d'une pile voltaïque.



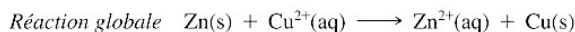
▲ Figure 8.3
Pile voltaïque zinc-cuivre

(À gauche) À l'électrode de zinc, les atomes de Zn perdent des électrons et passent en solution sous forme de Zn²⁺. Les électrons circulent par l'intermédiaire du circuit externe, de l'électrode de zinc à celle du cuivre. (À droite) À l'électrode de cuivre, les ions Cu²⁺ en solution gagnent des électrons et se déposent sous forme d'atomes Cu. (En haut) Migration des ions Na⁺ et SO₄²⁻. Des bouchons poreux empêchent l'écoulement de la solution, mais permettent aux ions Zn²⁺ dans le bécher de gauche et aux ions SO₄²⁻ dans le bécher de droite de pénétrer dans le pont salin et de migrer avec les ions du pont. Aux débuts de la télégraphie, on utilisait des piles voltaïques semblables à celle-ci (piles de Daniell) pour alimenter les lignes télégraphiques.

Les électrons cédés par les ions Zn^{2+} ne s'accumulent pas sur l'électrode ; ils circulent par l'intermédiaire de fils et du voltmètre vers l'électrode de cuivre. À l'électrode de cuivre, le flux d'électrons qui arrivent empêche toute tendance du cuivre à s'oxyder. Les ions Cu^{2+} provenant de $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ gagnent plutôt des électrons à l'électrode de cuivre et sont ainsi réduits en atomes de cuivre.



Les demi-réactions aux électrodes donnent lieu à la réaction d'oxydoréduction ci-dessous.



Cependant, notre description est, jusqu'à ce point, incomplète. Il ne peut pas y avoir de courant électrique à moins que la charge électrique ne soit également transportée au sein des solutions dans les demi-piles, et cette charge électrique *ne peut pas être transportée par des électrons*. Ces derniers transportent le courant électrique par l'intermédiaire du circuit externe, mais ils ne peuvent pas aller plus loin que les électrodes. En effet, ils sont échangés à la surface des électrodes dans les demi-réactions d'oxydation et de réduction, et ce sont les *cations et les anions qui transportent la charge électrique au sein des solutions*.

À mesure que le zinc est oxydé, le nombre d'ions Zn^{2+} dans la demi-pile de zinc augmente, ce qui crée une accumulation de charges positives dans la solution. Simultanément, à mesure que Cu^{2+} est réduit, le nombre d'ions Cu^{2+} diminue dans la demi-pile de cuivre ; il y a alors accumulation de charges négatives dans la solution. Ces accumulations de charges sont contrecarrées par le pont salin. Les ions SO_4^{2-} migrent hors du pont salin vers la demi-pile de zinc pour neutraliser la charge positive en excès associée aux ions Zn^{2+} produits par l'oxydation. En outre, certains ions SO_4^{2-} quittent la demi-pile de cuivre pour entrer dans le pont salin. En même temps, les cations migrent dans la direction opposée aux anions. Les ions Na^+ du pont salin migrent vers la demi-pile de cuivre pour remplacer les ions Cu^{2+} qui ont été réduits. De plus, certains ions Zn^{2+} migrent hors de la demi-pile de zinc vers le pont salin.

On accorde généralement la découverte du courant électrique à Luigi Galvani (1737-1798). Toutefois, c'est Alessandro Volta (1745-1827) qui, le premier, a construit des piles semblables à celle de la figure 8.3 pour produire de l'électricité, d'où le nom de pile voltaïque, qui est appelée parfois pile galvanique.

Pile voltaïque

Dispositif électrochimique dans lequel un courant électrique est produit tandis qu'une réaction d'oxydoréduction spontanée a lieu dans des demi-réactions d'oxydation et de réduction séparées physiquement.

Anode

Électrode négative d'une pile voltaïque et électrode positive d'une cellule électrolytique, où a lieu la demi-réaction d'oxydation.

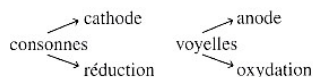
Cathode

Électrode positive d'une pile voltaïque et électrode négative d'une cellule électrolytique, où a lieu la demi-réaction de réduction.

Volt (V)

Unité de mesure du potentiel électrique ; un volt est égal à un joule par coulomb.

Le moyen mnémotechnique suivant peut aider à se rappeler la différence entre la cathode et l'anode.



Les mots anode et oxydation débutent par une voyelle, alors que les mots cathode et réduction débutent par une consonne.

Quelques termes importants en électrochimie

Nous avons établi qu'une **pile voltaïque** est un dispositif électrochimique dans lequel un courant électrique est produit, alors qu'une réaction d'oxydoréduction spontanée a lieu à partir de demi-réactions d'oxydation et de réduction séparées physiquement. Considérons quelques autres termes importants utilisés pour décrire les piles voltaïques.

L'**anode** est l'électrode où a lieu l'oxydation, et la **cathode**, celle où a lieu la réduction. À la figure 8.3, le zinc est l'anode, et le cuivre, la cathode. Puisqu'elle est la source d'électrons dans la pile voltaïque, l'anode est aussi appelée « électrode *négative* ». Pour sa part, étant le récepteur d'électrons, la cathode est appelée « électrode *positive* ». En fait, l'accumulation d'électrons à l'anode est faible, si bien que la différence de charge nette entre les deux électrodes est minime.

