

Partie III: Cours No 11.1
Oxydoréduction et Electrochimie

V.Michaud

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne



Table des matières

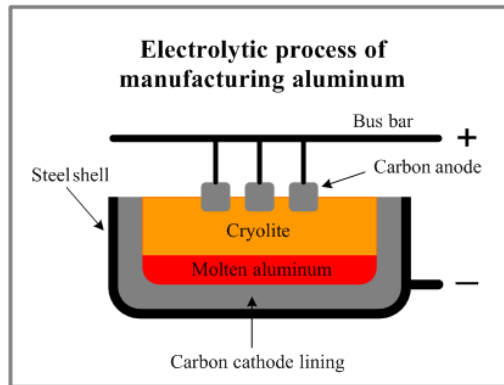
- Comprendre l'influence de l'environnement sur les matériaux, au travers de plusieurs types de réactions, ici oxydo-réduction, après avoir vu acide/base.
- Force électro-motrice et enthalpie libre de réaction redox
- Exemples de réactions:
 - Extraction des métaux (réduction des oxides)
 - Piles, accumulateurs: Cellule galvanique (pile Daniel)
 - Corrosion, anodisation

Référence: Hill2: chap. 7.1-7.4; chap. 8.1-8.4

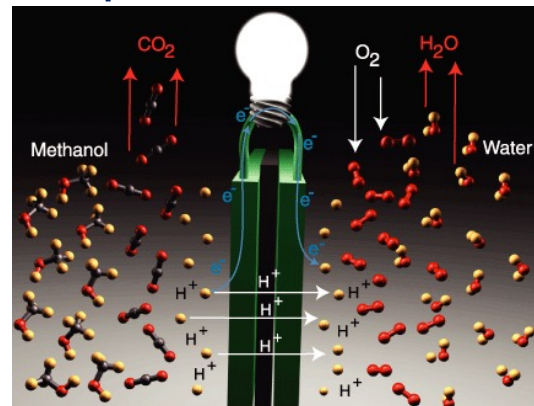
Introduction: électrochimie

réactions spontanées => génération d'électricité

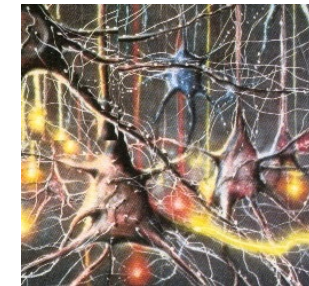
utilisation d'électricité => provocation de réactions non-spontanées



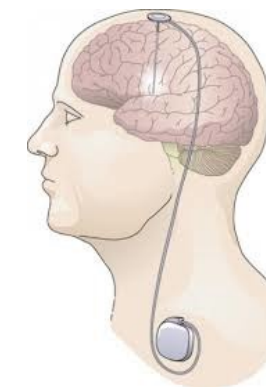
pile à combustible



Système nerveux



accumulateur



Stimulation cérébrale
(traitement Parkinson)

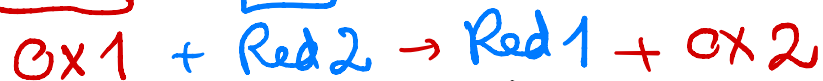
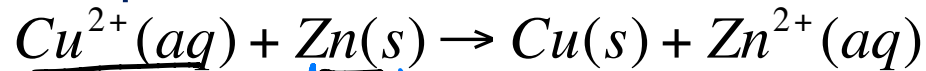
Réaction d'oxydo-réduction

Oxydation - Réduction: réactions d'oxydo-réduction « REDOX »

Oxydation : perte d'électrons par un atome, molécule ou ion

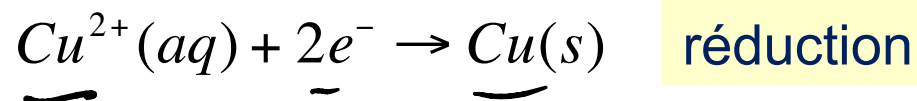
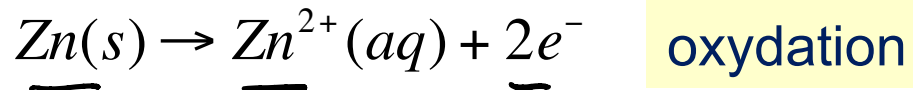
Réduction : gain d'électrons par un atome, molécule ou ion

Exemple:

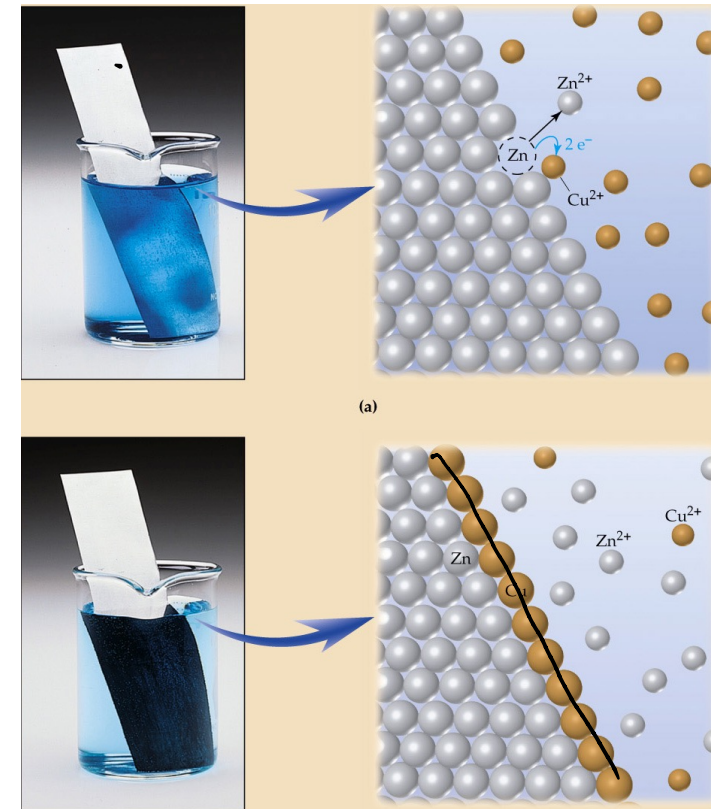


$\Delta G_r^0 < 0$ Réaction spontanée dans le sens direct (gauche à droite)

Séparation en 2 demi-réactions:



Nombre total d'électrons doit être conservé, donc oxydation et réduction ont lieu simultanément!



Définition oxydant réducteur

Forme générale d'une réaction de ce type

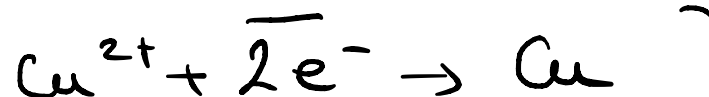


Oxydant (Ox):

Espèce susceptible de capter des électrons (accepteur d'électrons):



Exemple: L'ion cuivre (II) Cu^{2+} peut capter 2 électrons pour donner un atome de cuivre Cu :

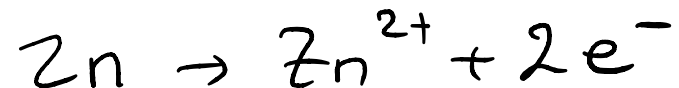


Réducteur (Red):

Espèce capable de libérer des électrons (donneur d'électrons)



Exemple: Le métal Zn se transforme en ion Zn^{2+} en libérant 2 électrons :

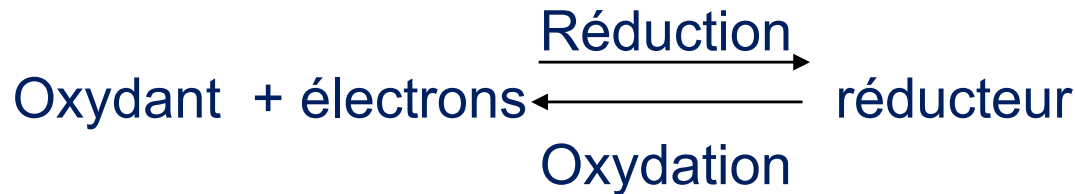


Demi-équation électronique

Oxydant/Réducteur (Ox/Red): L'oxydant et le réducteur associés (oxydant/réducteur) forment le **couple redox**, toujours noté dans le sens d'une réduction. Dans l'écriture d'un couple redox, l'oxydant est placé à gauche et séparé du réducteur par une barre oblique (Zn²⁺/Zn) (Jon/Metal)

La réaction redox globale peut être décomposée en deux réactions hypothétiques, appelées **demi-réactions**: $\text{Ox} + n e^- \rightarrow \text{Red}$

(par convention dans le sens d'une réduction)



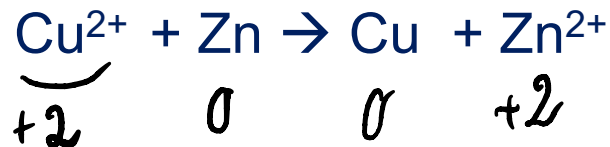
exemple:



Cu²⁺ est l'oxydant, la réaction est une réduction



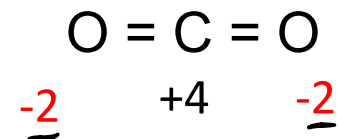
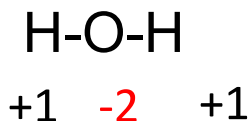
Zn est le réducteur, la réaction est une oxydation



Degré d'oxydation

Le **degré d'oxydation** (d.o) ou nombre d'oxydation d'un atome dans une combinaison chimique est une charge arbitraire assignée à l'atome, selon certaines règles:

- Composés ioniques binaires: d.o est la charge de l'atome $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{Cl}}$
- Composés covalents: par convention, si les atomes sont identiques, on attribue la moitié des électrons de la liaison à chacun des atomes; si les atomes sont différents, tous les électrons sont attribués à celui qui a la plus grande électronégativité.
- Règles générales: électronégativité décroissante $\text{F} > \text{O} > \text{N} > \text{Cl}$, $\text{C} > \text{H}$,
- Métaux moins électronégatifs que les non-métaux.



Electronégativité

1																	18						
Hydrogen 1 H 1.01 2.1																	Helium 2 He 4.00 ---						
Lithium 3 Li 6.94 1.0	Beryllium 4 Be 9.01 1.5																	Boron 5 B 10.81 2.0	Carbon 6 C 12.01 2.5	Nitrogen 7 N 14.01 3.0	Oxygen 8 O 16.00 3.5	Fluorine 9 F 19.00 4.0	Neon 10 Ne 20.18 ---
Sodium 11 Na 22.99 0.9	Magnesium 12 Mg 24.31 1.2																	Aluminum 13 Al 26.98 1.5	Silicon 14 Si 28.09 1.8	Phosphorus 15 P 30.97 2.1	Sulfur 16 S 32.07 2.5	Chlorine 17 Cl 35.45 3.0	Argon 18 Ar 39.95 ---
Potassium 19 K 39.10 0.8	Calcium 20 Ca 40.08 1.0	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Gallium 31 Ga 69.72 1.6	Germanium 32 Ge 72.61 1.8	Arsenic 33 As 74.92 2.0	Selenium 34 Se 78.96 2.4	Bromine 35 Br 79.90 2.8	Krypton 36 Kr 83.80 3.0						
Rubidium 37 Rb 85.47 0.8	Strontium 38 Sr 87.62 1.0	Yttrium 39 Y 88.91 1.2	Zirconium 40 Zr 91.22 1.4	Niobium 41 Nb 92.91 1.6	Molybdenum 42 Mo 95.94 1.8	Technetium 43 Tc (98) 101.07 2.2	Ruthenium 44 Ru 101.07 2.2	Rhodium 45 Rh 102.91 2.2	Palladium 46 Pd 106.42 2.2	Silver 47 Ag 107.87 1.9	Cadmium 48 Cd 112.41 1.7	Indium 49 In 114.82 1.7	Tin 50 Sn 118.71 1.8	Antimony 51 Sb 121.76 1.9	Tellurium 52 Te 127.60 2.1	Iodine 53 I 126.90 2.5	Xenon 54 Xe 131.29 2.6						
Cesium 55 Cs 132.91 0.7	Barium 56 Ba 137.33 0.9	57-70 *	Lutetium 71 Lu 174.97 1.1	Hafnium 72 Hf 178.49 1.3	Tantalum 73 Ta 180.95 1.5	Tungsten 74 W 183.84 1.7	Rhenium 75 Re 186.21 1.9	Osmium 76 Os 190.23 2.2	Iridium 77 Ir 192.22 2.2	Platinum 78 Pt 195.08 2.2	Gold 79 Au 196.97 2.4	Mercury 80 Hg 200.59 1.9	Thallium 81 Tl 204.38 1.8	Lead 82 Pb 207.20 1.8	Bismuth 83 Bi 208.98 1.9	Polonium 84 Po (209) 2.0	Astatine 85 At (210) 2.2	Radon 86 Rn (222) 2.4					
Francium 87 Fr (223) 0.7	Radium 88 Ra (226) 0.9	89-102 **	Lawrencium 103 Lr (262) ---	Rutherfordium 104 Rf (261) ---	Dubnium 105 Db (262) ---	Seaborgium 106 Sg (263) ---	Bohrium 107 Bh (262) ---	Hassium 108 Hs (265) ---	Mtnerium 109 Mt (266) ---	Darmstadtium 110 Ds (271) ---	Roentgenium 111 Rg (272) ---	Ununbium 112 Uub (285) ---	Ununtrium 113 Uut (284) ---	Ununquadium 114 Uuq (289) ---	Ununpentium 115 Uup (288) ---	Ununhexium 116 Uuh (292) ---							

Element name → Mercury

Atomic # ← 80

Symbol → Hg

Avg. Mass ← 200.59

Electronegativity → 1.9

*lanthanides

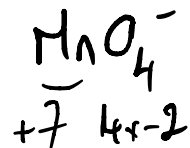
Lanthanum 57 La 138.91 1.1	Cerium 58 Ce 140.12 1.1	Praseodymium 59 Pr 140.91 1.1	Neodymium 60 Nd 144.24 1.1	Promethium 61 Pm (145) 1.1	Samarium 62 Sm 150.36 1.2	Europium 63 Eu 151.97 1.1	Gadolinium 64 Gd 157.25 1.2	Terbium 65 Tb 158.93 1.1	Dysprosium 66 Dy 162.50 1.2	Holmium 67 Ho 164.93 1.2	Erbium 68 Er 167.26 1.2	Thulium 69 Tm 168.93 1.3	Ytterbium 70 Yb 173.04 1.1
---	--	--	---	---	--	--	--	---	--	---	--	---	---

**actinides

Actinium 89 Ac (227) 1.1	Thorium 90 Th 232.04 1.3	Protactinium 91 Pa 231.04 1.5	Uranium 92 U 238.03 1.4	Neptunium 93 Np (237) 1.4	Plutonium 94 Pu (244) 1.3	Americium 95 Am (243) 1.3	Curium 96 Cm (247) 1.3	Berkelium 97 Bk (247) 1.3	Californium 98 Cf (251) 1.3	Einsteinium 99 Es (252) 1.3	Fermium 100 Fm (257) 1.3	Mendelevium 101 Md (258) 1.3	Nobelium 102 No (259) 1.3
---	---	--	--	--	--	--	---	--	--	--	---	---	--

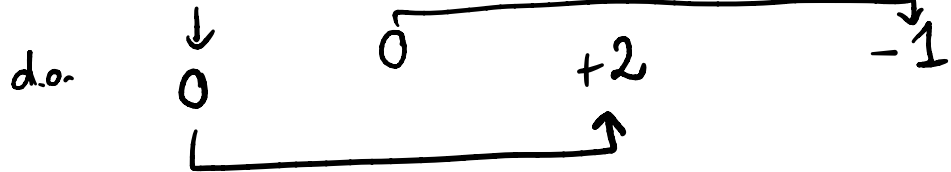
Règles à connaître

- L'atome tout seul, non combiné a un d.o. de 0. *Cu Zn Mn Mg Al tout seul*
- L'atome **le plus électronégatif** est considéré comme recevant les électrons. $\overset{+1}{\text{H}} - \overset{-2}{\text{O}} - \overset{+1}{\text{H}}$
- Le **fluor** a toujours un d.o. égal à -1.
- Les **métaux alcalins** (Li, Na, etc.) ont toujours un d.o. égal à +1. *do 1 molécule NaCl*
- Les **métaux alcalino-terreux** (Be, Mg, etc.) ont toujours un d.o. égal à +2.
- L'**hydrogène** possède dans la quasi-généralité des cas un d.o. égal à +1, à l'exception des hydrures de métaux où il a un d.o. de -1, LiH
- L'**oxygène** a le plus souvent un d.o. égal à -2, à l'exception des peroxydes. *H₂O₂ : eau oxygénée* $\overset{+1}{\text{H}} - \overset{-1}{\text{O}} - \overset{-1}{\text{O}} - \overset{+1}{\text{H}}$
- Dans une espèce chimique neutre (molécule ou radical), la **somme des d.o. des atomes est nulle**. En revanche si le composé est chargé, cette **somme est égale à la charge de l'ion**.

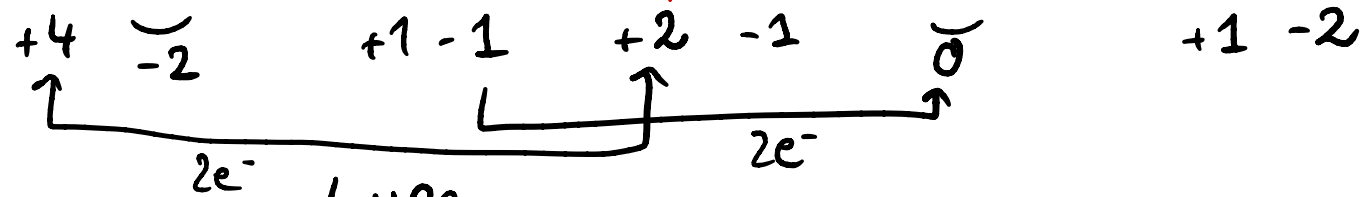


$$\text{somme } +7 - 2 \times 4 = \underline{-1}$$

Exemples



Fe oxydé en Fe^{2+}
Cl réduit en Cl^-



4 HCl

2 HCl vers $\text{MnCl}_2 \rightarrow$ resté -1

2 HCl vers $\text{Cl}_2 \rightarrow$ Cl passe de -1 à 0.

Mn passe de +4 à +2 Mn^{IV} réduit en Mn^{II}

Cl⁻ a été oxydé en Cl_2

Exemples

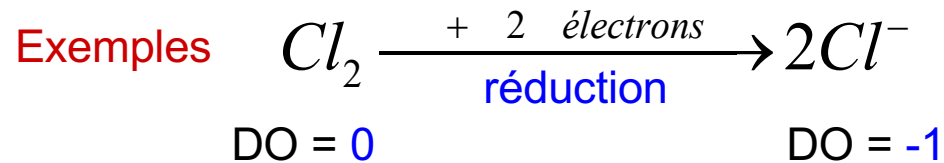
Une **augmentation** de degré d'oxydation indique une **oxydation**
 Une **diminution** de degré d'oxydation indique une **réduction**

Ion monoatomique :

degré d'oxydation = charge

Élément sous **forme élémentaire** :

degré d'oxydation = 0



DO du soufre dans SO_2 ?