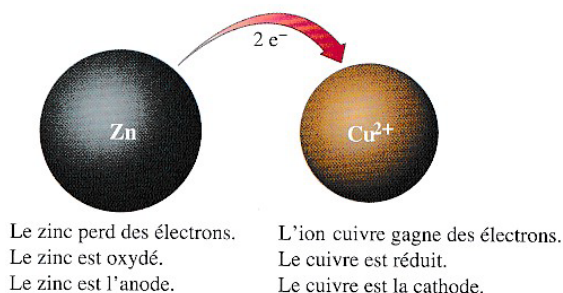
On peut aussi considérer la différence entre les deux électrodes du point de vue de l'énergie potentielle des électrons, laquelle est plus grande à l'anode qu'à la cathode. De ce fait, quand les deux électrodes sont reliées dans une pile voltaïque, le flux d'électrons circule de l'anode vers la cathode. C'est un peu ce qui se passe dans une chute d'eau : le courant passe d'un niveau élevé d'énergie potentielle à un niveau plus bas. Autrement dit, la variation d'énergie potentielle dépend de la hauteur de la chute. Dans un circuit électrique, la propriété que l'on associe à la hauteur d'une chute est le potentiel électrique. Le *potentiel électrique* est l'énergie par unité de charge qui circule. Si l'on prend le *coulomb* comme unité de charge et le *joule* comme unité d'énergie, un potentiel électrique de 1 **volt (V)** équivaut à 1 J/C.

Potentiel électrique

$$1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$$

(8.1)

Pour mesurer une différence de potentiel électrique entre deux points dans un circuit électrique, on utilise un *voltmètre*. Si les deux points sont les électrodes dans une pile voltaïque, la *différence de potentiel* est la force motrice qui fait circuler les électrons de l'anode vers la cathode; elle est également appelée **force électromotrice** (E_{pile}). Puisque les mesures sont en volts, la force électromotrice est également appelée **tension de la pile**. La tension de la pile Zn-Cu illustrée dans la figure 8.3 est de 1,103 V. Dans la figure 8.1, la tension de la pile voltaïque zinc/cuivre/citron est de 0,914 V, ou 914 *millivolts*. La réaction d'oxydoréduction globale qui a lieu dans une pile voltaïque s'appelle la **réaction de la pile**.



Force électromotrice (E_{pile})

Différence de potentiel entre les deux électrodes d'une pile voltaïque.

Tension de la pile

Voir **force électromotrice**.

Réaction de la pile

Réaction d'oxydoréduction globale dans une pile voltaïque.

◀ **Figure 8.4**
Les processus aux électrodes de la pile voltaïque de la figure 8.3

La représentation schématique d'une pile

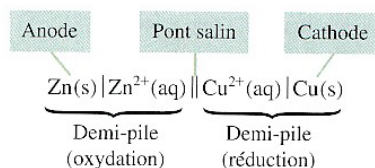
Il est plus commode de décrire une pile électrochimique par une **représentation schématique**, ou *schéma*, que par un dessin comme celui de la figure 8.3. Un accord international a fixé les conventions suivantes pour la représentation schématique d'une pile.

- Placer l'*anode* du côté *gauche* du schéma.
- Placer la *cathode* du côté *droit* du schéma.
- Utiliser un trait vertical *simple* (|) pour indiquer les limites des différentes phases, comme entre une électrode solide et une solution aqueuse.
- Utiliser un *double* trait vertical (||) pour représenter un pont salin ou une quelconque barrière poreuse qui sépare deux demi-piles.

Représentation schématique

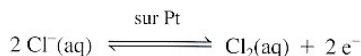
Représentation d'une pile électrochimique dans laquelle l'anode est figurée à gauche et la cathode à droite; les limites des différentes phases sont indiquées par un trait vertical et le pont salin, ou une quelconque barrière poreuse, par un double trait vertical.

La représentation schématique de la pile à la figure 8.3 est la suivante.



Dans de nombreux cas, on utilise une électrode qui ne participe pas à l'équilibre d'oxydoréduction. L'électrode est *inerte*. Son rôle se limite à fournir une surface sur laquelle s'établit le potentiel électrique. Par exemple, pour établir un équilibre d'électrode entre le chlore gazeux et les ions chlorure, on peut plonger une lame de platine métallique dans une solution de $\text{Cl}^-(\text{aq})$ et faire barboter du chlore gazeux près de la surface du métal, qui joue alors le rôle d'électrode *inerte*. L'équilibre d'oxydoréduction suivant s'établit à la surface du platine et transmet au métal un potentiel électrique caractéristique.

Comme le chlore est gazeux à température et à pression normales, on doit utiliser un métal qui jouera le rôle de l'électrode. Le platine est tout indiqué, étant donné sa faible réactivité.



Pour des demi-piles dont l'électrode renferme le couple Cl_2/Cl^- , on pourrait utiliser la représentation schématique ci-dessous.

Comme anode (oxydation) $\text{Pt}|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{Cl}^-(\text{aq})$

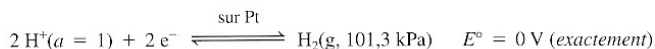
Comme cathode (réduction) $\text{Cl}^-(\text{aq})|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{Pt}$

Enfin, il faut se rappeler que la convention gauche/droite (anode/cathode) dans la représentation schématique d'une pile est *arbitraire*. Quand on assemble une pile voltaïque composée de demi-piles inconnues, celle qui est à gauche ne sera pas nécessairement l'anode. Pour en avoir la confirmation, on devra déterminer *expérimentalement* que l'oxydation a lieu à cette demi-pile. Et même si la demi-pile à gauche était l'anode, la personne qui serait de l'autre côté de la table de laboratoire verrait la même anode à droite. La gauche et la droite dans un monde tridimensionnel sont plus ambiguës qu'elles ne le sont sur une feuille de papier.