$$DO(S) + 2DO(O) = 0$$

$$DO(O) = -2$$

$$\text{Donc } DO(S) = - 2 \times (-2) = +4$$

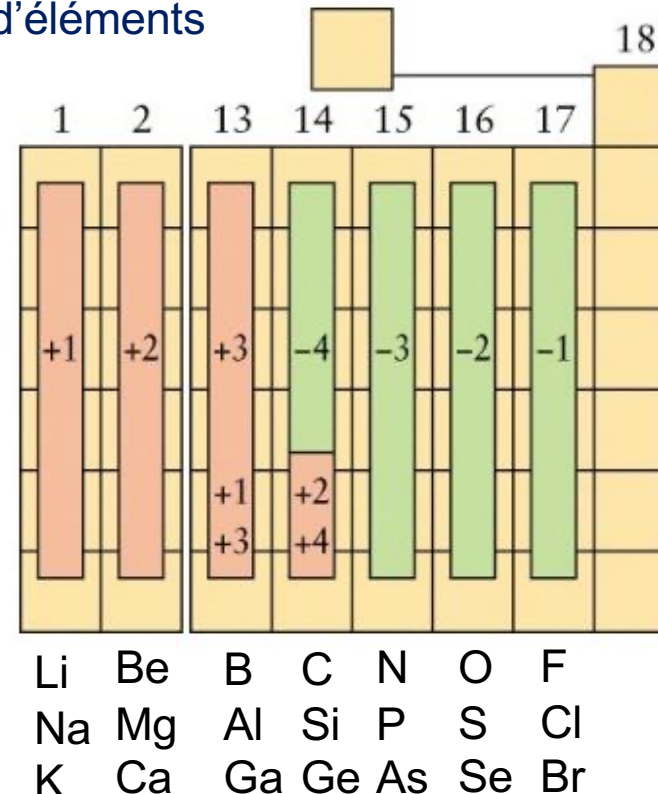
DO du soufre dans SO_4^{2-} ?

$$DO(S) + 4DO(O) = -2$$

$$DO(O) = -2$$

$$\text{Donc } DO(S) = - 2 - 4 \times (-2) = +6$$

Degrés d'oxydation les plus courants pour les groupes principaux d'éléments



Equilibrage des équations redox



la forme générale d'une redox

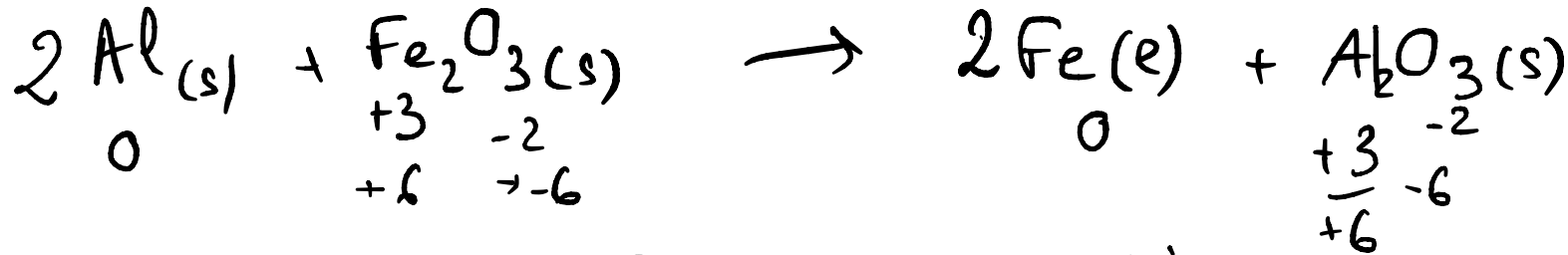


peut toujours écrire comme une
combinaison linéaire de deux semi-réactions



1. Repérer les éléments dont le **degré d'oxydation (D.O.) change** au cours de la réaction.
2. Le nombre d'électrons **cédés** par le réducteur doit être égal au nombre d'électrons **acquis** par l'oxydant; ceci permet de trouver **quatre coefficients**.
3. S'il figure dans l'équation d'autres substances dont le **D.O. n'est pas affecté**, il faut trouver le coefficient de ces substances par un **bilan des masses**.
4. Si des réactifs et/ou des produits sont des **ions**, il faudra vérifier le calcul par un **bilan des charges**.

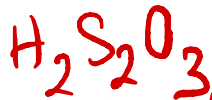
Equilibrage des équations redox



Al passe de 0 à +3 → DO ↑ oxydation
 Fe passe de +3 à 0 → DO ↓ réduction

32 + 15 + 7 = 54 0
 40 + 14 0

Couple



acide thiosulfurique

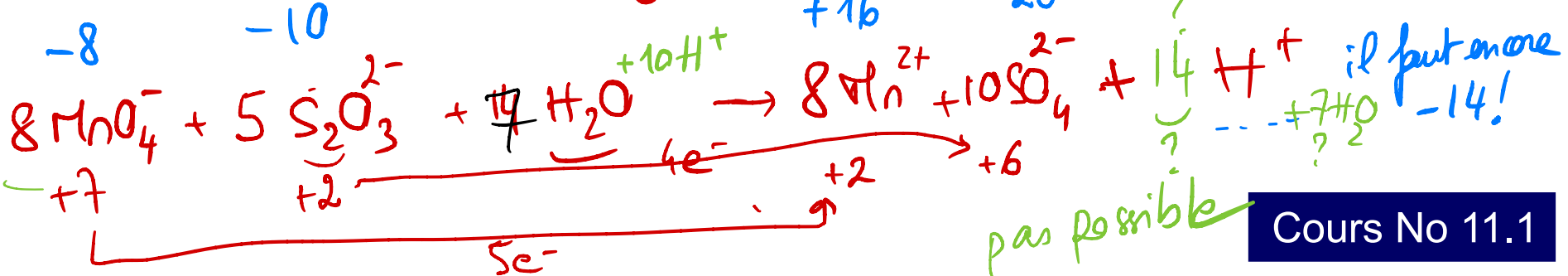
est-ce possible?

les charges ne sont pas équilibrées!

et la stœchiométrie en O non plus!

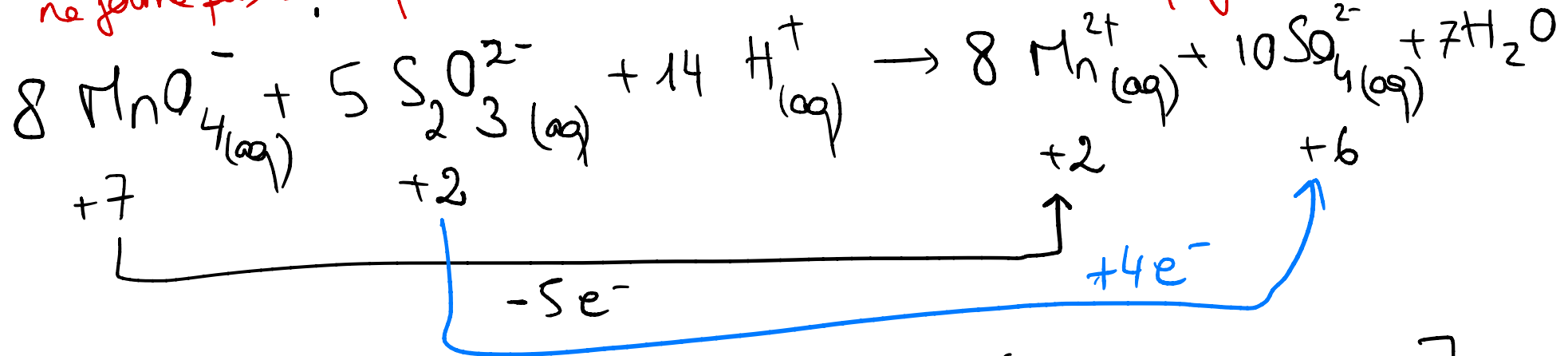
20 électrons

charges:



Equilibrage des équations redox

Revisite de la page précédente - L'équation initiale était correcte. Mais ce n'est pas 1 réaction acide base car le couple $S_2O_3^{2-}/SO_4^{2-}$ ne forme pas un couple acide base. Ça serait $H_2S_2O_3/S_2O_3^{2-}$ qui forme 1 couple acide base.



20 e⁻ à échanger : OK $8 \text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \rightarrow 40 \text{e}^-$ échangés
 $5 \text{S}_2 \rightarrow 10 \text{S} : 4 \text{e}^- \times 2 \text{ car } \text{S}_2 \rightarrow \text{S} = 40 \text{e}^-$ échangés] OK

charges totales: $8(-) + 10(-) + 14(+)$ = 4(-) côté gauche] OK
 $16(+)$ + $(20(-))$ = 4(-) côté droit] OK

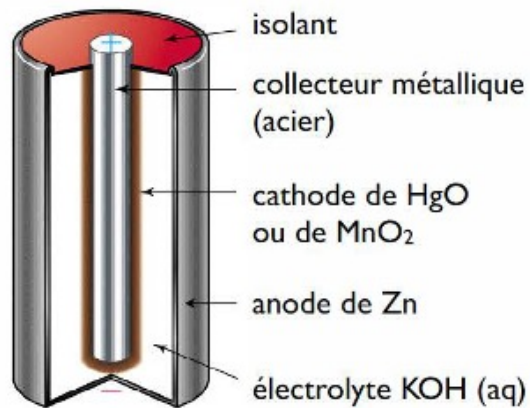
Acide/base?
non

Stoechiométrie OK aussi $(32 + 15) \text{O} = 47 \text{O}$ à gauche] OK
 $(40 + 7) \text{O} = 47 \text{O}$ à gauche] OK

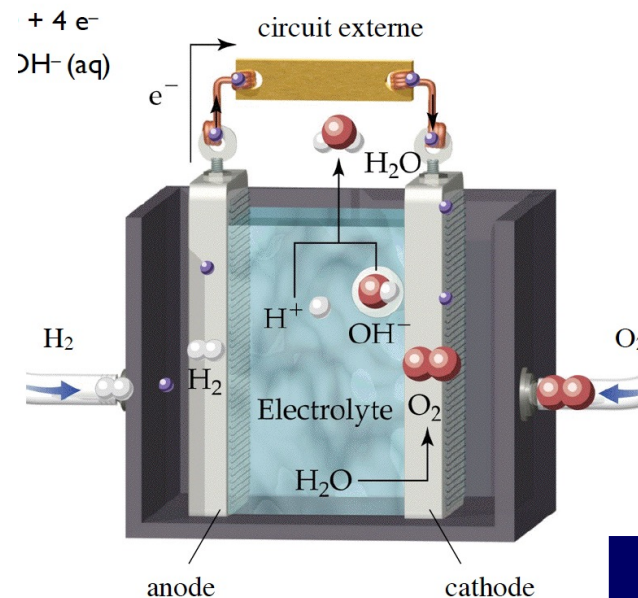
Electrochimie

Comme on a des **transferts d'électrons** dans ces réactions, et que les électrons sont responsables de la conduction électrique, on peut donc **produire de l'électricité** à partir de ces réactions chimiques, ou **utiliser de l'électricité** pour forcer une réaction de ce type à se faire. C'est le principe de l'électrochimie.

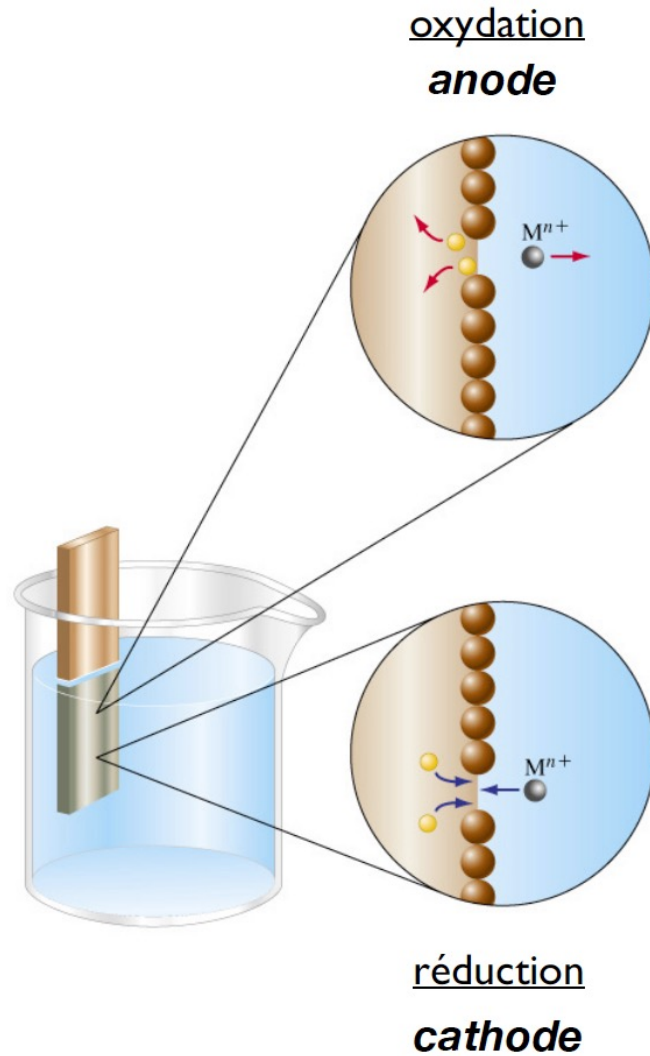
Exemple: pile alcaline



Exemple: pile à hydrogène (avec des catalyseurs)



Anode et cathode métallique



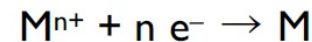
Lorsqu'un métal M est en contact avec une solution de ses ions M^{n+} , deux phénomènes peuvent en principe se produire.

- a) Des atomes du métal s'oxydent en perdant chacun n électrons :



Les ions M^{n+} partent alors en solution, tandis que les électrons restent dans le métal et un courant électrique peut en être extrait. Le métal constitue dans ce cas une électrode. Par définition, une électrode qui est le siège d'une oxydation est appelée ***anode***.

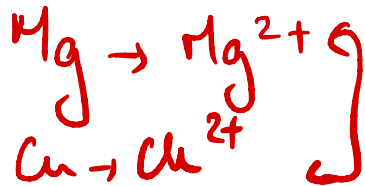
- b) Des électrons provenant du métal réduisent des ions M^{n+} en solution et se déposent sur le solide sous forme d'atomes M :



Le métal est dans ce cas le siège d'une réduction et l'électrode qu'il constitue est appelée ***cathode***.

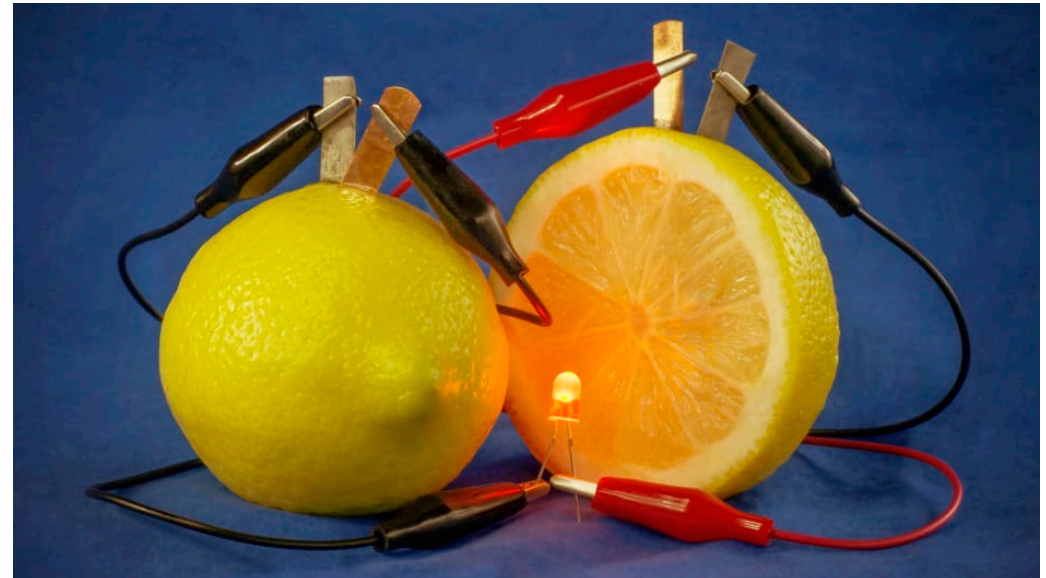
Pile Voltaïque

Oxydoréduction spontanée, en présence d'un électrolyte.
L'une des électrodes sera consommée par la réaction car son métal se transformera en ions, qui iront dans la solution et se déposeront sur l'autre électrode. Pendant ce temps, les électrons de ce métal passeront par le fil électrique et produiront un courant, qui retourne vers l'autre électrode.



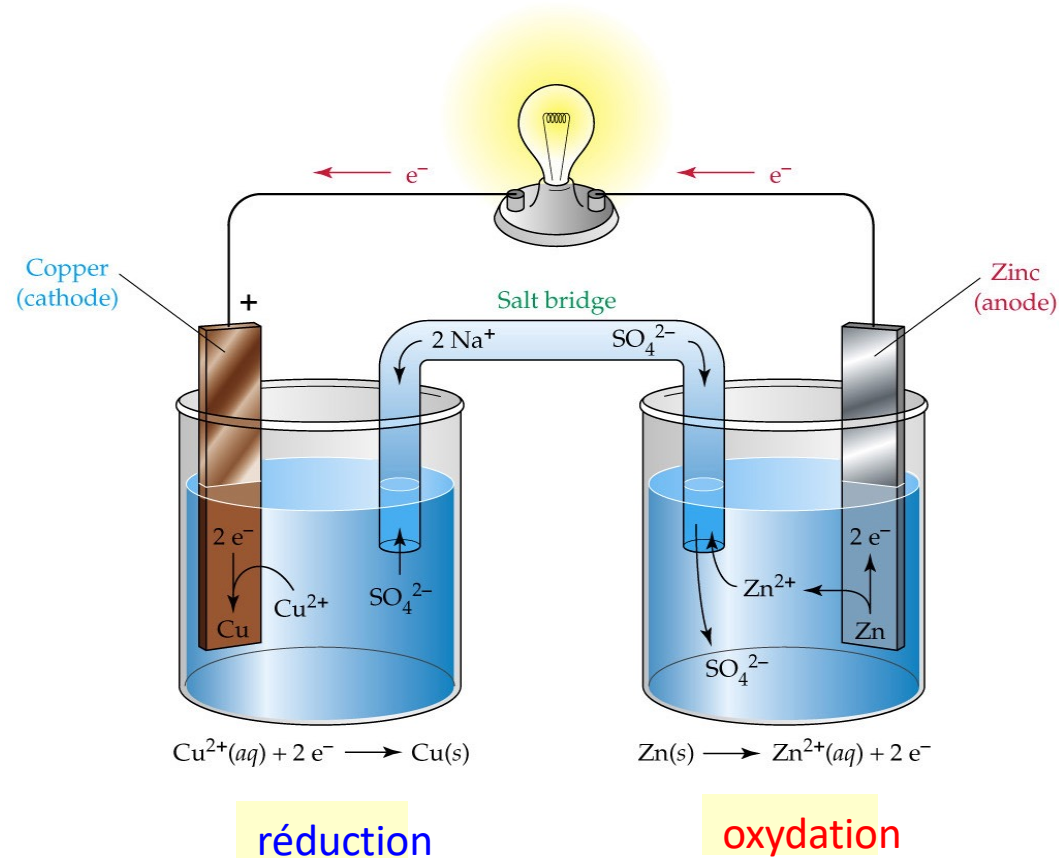
Cu : cathode Mg anode
↳ oxydation

Exemple: pile citron avec lamelles de Mg et de Cu
Mg²⁺ → sol



Pile Daniell (1836)

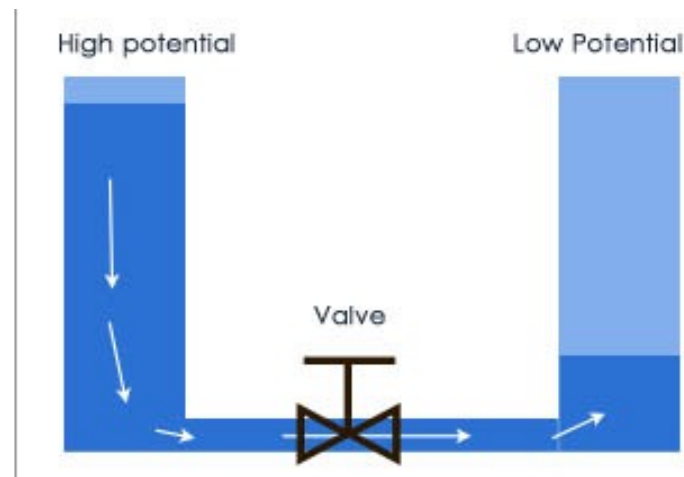
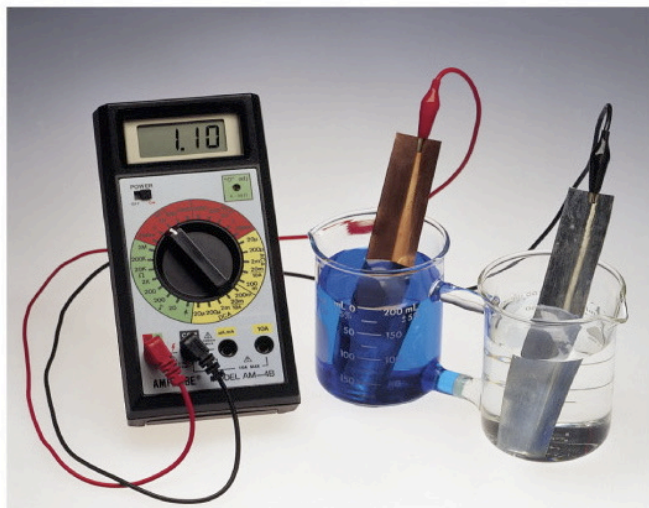
On sépare les deux demi-réactions et on les relie électriquement pour créer une pile électrochimique (aussi appelée cellule galvanique).