8.2 Les potentiels standard d'électrode

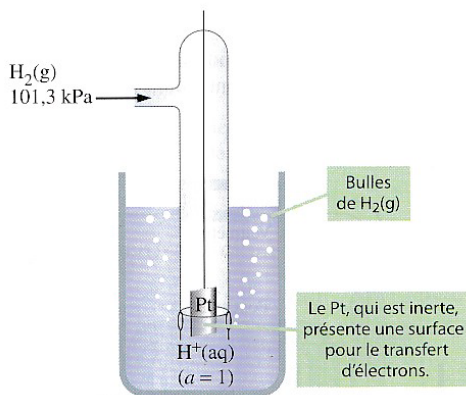
Nous avons décrit comment construire une pile voltaïque en assemblant deux demi-piles, et comment *mesurer* la force électromotrice d'une pile au moyen d'un voltmètre. Cependant, il est également possible de *calculer* les forces électromotrices sans avoir recours à des mesures précises. Pour ce faire, on assigne des potentiels caractéristiques à chaque demi-pile, puis on détermine les différences de potentiel (forces électromotrices des piles) quand les demi-piles sont assemblées pour former une pile voltaïque. Mais comment s'y prendre pour déterminer les potentiels d'électrode des demi-piles individuelles ? La difficulté vient du fait qu'on ne peut pas mesurer un potentiel d'électrode individuel ; on mesure toujours une différence de potentiel. La situation est semblable à la détermination de l'altitude d'un point sur la Terre. Il faut attribuer une élévation relative, c'est-à-dire par rapport à un point auquel on a arbitrairement donné la valeur zéro — le niveau moyen de la mer.

On assigne la valeur zéro au potentiel d'électrode de la demi-pile illustrée à la **figure 8.5** et qui est appelée *électrode standard d'hydrogène*. Les potentiels des autres électrodes ont été déterminés par rapport à cette valeur *arbitrairement* fixée à zéro. Dans l'**électrode standard d'hydrogène**, l'hydrogène gazeux, à une pression exacte de 101,3 kPa, barbote sur une électrode de platine inerte et dans une solution d'acide chlorhydrique. La concentration de l'acide est ajustée de façon que l'*activité* de H_3O^+ soit exactement de un ($a = 1$), ce qui signifie qu'elle est approximativement de 1 mol/L en HCl^* . Et pour simplifier les choses, on utilise le symbole H^+ à la place de H_3O^+ . L'équilibre entre les molécules H_2 et les ions H^+ s'établit à la surface du platine ; H_2 est oxydé en H^+ , et H^+ est réduit en H_2 . Enfin, on écrit l'équation de demi-réaction réversible sous la forme d'un processus de *réduction* qui se déroule dans le sens direct (de gauche à droite). Le processus d'oxydation a lieu dans le sens inverse (de droite à gauche).



Selon un accord international, le **potentiel standard d'électrode (E°)**, est basé sur la tendance d'une substance à être *réduite* à l'électrode. Toutes les espèces présentes ont une activité de un ($a = 1$), ce qui correspond environ à 1 mol/L ; tous les gaz sont à une pression de 101,3 kPa, et la température est fixée à 25 °C. Quand aucun autre métal n'est indiqué comme matériau de l'électrode, le potentiel est celui de l'équilibre établi sur une surface inerte, comme le platine métallique. Comme on l'a vu, le potentiel de l'électrode standard d'hydrogène est fixé arbitrairement à *exactement* 0 V.

Comme les potentiels standard d'électrode sont basés sur la tendance des substances à être réduites, on les appelle également potentiels standard de *réduction*.



Électrode standard d'hydrogène

Électrode dans laquelle de l'hydrogène gazeux, à une pression d'exactement 101,3 kPa, barbote sur une électrode de platine inerte et dans une solution d'acide chlorhydrique ayant une activité de H_3O^+ exactement égale à un ($a = 1$) ; le potentiel d'une électrode de ce type à une valeur nulle, assignée arbitrairement.

Potentiel standard d'électrode (E°)

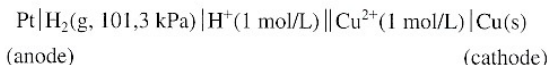
Mesure de la tendance d'une substance à être réduite à l'électrode lorsque toutes les espèces présentes ont une activité de un ($a = 1$), que tous les gaz sont à une pression de 101,3 kPa et que la température est fixée à 25 °C ; la mesure est exprimée en volts, relativement à une valeur nulle assignée à l'électrode standard d'hydrogène.

Figure 8.5 Électrode standard d'hydrogène

La lame de platine acquiert un potentiel déterminé par l'équilibre : $2 \text{H}^+(a = 1) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}, 101,3 \text{ kPa})$. On peut remplacer la condition de l'activité de H^+ ($a_{\text{H}^+} = 1$) par $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/L}$, qui y correspond approximativement. La réaction a lieu à 25 °C.

* Comme nous l'avons indiqué précédemment, il faudrait utiliser les activités à la place des concentrations molaires volumiques pour des calculs précis portant sur les propriétés des solutions, les constantes d'équilibre et autres travaux du même genre. Nous continuerons à utiliser la concentration molaire volumique à la place de l'activité, mais nous donnerons les résultats *comme si* nous avions mesuré les activités.

Pour mesurer les potentiels standard d'électrode des autres demi-réactions, on peut construire une pile voltaïque semblable à celle de la **figure 8.6**. Dans cette pile, une électrode de référence à hydrogène est reliée à une électrode standard de cuivre. On trouve que les électrons se déplacent *de* l'électrode à hydrogène (anode) *vers* l'électrode de cuivre (cathode), avec un potentiel mesuré de 0,340 V.



Force électromotrice standard de la pile (E°_{pile})

Différence, en volts, entre le potentiel standard de la cathode et celui de l'anode lorsque toutes les espèces présentes sont dans leur état standard.

La tension de la pile, appelée **force électromotrice standard de la pile** (E°_{pile}), est la *différence* entre le potentiel standard de la *cathode* et celui de l'*anode*.