Une réaction chimique spontanée provoque un **flux d'électrons de l'anode vers la cathode**. Le **pont salin (ions indifférents du point de vue redox)** est nécessaire pour assurer l'électroneutralité des solutions.

Force électromotrice d'une pile

La **force électromotrice (f.é.m) ΔE [Volt]** d'une cellule galvanique mesure l'aptitude de la réaction à faire circuler les électrons à travers un circuit = « énergie potentielle des électrons ». La f.é.m. est une mesure du déséquilibre entre les 2 demi-piles.



On mesure la f.é.m. avec un voltmètre **en l'absence de courant** (pile thermodynamique). C'est la tension de la pile. On note ΔE^0 la force électromotrice mesurée dans les conditions standard

force électromotrice = voltage = travail / charge:

$$1 \text{ Volt} = \frac{1 \text{ Joule}}{1 \text{ Coulomb}}$$



1 mol/l de chacun

20 (dans les conditions standard, activité Zn^{2+} et Cu^{2+} : 1, $p = 1 \text{ bar}$)

Relation avec l'enthalpie libre de réaction

Pile: conversion de l'énergie chimique en énergie électrique.

ΔG_r^0 = travail maximal (non-pV) qu'une réaction chimique peut fournir.

$$\Delta_r G^0 = -z \cdot F \cdot \Delta E^0 \quad \left[\frac{C}{mol} \cdot V = \frac{C}{mol} \cdot \frac{J}{C} = J / mol \right]$$

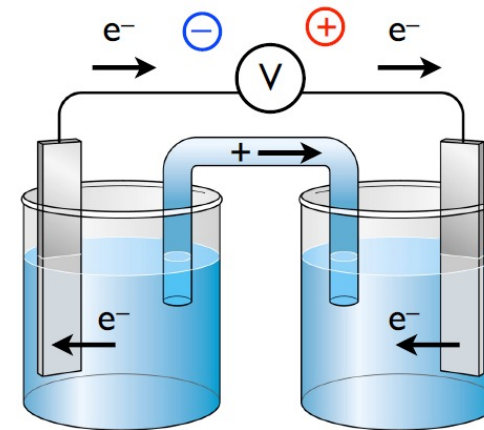
ΔE^0 = potentiel standard de la pile, mesuré à l'état standard ($p_{\text{gaz}} = 1 \text{ bar}$, $C = 1 \text{ mol/L}$, $T = 298 \text{ K}$)

z = nombre d'électrons transférés

F = constante de Faraday = 96485 C/mol d'électrons (charge d'une mole d'électrons)

Pour une réaction spontanée (aux conditions standard), $\Delta G^0 < 0$ et $\Delta E^0 > 0$

Exemple: ΔG_r^0 pour la pile Daniell, $\Delta E^0 = 1.1 \text{ V}$



$$\Delta G_r^0 = -z \cdot F \cdot \Delta E^0 = -2 \cdot 96485 \text{ C} / \text{mol} \cdot 1.1 \cdot \text{J} / \text{C} = -212.3 \text{ kJ} / \text{mol}$$

Relation entre potential standard et constante d'équilibre

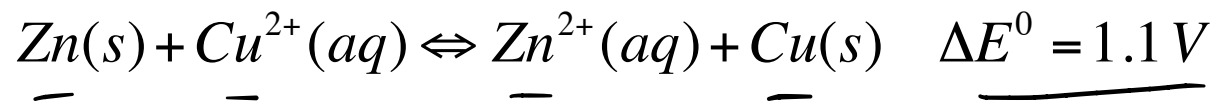
En combinant les équations: $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$ \Leftarrow K constante d'équilibre

$$\Delta G_r^\circ = -z F \Delta E^\circ$$

on obtient:

$$\ln K = \frac{z F \Delta E^\circ}{RT}$$

Calcul de la constante d'équilibre à partir du potentiel standard:



$$\ln K = \frac{2 \cdot 96485 \text{ C/mol} \cdot 1.1 \text{ V}}{8.314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 298 \text{ K}} = \underline{85.6} \quad K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{à l'éq.}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{à l'éq.}}} = 1.6 \cdot 10^{37}$$

L'équilibre est totalement déplacé vers la droite (production de Cu(s) et Zn²⁺)

Potential standard de reference E^0

Par convention, E^0 sera la force électromotrice (ΔE^0) de la pile constituée par l'association de la demi-pile du couple rédox considéré et une demi-pile constituée par l'électrode standard d'hydrogène ($E^0=0$).

$$\Delta E^0(\text{pile}) = E^0(\text{cathode}) - E^0(\text{anode})$$

Pour une pile:

E^0 (cathode): pôle positif de la pile

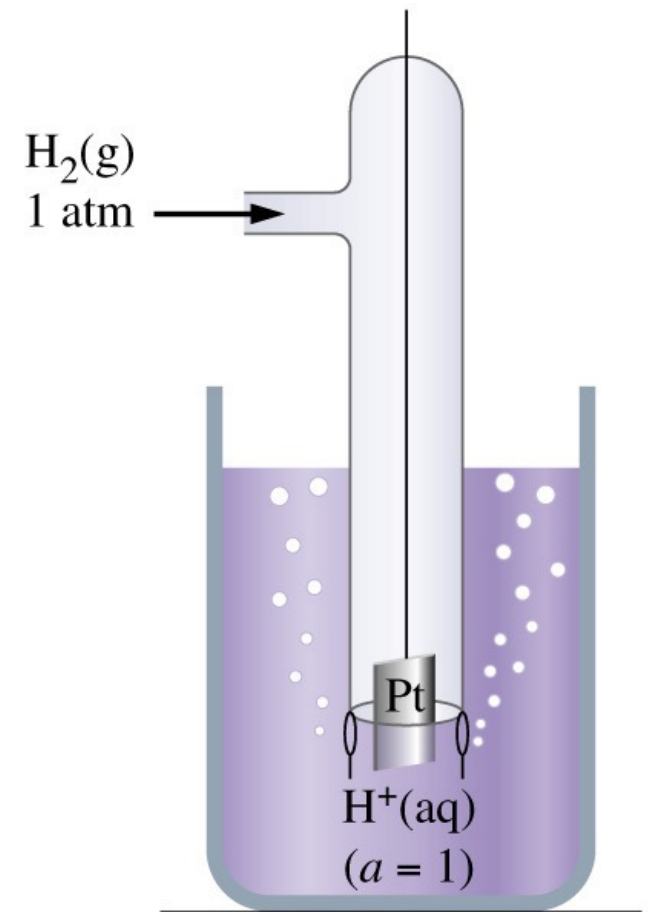
E^0 (anode): pôle négatif de la pile

électrode standard d'hydrogène:



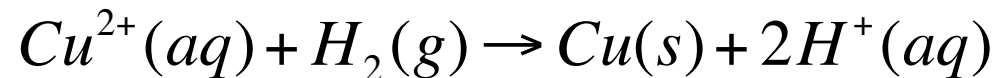
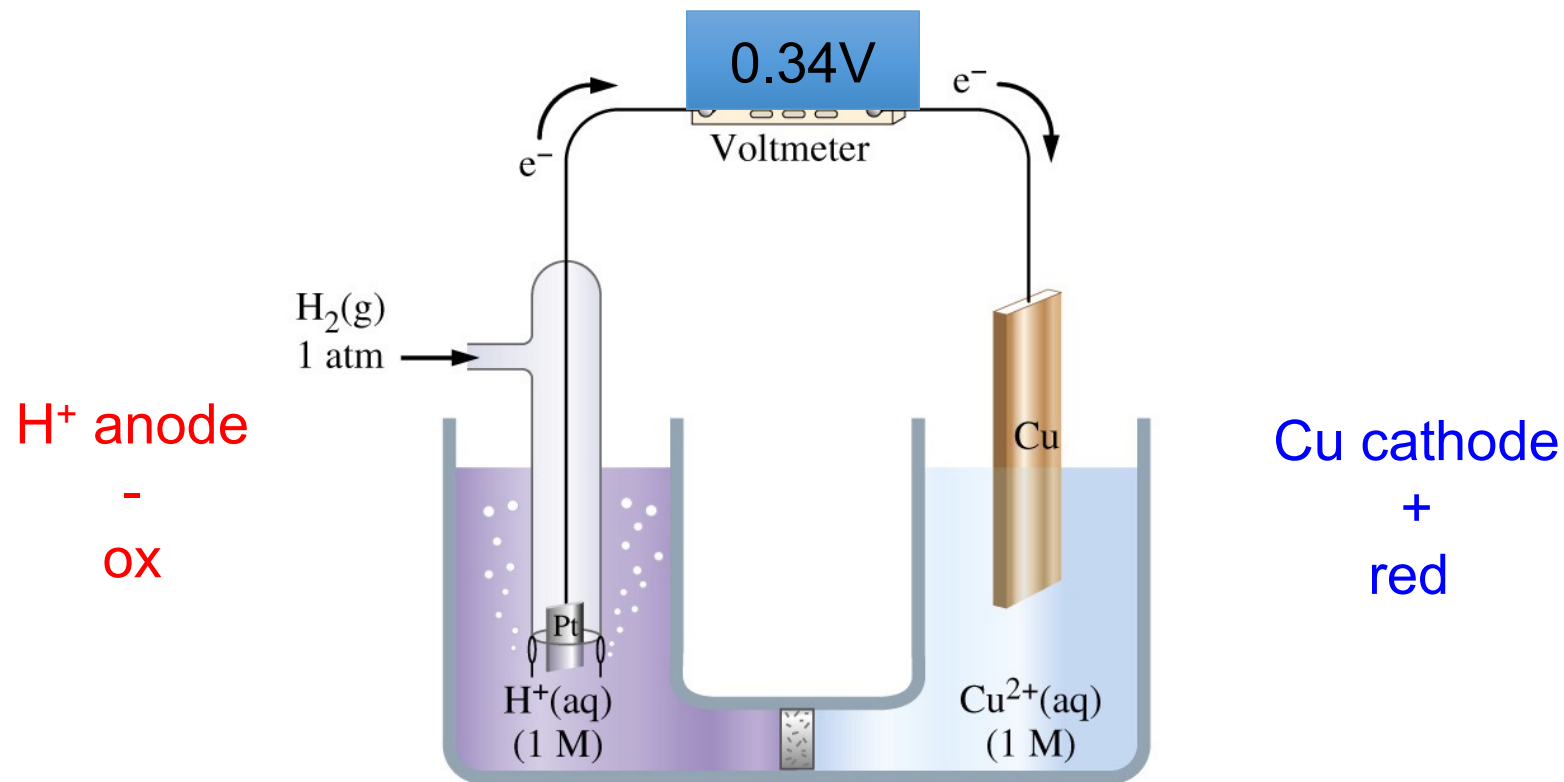
Couple : H^+/H_2

L'électrode de Pt est inerte



Par définition : $E^0(\text{H}^+, \text{H}_2) = 0.00 \text{ V}$ à toute température

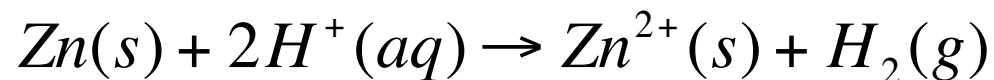
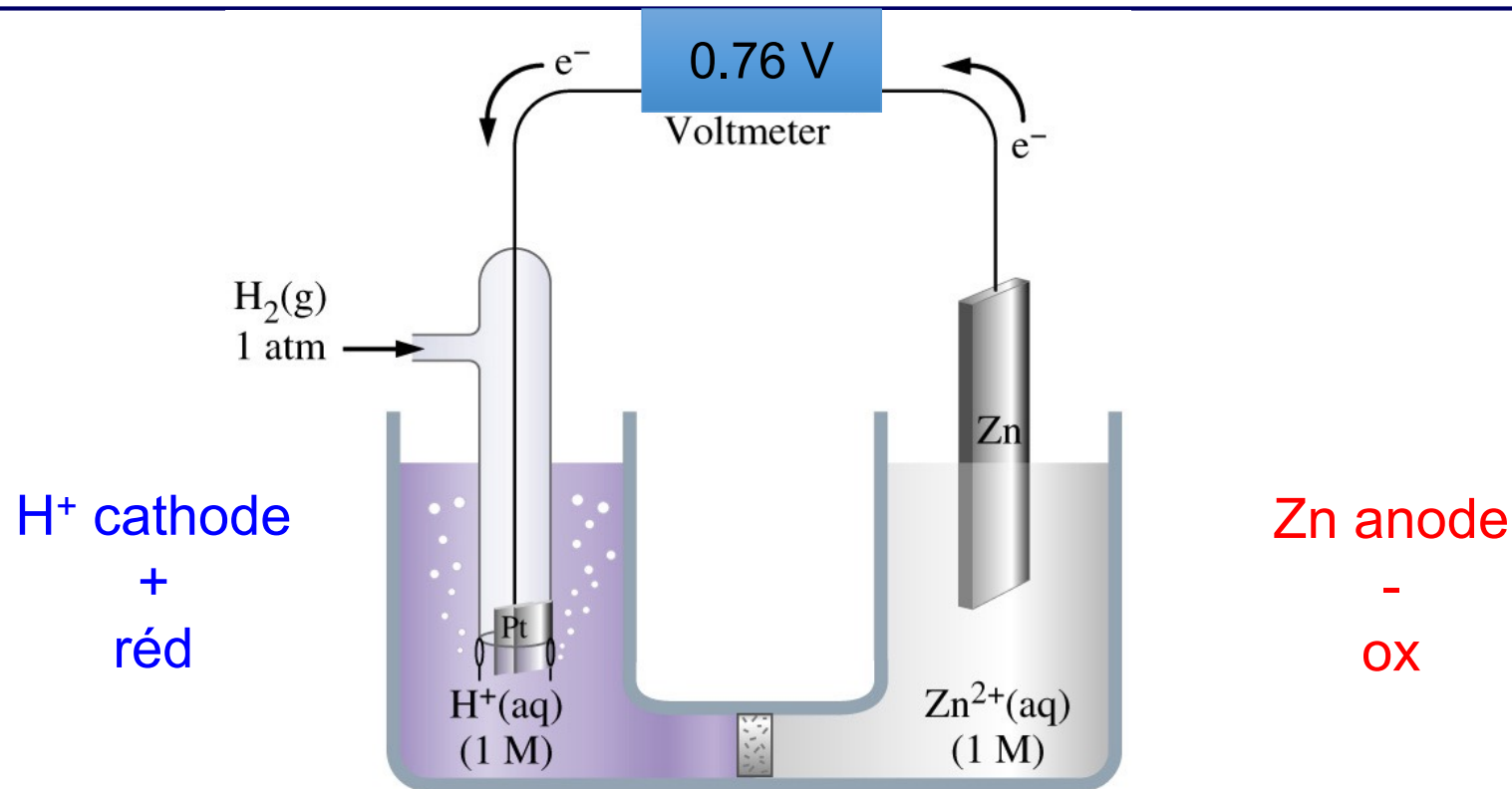
Mesure du potentiel standard d'un couple redox



$$\Delta E^0 = E^0(\text{cathode}) - E^0(\text{anode}) = E^0(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) - E^0(\text{H}^+, \text{H}_2) = 0.34 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E^0(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$$

Mesure du potentiel standard d'un couple redox



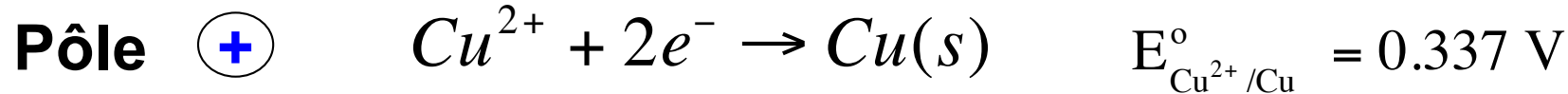
$Zn(s) | Zn^{2+}(aq) || H^+(aq) | H_2(g) | Pt(s) \quad \Delta E^0 = 0.76 \text{ V}$ (intensité du courant $I = 0$)

$$\Delta E^0 = E^0(\text{cathode}) - E^0(\text{anode}) = E^0(H^+, H_2) - E^0(Zn^{2+}, Zn) = 0.76 \text{ V}$$

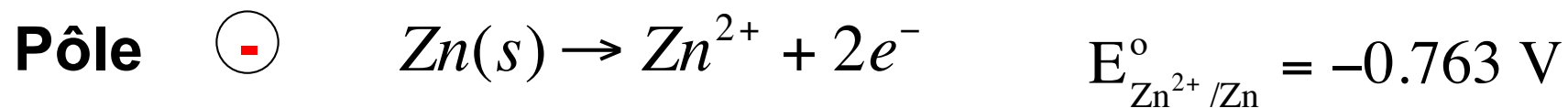
$$\Rightarrow E^0(Zn^{2+}, Zn) = -0.76 \text{ V}$$

Force électromotrice d'une pile

$$\Delta E^0 = E^0_{+}(\text{cathode}) - E^0_{-}(\text{anode}) \quad (\text{mesuré avec courant } I = 0)$$



Cathode: lieu de la réduction



Anode: lieu de l'oxydation

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} - E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = 0.337 - (-0.763) = 1.1 \text{ V}$$

Cathode *anode*

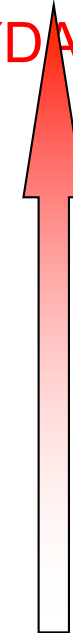
Exemple de potentiels standards

Échelle avec un zéro (électrode d'hydrogène standard)

Les réactions sont écrites sous forme de réduction. E^0 est aussi appelé le potentiel standard de réduction. *[par mole d' e^- échangé /hydrogène]*

Couple rédox	Demi-réaction	E^0 [V] / SHE
F_2 / F^-	$F_2 (g) + 2e^- \rightarrow 2 F^- (aq)$	+ 2.87
Au^+ / Au	$Au^+ (aq) + e^- \rightarrow Au (s)$	+ 1.69
MnO_4^- / Mn^{2+}	$MnO_4^- (aq) + 8 H^+ (aq) + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} (aq) + 4 H_2O$	+ 1.51
Cl_2 / Cl^-	$Cl_2 (g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^- (aq)$	+ 1.36
Ag^+ / Ag	$Ag^+ (aq) + e^- \rightarrow Ag (s)$	+ 0.80
Fe^{3+} / Fe^{2+}	$Fe^{3+} (aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+ 0.77
I_2 / I^-	$I_2 (s) + 2e^- \rightarrow 2 I^- (aq)$	+ 0.54
O_2 / OH^-	$O_2 (g) + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^- (aq)$	+ 0.40
Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Cu (s)$	+ 0.34
$AgCl / Ag$	$AgCl (s) + e^- \rightarrow Ag (s) + Cl^- (aq)$	+ 0.22
H^+ / H_2	$2 H^+ (aq) + 2e^- \rightarrow H_2 (g)$	0 (par définition)
Fe^{2+} / Fe	$Fe^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Fe (s)$	- 0.44
Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Zn (s)$	- 0.76
H_2O / H_2	$2 H_2O (l) + 2 e^- \rightarrow H_2 (g) + 2 OH^- (aq)$	- 0.83
Al^{3+} / Al	$Al^{3+} (aq) + 3 e^- \rightarrow Al (s)$	- 1.66
Na^+ / Na	$Na^+ (aq) + e^- \rightarrow Na (s)$	- 2.71