Force électromotrice standard de la pile

$$E^\circ_{\text{pile}} = E^\circ(\text{cathode}) - E^\circ(\text{anode}) \quad (8.2)$$

Ou bien, si l'on installe la pile conformément à la notation conventionnelle des représentations schématiques, avec l'anode à gauche et la cathode à droite, on peut écrire :

$$E^\circ_{\text{pile}} = E^\circ(\text{droite}) - E^\circ(\text{gauche})$$

À la figure 8.6, la *mesure* nous donne E°_{pile} égale à +0,340 V. On représente le potentiel de l'électrode de droite — l'électrode standard Cu^{2+}/Cu — par le symbole :

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

L'électrode de gauche est l'électrode standard d'hydrogène, pour laquelle le potentiel est, par définition :

$$E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,000 \text{ V}$$

Pour trouver le potentiel d'électrode standard dans la réduction de Cu^{2+} en $\text{Cu}(\text{s})$, on peut écrire :

$$E^\circ_{\text{pile}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = +0,340 \text{ V}$$

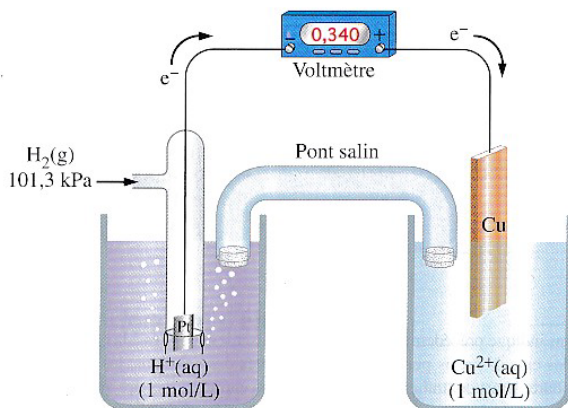
$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0,000 \text{ V} = +0,340 \text{ V}$$

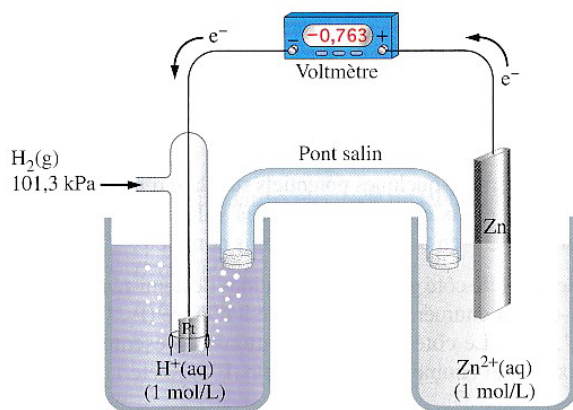
$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,340 \text{ V}$$

La valeur *positive* du potentiel standard d'électrode signifie que les ions Cu^{2+} sont *plus facilement* réduits en $\text{Cu}(\text{s})$ que les ions H^+ ne sont réduits en $\text{H}_2(\text{g})$.

► **Figure 8.6**
Mesure du potentiel standard de l'électrode Cu^{2+}/Cu

L'électrode standard d'hydrogène est l'anode et l'électrode Cu^{2+}/Cu est la cathode. Le contact entre les solutions des deux demi-piles s'établit à travers une paroi poreuse, qui permet la migration des ions, mais empêche l'écoulement des solutions. La direction du déplacement des électrons et la lecture du voltmètre sont illustrées.

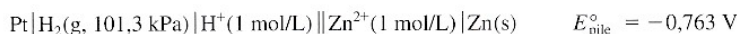




◀ **Figure 8.7**
Mesure du potentiel standard de l'électrode Zn^{2+}/Zn

Comme à la figure 8.6, l'électrode standard d'hydrogène est placée à gauche, et l'électrode métallique, à droite. Cependant, comme l'indiquent la direction du déplacement des électrons et le voltage *néglatif*, l'électrode d'hydrogène est maintenant la *cathode* et l'électrode Zn^{2+}/Zn est l'*anode*. Quand on monte les piles voltaïques comme on le voit ici et comme on l'a vu à la figure 8.6, on peut établir correctement la grandeur et le signe de tous les potentiels standard d'électrode.

Considérons maintenant ce qui arrive dans la pile de la **figure 8.7**, où on remplace la demi-pile Cu^{2+}/Cu par une demi-pile Zn^{2+}/Zn . Le voltmètre du circuit enregistre $-0,763 \text{ V}$, et la représentation schématique de la pile est :



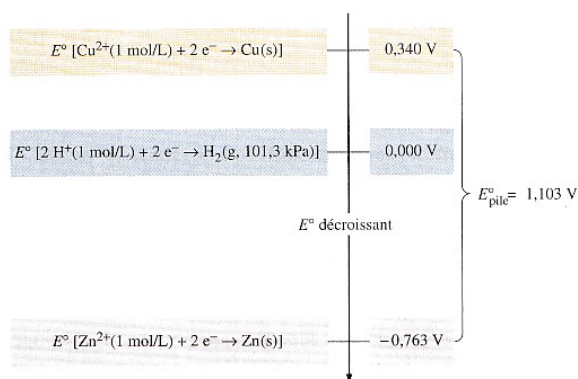
Cette force électromotrice standard de la pile et les potentiels standard d'électrode sont toujours reliés de la façon suivante.

$$\begin{aligned} E_{\text{pile}}^{\circ} &= E^{\circ}(\text{droite}) - E^{\circ}(\text{gauche}) \\ E_{\text{pile}}^{\circ} &= E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = -0,763 \text{ V} \\ E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} - 0,000 \text{ V} &= -0,763 \text{ V} \\ E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} &= -0,763 \text{ V} \end{aligned}$$

La valeur *néglative* du potentiel standard d'électrode signifie que $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ est *moins* facilement réduit en $\text{Zn}(\text{s})$ que $\text{H}^+(\text{aq})$ n'est réduit en $\text{H}_2(\text{g})$.

Quelle est la signification physique de la valeur négative de E_{pile}° dans la figure 8.7? La façon dont les électrodes sont branchées au voltmètre nous en donne l'explication. Pour obtenir une lecture *positive*, il faut brancher l'anode à la borne (–) du voltmètre et la cathode à la borne (+). Si nous faisons l'inverse, c'est-à-dire si nous plaçons l'anode à (+) et la cathode à (–), le voltmètre affiche une valeur *néglative*. Dans la pile que nous venons de décrire, nous avons supposé que l'électrode de zinc était la cathode, *mais, en réalité, il s'agissait de l'anode*.

Les trois potentiels standard d'électrode que nous avons abordés sont représentés schématiquement à la **figure 8.8**. Nous les avons classés en fonction de la valeur *décroissante*



◀ **Figure 8.8**
Représentation des potentiels standard d'électrode

Les potentiels standard des électrodes de cuivre et de zinc sont illustrés par rapport au potentiel de l'électrode standard d'hydrogène. La *différence* de potentiel de $1,103 \text{ V}$ entre les électrodes de cuivre et de zinc — la force électromotrice de la pile voltaïque de la figure 8.3 (page 365) — est indiquée.

Les tableaux des potentiels standard sont parfois présentés dans l'ordre inverse, c'est-à-dire que les meilleurs agents réducteurs — ceux qui sont le plus facilement oxydés — se trouvent en haut du tableau.

de E° . Le potentiel d'électrode de la réduction la plus facile, celle de Cu^{2+} en Cu , est indiqué en haut du schéma. Le potentiel d'électrode de la réduction la plus difficile, celle de Zn^{2+} en Zn , est au bas. Celui de la réduction de H^+ en H_2 , figurant au centre du **tableau 8.1**, indique une réduction plus facile que celle de Zn^{2+} en Zn et plus difficile que celle de Cu^{2+} en Cu .

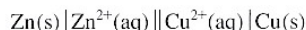
Le tableau 8.1 répertorie quelques potentiels standard d'électrode et les demi-réactions de réduction auxquelles ils correspondent. Les valeurs de E° sont classées en ordre décroissant. L'annexe C.3 en donne une liste plus complète.

Dans le tableau 8.1, le côté gauche des équations de demi-réaction représente les agents oxydants. Ceux-ci sont énumérés du plus facile à réduire (F_2 , O_3 , etc.) au plus difficile à réduire (Li^+ , K^+ , etc.). Le côté droit des équations représente, pour sa part, les agents réducteurs. Ceux-ci sont énumérés du plus faible (F^- , O_2 , etc.) au plus fort (Li , K , etc.).

TABLEAU 8.1 Quelques potentiels standard d'électrode à 25 °C

Demi-réactions de réduction	E° (V)
Solution acide	
$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	+2,866
$\text{O}_3(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2,075
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2,01
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,763
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,51
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,455
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	+1,358
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,33
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,23
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,229
$2 \text{IO}_3^-(\text{aq}) + 12 \text{H}^+(\text{aq}) + 10 \text{e}^- \longrightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,20
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	+1,065
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,956
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0,800
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,771
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0,695
$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	+0,535
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,340
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$	+0,17
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0,154
$\text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+0,14
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,000
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,125
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0,137
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0,277
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,440
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,763
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1,676
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2,356
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2,713
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2,84
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2,924
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3,040
Solution basique	
$\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	+1,246
$\text{OCl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0,890
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0,401
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0,828

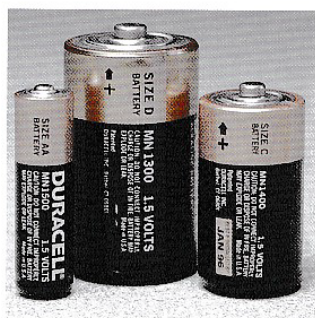
Le tableau 8.1, comme nous le constaterons, est très utile. Nous l'appliquerons d'abord à la tâche plutôt simple consistant à déterminer une force électromotrice standard, E°_{pile} , à partir des potentiels standard d'électrode, E° . Voyons comment calculer E°_{pile} pour la pile voltaïque de la figure 8.3.



Il suffit de substituer les potentiels standard d'électrode du tableau 8.1 dans les expressions suivantes.

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{pile}} &= E^\circ(\text{droite}) - E^\circ(\text{gauche}) \\ &= E^\circ(\text{cathode}) - E^\circ(\text{anode}) \\ &= E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \\ &= 0,340 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) = 1,103 \text{ V} \end{aligned}$$

Dans ce type de calcul, il y aura toujours trois quantités en jeu : E°_{pile} , $E^\circ(\text{cathode})$ et $E^\circ(\text{anode})$. Si nous possédons deux de ces valeurs, nous pouvons calculer la troisième. À l'exemple 8.2, nous utilisons ce concept pour déterminer la valeur d'un potentiel standard d'électrode.



▲ **Figure 8.9**
 E°_{pile} est une propriété intensive

Les piles sèches, qui fournissent une tension très stable, qu'il s'agisse de grosses piles de format D ou de petites piles de format AA, illustrent bien le fait que E°_{pile} est une propriété intensive. La tension n'est pas fonction des quantités de substances impliquées dans la réaction de la pile. Chaque pile fournit ici une tension de 1,5 volt.

Deux autres points importants sont à retenir au sujet des potentiels d'électrode et des forces électromotrices.

- Les potentiels d'électrode et les forces électromotrices sont des propriétés *intensives*. Leur grandeur est fixée une fois que les espèces particulières et leurs concentrations sont spécifiées. Les grandeurs ne dépendent pas des quantités totales des espèces présentes ; par exemple, elles ne sont pas fonction des dimensions d'une demi-pile ou d'une pile voltaïque. La **figure 8.9** illustre ce fait au moyen d'un exemple familier.
- On peut attribuer des forces électromotrices à des réactions d'oxydoréduction même en l'absence de piles voltaïques. Plus particulièrement, on peut calculer E°_{pile} à partir de l'équation de la réaction comme si celle-ci avait lieu dans une pile et ce, sans avoir à écrire le schéma représentatif. Cette idée est illustrée par l'exemple 8.3.