Réduction favorable
GRAND POUVOIR OXYDANT



Pouvoir oxydant

Réduction défavorable
Oxydation favorisée
GRAND POUVOIR REDUCTEUR

Exemple de potentiels standards, E^0

Tableau 7.1 Potentiels d'électrode standard à 25 °C

Demi-réaction de réduction		E^0 (V)
Agent oxydant plus fort	$F_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 F^-(aq)$	2,87
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O(l)$	1,78
	$PbO_2(s) + 4 H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2 e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2 H_2O(l)$	1,69
	$MnO_4^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2 H_2O(l)$	1,68
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1,51
	$Au^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Au(s)$	1,50
	$PbO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow Pb^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	1,46
	$Cl_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-(aq)$	1,36
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1,33
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O(l)$	1,23
	$MnO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	1,21
	$IO_3^-(aq) + 6 H^+(aq) + 5 e^- \rightarrow \frac{1}{2} I_2(aq) + 3 H_2O(l)$	1,20
	$Br_2(l) + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-(aq)$	1,09
	$VO_2^+(aq) + 2 H^+(aq) + e^- \rightarrow VO^{2+}(aq) + H_2O(l)$	1,00
	$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \rightarrow NO(g) + 2 H_2O(l)$	0,96
	$ClO_2(g) + e^- \rightarrow ClO_2^-(aq)$	0,95
	$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	0,80
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	0,77
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	0,70
	$MnO_4^-(aq) + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}(aq)$	0,56
	$I_2(s) + 2 e^- \rightarrow 2 I^-(aq)$	0,54
	$Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(s)$	0,52
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(aq)$	0,40
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cu(s)$	0,34
	$SO_4^{2-}(aq) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$	0,20
	$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^+(aq)$	0,16
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	0,15
	$2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2(g)$	0
	$Fe^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Fe(s)$	-0,036
	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Pb(s)$	-0,13
	$Sn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Sn(s)$	-0,14
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Ni(s)$	-0,23
	$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cd(s)$	-0,40
	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Fe(s)$	-0,45
	$Cr^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Cr^{2+}(aq)$	-0,50
	$Cr^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Cr(s)$	-0,73
	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Zn(s)$	-0,76
	$2 H_2O(l) + 2 e^- \rightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0,83
	$Mn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Mn(s)$	-1,18
	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Al(s)$	-1,66
	$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Mg(s)$	-2,37
	$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2,71
	$Ca^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Ca(s)$	-2,76
	$Ba^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Ba(s)$	-2,90
	$K^+(aq) + e^- \rightarrow K(s)$	-2,92
Agent oxydant plus faible	$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3,04

Dans le formulaire, demi réaction de reduction, peut être utilisé pour évaluer une force électromotrice...

Cu Mg

$$E^0 = E_{cath}^0 - E_{anode}^0$$

$$= E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Mg^{2+}/Mg}^0$$

$$= 0,34 - (-2,37)$$

$$E^0 = 2,71 > 0$$

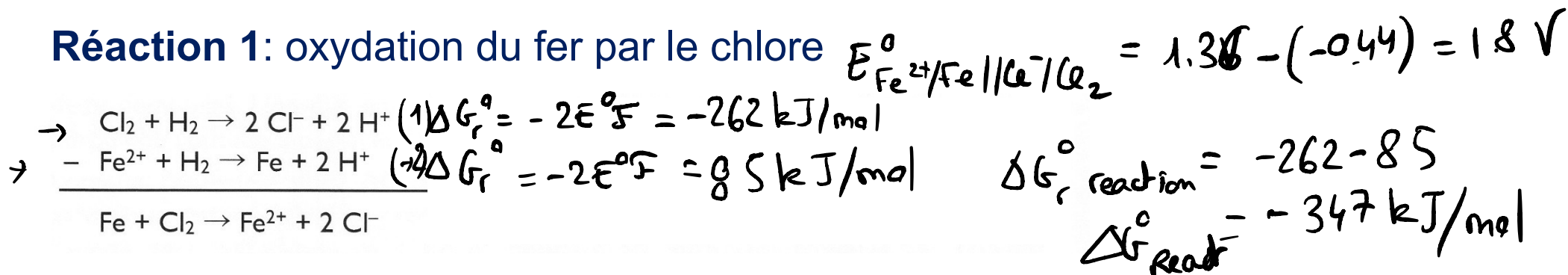
Exemple d'utilisation

Les valeurs du potentiel standard permettent de prévoir le sens d'une réaction d'oxydo-réduction prenant place entre deux couples rédox.

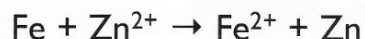
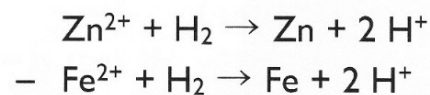
Question: réaction spontanée ($\Delta G_r^0 < 0$) ou pas ($\Delta G_r^0 > 0$): $\Delta G_r^0 = - E^0 n F$

$$E^0 (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1.36\text{V} \quad E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{V} \quad E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$$

Réaction 1: oxydation du fer par le chlore



Réaction 2: en remplaçant le chlore Cl_2 par Zn^{2+} :

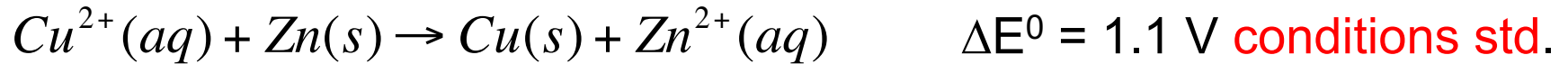


$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} || \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76 - (-0.44) = -0.32 \text{ V} \quad \text{pas bon}$$

C'est la réaction inverse, soit la réduction des ions Fe^{2+} en fer par le zinc qui est spontanée.

Attention à la concentration des réactifs

Pendant l'utilisation d'une pile, sa tension diminue. C'est parce que les concentrations des réactifs et produits des couples redox changent.



Calcul de la f.é.m. aux conditions non standard:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

quotient réactionnel:

$$Q = \frac{a(\text{R}_1) \cdot a(\text{O}_2)}{a(\text{O}_1) \cdot a(\text{R}_2)} \approx \frac{[\text{R}_1][\text{O}_2]}{[\text{O}_1][\text{R}_2]}$$

On a : $\Delta G_r^0 = -zF \Delta E^0$

$$\Delta G_r = -zF \Delta E$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

L'équation de Nernst

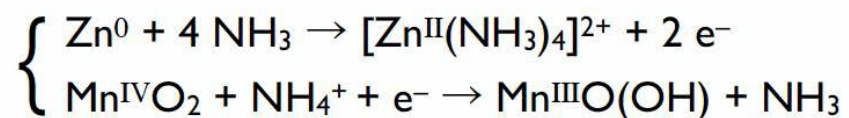
À l'équilibre: **Q=K** avec: $\frac{RT}{zF} \ln K = \Delta E^0 \Rightarrow \Delta E = 0$

Quand la réaction redox atteint l'équilibre: $\Delta E = 0$, la pile est "plate".

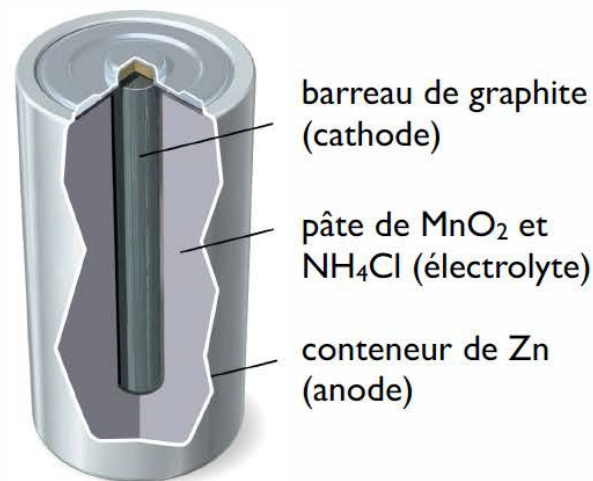
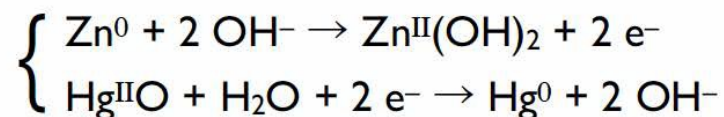
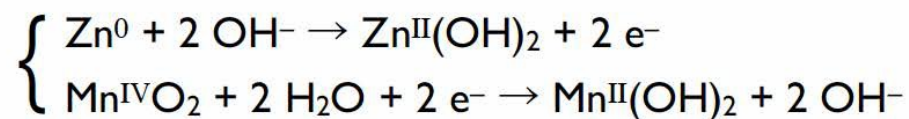
Piles commerciales, exemple

Piles commerciales

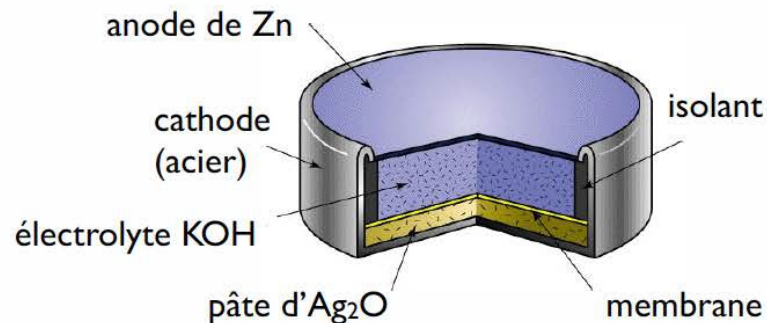
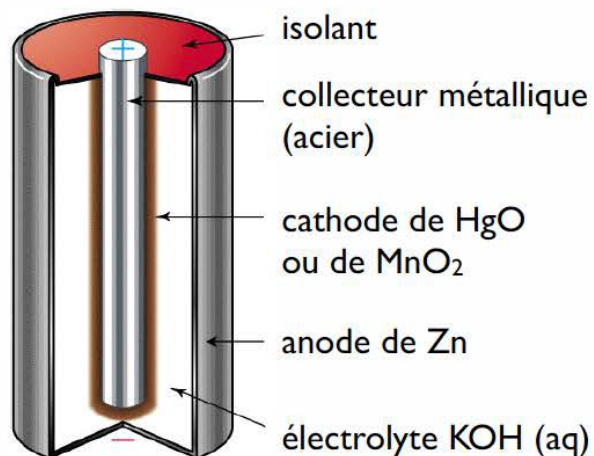
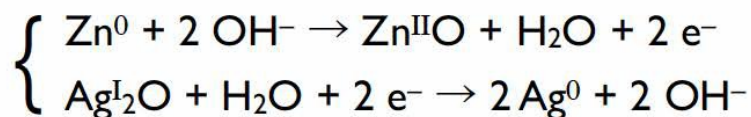
Pile sèche Leclanché (zinc-charbon, $\Delta E = 1.5 \text{ V}$)