8.3 Les potentiels d'électrode, la transformation spontanée et l'équilibre

Quand une réaction a lieu dans une pile voltaïque, elle accomplit un travail, que l'on peut assimiler à celui qui produit des charges en mouvement. Le travail total obtenu, ω_{elec} , est le produit (1) de la force électromotrice, E_{pile} , (2) du nombre de moles d'électrons, n , transférés entre les électrodes et (3) de la charge électrique par mole d'électrons — une quantité appelée **constante de Faraday (F)** et égale à 96 485 coulombs par mole d'électrons.

Constante de Faraday (F)

Charge électrique, en coulombs, par mole d'électrons: $F = 96\,485\text{ C/mole d'électrons}$.

Travail

$$\omega_{\text{elec}} = n \times F \times E_{\text{pile}} \quad (8.3)$$

Les unités du produit $n \times F \times E_{\text{pile}}$ sont égales au produit volt $\times$ coulomb. Selon la définition du volt, $1\text{ V} = 1\text{ J/C}$ (page 366), on voit que l'unité de travail électrique est le joule: $1\text{ J} = 1\text{ V} \cdot \text{C}$.

Le travail électrique est relié à la variation d'énergie libre de la façon suivante: la quantité maximale de travail utile qu'un système peut accomplir est $-\Delta G$, et cette quantité maximale de travail peut être effectuée sous forme de travail électrique. En conséquence, le travail électrique produit par une pile voltaïque correspond à:

$$-\Delta G = \omega_{\text{elec}} = n \times F \times E_{\text{pile}}$$

Donc, pour une réaction d'oxydoréduction, on peut écrire:

Variation d'énergie libre dans des conditions non standard

$$\Delta G = -n \times F \times E_{\text{pile}} \quad (8.4)$$

Il faut remarquer que, dans cette équation, nous n'avons pas écrit l'exposant « $^\circ$ ». Le terme E_{pile} signifie que les conditions observées aux électrodes *ne* sont *pas* des conditions standard: les concentrations de solutés peuvent être *différentes* de 1 mol/L et les pressions de gaz peuvent être *différentes* de 101,3 kPa. Le terme ΔG implique également des conditions *non standard*. L'équation est tout à fait générale, cependant, et on peut l'appliquer à une pile dans laquelle toutes les substances sont à l'état standard. Dans ce cas, on devra utiliser l'exposant « $^\circ$ » et écrire l'équation suivante.

Variation d'énergie libre dans des conditions standard

$$\Delta G^\circ = -n \times F \times E_{\text{pile}}^\circ \quad (8.5)$$

Les critères d'une transformation spontanée dans les réactions d'oxydoréduction

Pour qu'une réaction se produise spontanément, ΔG doit être *négative*, auquel cas E_{pile} doit être *positive*, ce qui introduit quelques nouvelles notions importantes concernant les transformations spontanées.

- E_{pile} est *positive*, la réaction qui se produit dans le sens direct (de gauche à droite) est *spontanée*.
- Si E_{pile} est *négative*, la réaction qui se produit dans le sens direct est *non spontanée*.
- Si E_{pile} est *nulle*, le système est à l'équilibre.
- Quand une réaction est *inversee*, E_{pile} et ΔG changent de signe.

Quand on trouve une valeur de E_{pile} en combinant les potentiels standard d'électrode du tableau 8.1, on obtient la force électromotrice *standard*, E_{pile}° . Les prédictions qu'on peut faire à partir de cette valeur se rapportent donc aux réactions dont les réactifs et les produits sont dans leur état standard. Habituellement, toutefois, des prédictions *qualitatives* basées sur des conditions standard s'appliquent tout aussi bien à une gamme étendue de conditions non standard. Mettons en pratique ces nouveaux critères concernant les transformations spontanées.

Il faut remarquer que la réaction spontanée prédite dans l'exemple 8.4 est la même que celle qui est illustrée à la figure 7.3 (page 340), où l'on a vu qu'il suffisait de plonger un fil de cuivre dans une solution aqueuse de nitrate d'argent pour produire une réaction. Il est important de comprendre que, même si l'on fait appel à la terminologie des piles pour faire des prédictions sur la direction des transformations spontanées dans des réactions d'oxydoréduction, ces prédictions s'appliquent *même si les réactions ne sont pas effectuées dans des cellules voltaïques*.

Retour sur la série d'activité des métaux

Nous sommes maintenant en mesure de donner une explication théorique de la série d'activité des métaux présentée dans la section 7.4 (page 347). Selon la relation entre E_{pile} et le sens d'une transformation spontanée, un métal A dans une solution contenant des ions d'un métal B déplace ces ions si le métal B se situe au-dessus de lui dans une liste des potentiels d'électrode classés par ordre de valeur *décroissante*, comme dans le tableau 8.1. Et si l'on considère que l'hydrogène fait partie du tableau au même titre que les autres éléments, un métal situé *au-dessous* de l'électrode standard d'hydrogène (par exemple, Fe, Zn et Al) réagit avec un acide minéral (une solution dans laquelle H^+ est le seul agent oxydant) pour produire $\text{H}_2(\text{g})$. Un métal situé *au-dessus* de l'électrode standard d'hydrogène (par exemple, Cu et Ag) ne pourra pas réduire les ions $\text{H}^+(\text{aq})$ en $\text{H}_2(\text{g})$. Cette analyse nous amène aux conclusions déjà énoncées sur la série d'activité des métaux (voir la figure 7.5, page 347).

Les constantes d'équilibre des réactions d'oxydoréduction

Au chapitre 6, nous avons établi une relation importante entre ΔG° et la constante d'équilibre (K_{eq}) d'une réaction. Il en existe une semblable entre K_{eq} et E_{pile}° .

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} = -n \times F \times E_{\text{pile}}^\circ$$

Cette relation nous permet d'écrire l'équation suivante.

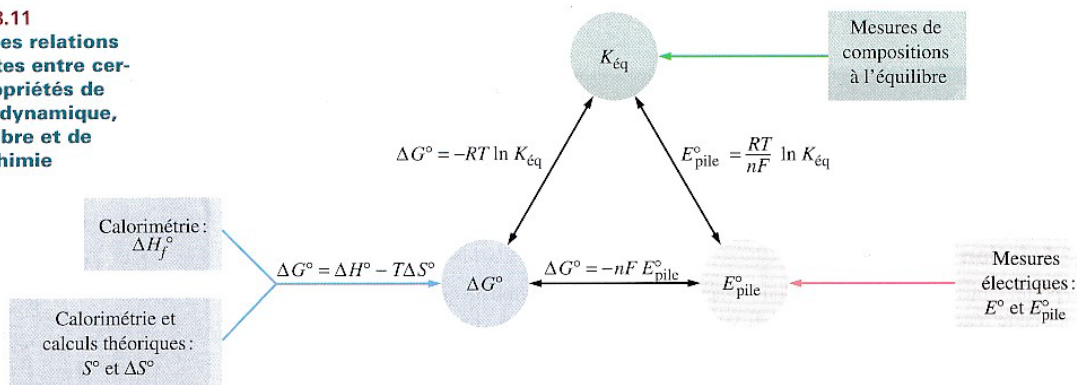
Relation entre E_{pile}° et K_{eq}

$$E_{\text{pile}}^\circ = \frac{RT \ln K_{\text{eq}}}{nF} \quad (8.6)$$

Thermodynamique, équilibre et électrochimie : un résumé

Faisons le point sur quelques relations importantes à l'aide de la **figure 8.11**. Au centre de la figure, nous avons placé les trois propriétés, ΔG° , K_{eq} et E°_{pile} , que nous avons reliées par des doubles flèches pour montrer que les relations quantitatives peuvent s'appliquer dans les deux sens. Autour de la figure, nous avons indiqué les principales méthodes expérimentales utilisées pour obtenir les valeurs de ces trois propriétés.

► **Figure 8.11**
Résumé des relations importantes entre certaines propriétés de la thermodynamique, de l'équilibre et de l'électrochimie



Les mesures calorimétriques peuvent être très précises et elles sont essentielles pour établir les valeurs de ΔG° . Les mesures électriques comptent parmi les plus précises qu'on puisse effectuer dans un laboratoire de chimie et elles sont une source précieuse de valeurs de ΔG° et de K_{eq} , de même que de E°_{pile} . Par contre, les mesures de compositions à l'équilibre servent à établir quelques valeurs de K_{eq} , mais elles sont moins souvent utilisées dans le cas de ΔG° et de E°_{pile} .

Le **tableau 8.2** apporte des renseignements supplémentaires permettant de comparer ΔG° , K_{eq} et E°_{pile} .

TABEAU 8.2 Comparaison entre ΔG° , K_{eq} et E°_{pile}

	ΔG°	K_{eq}	E°_{pile}
Équilibre entre les réactifs et les produits dans des conditions standard	0	1	0
Réaction spontanée dans des conditions standard	<0	>1	>0
Réaction inverse dans des conditions standard	>0	<1	<0
Limites approximatives des valeurs trouvées	± quelques centaines de kilojoules	$10^{\pm 100}$	± quelques volts

Les forces électromotrices *standard*, E_{pile}° , sont utiles dans bien des cas, mais la plupart des mesures prises à l'aide de piles — et de nombreux calculs — font intervenir des conditions *non standard*. Examinons d'abord *qualitativement* la relation entre E_{pile}° et E_{pile} . Pour cela, reportons-nous de nouveau à la pile voltaïque de la figure 8.3 (page 365).

Selon le principe de Le Chatelier, on peut favoriser la réaction *directe* par une augmentation de $[\text{Cu}^{2+}]$ ou par une diminution de $[\text{Zn}^{2+}]$. (Ces conditions sont représentées en rouge ci-dessous.) Quand il y a réaction directe, $-\Delta G$ et E_{pile} *augmentent*. On obtient la réaction *inverse* si l'on diminue $[\text{Cu}^{2+}]$ ou si l'on augmente $[\text{Zn}^{2+}]$ (conditions représentées en bleu ci-dessous). Quand il y a une réaction inverse, $-\Delta G$ et E_{pile} *diminuent*. On représente de la façon suivante les réactions et les potentiels des piles dans des conditions standard et dans deux conditions non standard.

augmentation de $[\text{Cu}^{2+}] \longrightarrow$
 $\longrightarrow$ diminution de $[\text{Zn}^{2+}]$



diminution de $[\text{Cu}^{2+}] \longleftarrow$
 $\longleftarrow$ augmentation de $[\text{Zn}^{2+}]$

Passons maintenant à l'aspect *quantitatif* en combinant plusieurs expressions familières. Commençons par l'équation qui relie ΔG , ΔG° et le quotient réactionnel Q .

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

Dans cette équation, nous pouvons substituer les expressions

$$\Delta G = -nFE_{\text{pile}} \quad \text{et} \quad \Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{pile}}^{\circ}$$

ce qui donne l'équation

$$-nFE_{\text{pile}} = -nFE_{\text{pile}}^{\circ} + RT \ln Q$$

Puis, en changeant les signes

$$nFE_{\text{pile}} = nFE_{\text{pile}}^{\circ} - RT \ln Q$$

et en réarrangeant l'équation, nous trouvons E_{pile} .

$$\frac{nFE_{\text{pile}}}{nF} = \frac{nFE_{\text{pile}}^{\circ}}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{pile}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Si nous supposons une température de 25 °C, nous pouvons remplacer le terme RT/F par 0,025 693 V, comme nous l'avons fait dans la relation entre E_{pile}° et $\ln K_{\text{eq}}$.

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{pile}}^{\circ} - \frac{0,025 \, 693 \text{ V}}{n} \ln Q$$

Habituellement, cette équation s'écrit en fonction des logarithmes à base 10. Pour ce faire à partir des logarithmes naturels, il faut multiplier 0,025 693 V par $\ln 10$, c'est-à-dire $0,025 \, 693 \text{ V} \times 2,3026 = 0,059 \, 161 \text{ V}$, ordinairement arrondi à 0,0592 V. En conséquence, nous utilisons l'équation dans la forme ci-après.



Walther Nernst (1864-1941) est bien connu pour ses nombreuses réalisations importantes en chimie. Il a formulé l'équation de Nernst, en 1889, alors qu'il n'avait que 25 ans. La même année, il proposa le concept de produit de solubilité. En 1906, il avança une hypothèse qu'on appelle aujourd'hui la troisième loi de la thermodynamique.

Équation de Nernst

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{pile}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q \quad (8.8)$$

Équation de Nernst

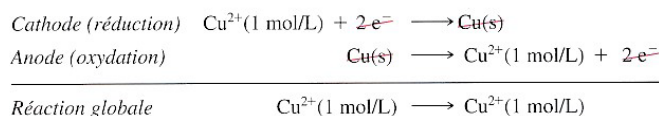
Équation reliant la force électromotrice d'une pile à des conditions non standard, E_{pile} à sa force électromotrice standard, E_{pile}° et aux concentrations des réactifs et des produits exprimées par le quotient réactionnel, Q . À 25 °C, $E_{\text{pile}} = E_{\text{pile}}^{\circ} - (0,0592 \text{ V}/n) \log Q$ où n est le nombre de moles d'électrons transférés dans la réaction de la pile.

L'équation de Nernst, que nous venons d'écrire, associe la force électromotrice d'une pile dans des conditions *non standard*, E_{pile} , à sa force électromotrice standard, E_{pile}° , et aux concentrations des réactifs et des produits exprimées par le quotient réactionnel, Q . Dans l'équation, n est le nombre de moles d'électrons qui sont transférés dans la réaction de la pile.

L'équation de Nernst est particulièrement utile pour déterminer la concentration des espèces dans une pile voltaïque au moyen d'une mesure de E_{pile} . Par ailleurs, l'équation permet de comprendre pourquoi une force électromotrice ne demeure pas constante quand une pile voltaïque débite un courant électrique. À mesure que la réaction de la pile s'effectue, la concentration des produits augmente, et celle des réactifs diminue. La valeur de Q augmente continuellement, et la force électromotrice chute proportionnellement. La force électromotrice diminue jusqu'à zéro quand la réaction atteint l'équilibre ($Q = K_{\text{cu}}$).

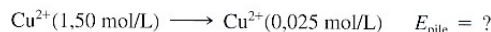
Les piles de concentration

La pile voltaïque représentée dans la **figure 8.13** diffère de celles que nous avons étudiées jusqu'ici, parce que ses deux électrodes sont *identiques*. Les solutions dans les demi-piles sont toutefois de concentrations différentes, ce qui crée une différence de potentiel entre les électrodes. Déterminons la source de ce potentiel et la nature de la réaction de la pile. D'abord, pour des conditions standard,



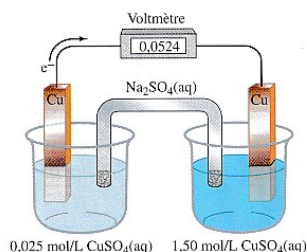
$$\begin{aligned} E_{\text{pile}}^{\circ} &= E^{\circ}(\text{cathode}) - E^{\circ}(\text{anode}) \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} \\ &= 0,340 \text{ V} - 0,340 \text{ V} = 0,000 \text{ V} \end{aligned}$$

La force électromotrice *standard* est *nulle*, ce à quoi nous nous attendons. Une réaction d'électrode est simplement l'inverse de l'autre, et il ne se passe rien. À l'aide de l'équation de Nernst, nous pouvons calculer la force électromotrice dans des conditions *non standard*.



$$E_{\text{pile}} = E_{\text{pile}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

Dans ce cas, $E_{\text{pile}}^{\circ} = 0$, $n = 2$ et $Q = 0,025/1,50$.



▲ Figure 8.13
Pile de concentration

Les électrodes sont identiques, mais les concentrations des solutions diffèrent. La force motrice de la réaction de la pile provient de la tendance des solutions à rendre égales leurs concentrations : $\text{Cu}^{2+}(1,50 \text{ mol/L}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(0,025 \text{ mol/L})$

Force électromotrice d'une pile dans des conditions non standard

$$E_{\text{pile}} = - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q \quad (8.9)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{pile}} &= - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{0,025}{1,50} = -0,0296 \text{ V} \times \log 0,017 \\ &= -0,0296 \text{ V} \times (-1,77) = 0,0524 \text{ V} \end{aligned}$$

Pile de concentration

Pile voltaïque dont la force électromotrice est entièrement déterminée par la différence entre les concentrations des solutés qui sont en équilibre avec des électrodes identiques.

On appelle **pile de concentration** une pile dont la force électromotrice n'est déterminée que par la différence entre les concentrations des solutés qui sont en équilibre avec des électrodes identiques. La réaction de la pile n'est pas une réaction chimique. Elle représente plutôt la migration d'un soluté d'une solution plus concentrée vers une solution moins concentrée. La solution plus concentrée s'en trouve diluée, et la plus diluée devient plus concentrée : le résultat serait le même si l'on mettait en contact deux solutions de différentes concentrations. Le désordre et l'entropie augmentent, et le processus est spontané. C'est le fait qu'elle produit de l'électricité en utilisant la tendance naturelle des solutions à se mélanger qui démarque la pile de concentration des autres piles.