Piles alcalines (Hg ou Mn, $\Delta E = 1.3 \text{ V}$)



Pile à l'argent ($\Delta E = 1.6 \text{ V}$)



Electrolyse: réaction forcée par un potentiel

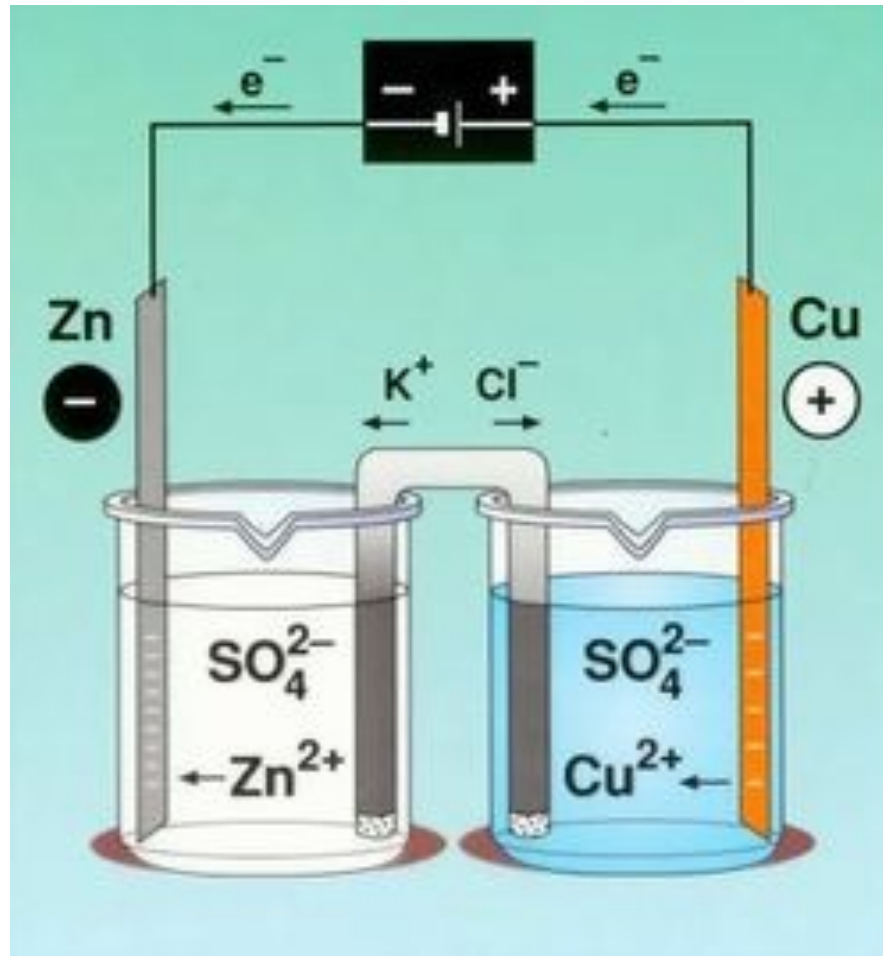
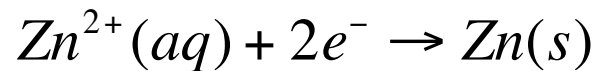
On peut forcer une réaction non spontanée avec un potentiel externe:

$$\Delta E_{\text{appl}} > -\Delta E^0$$

Zn cathode

-

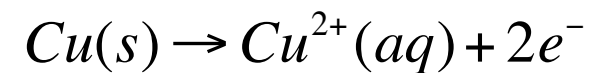
réduction



Cu anode

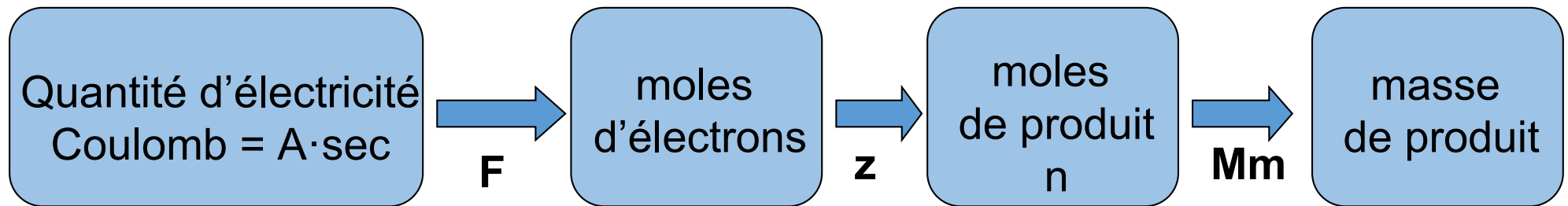
+

oxydation



Electrolyse: loi de Faraday

Le nombre de moles n de produit formé par un courant électrique est stœchiométriquement équivalent au nombre de moles d'électrons fourni.



$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$$

n : nombre de moles du produit

F : Constante de Faraday

$$F = e^- \cdot N_A = 96485 \text{ Coulombs}/(\text{mol électrons})$$

I : l'intensité du courant [A]

t : temps [s]

z : nombre d'électrons transférés pour former le produit

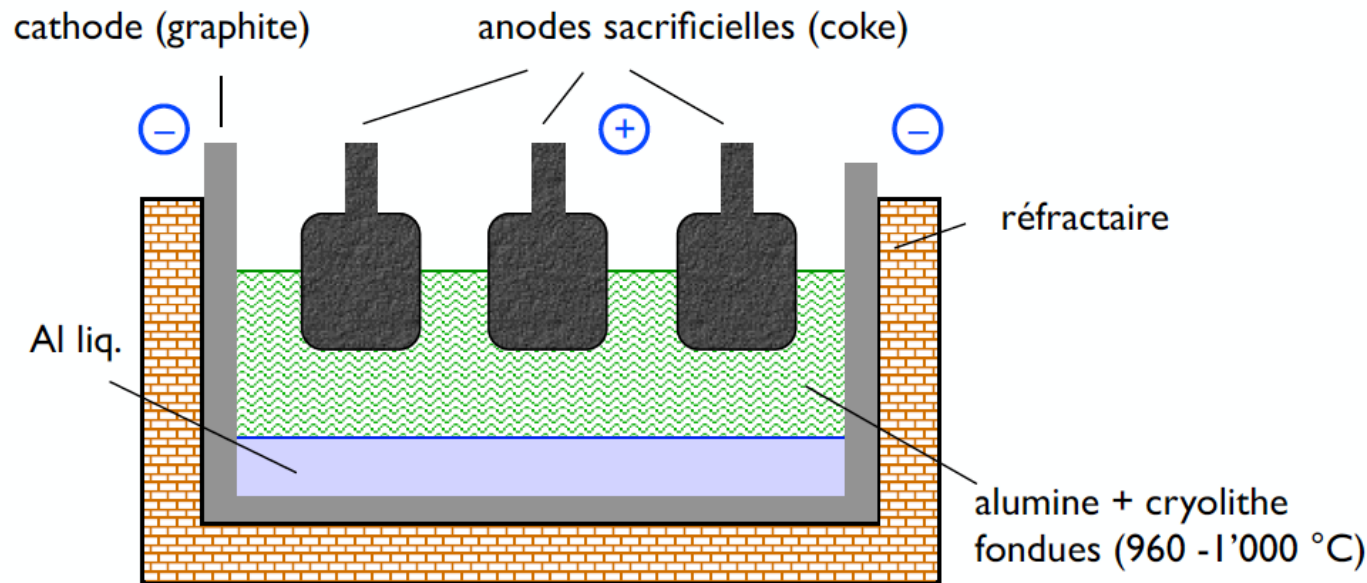
Production de l'aluminium

Minerai de bauxite, Al_2O_3 principalement, plus quelques additifs dans une cuve chauffée. On applique une tension de 4V.

Réaction à la cathode : $4 \text{Al}^{3+} + 12 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{Al (l)}$ $E^0 = -1,66 \text{ V/ SHE}$

Réaction à l'anode : $6 \text{O}^{2-} + 3 \text{C} \rightarrow 3 \text{CO}_2 \text{ (g)} + 12 \text{e}^-$

Globalement : $2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \rightarrow 3 \text{CO}_2 \text{ (g)} + 4 \text{Al (l)}$



Cuve industrielle:

$$U = 4 \text{ V}$$

$$I = 300'000 \text{ A}$$

$$12 \text{ kWh / kg Al}$$

$$1,92 \text{ kg Al}_2\text{O}_3 / \text{kg Al}$$

$$0,42 \text{ kg C / kg Al}$$

$$1,52 \text{ kg CO}_2 / \text{kg Al}$$

A retenir du cours d'aujourd'hui

- *Identifier l'oxydant et le réducteur d'une réaction*
- *Déterminer le nombre d'oxydation*
- *Écrire et équilibrer les équations chimiques de réactions rédox*
- *Exprimer les oxydations et les réductions sous forme de demi-réactions*
- *Savoir ce qu'est une pile et les notations associées*
- *Calculer un potentiel standard de pile et d'électrode*
- *Déterminer une constante d'équilibre à partir de la mesure du potentiel d'une pile et des tables de potentiel standard.*
- *Calculer la variation d'enthalpie libre d'une réaction redox.*
- *Savoir ce qu'est l'électrolyse et comment calculer la quantité de produits formés par la loi de Faraday.*

Résumé

- Une réaction d'**oxydoréduction** peut être décomposée en deux demi-réactions, l'une relative à l'oxydation, et l'autre, à la réduction.
- Le nombre d'oxydation représente la charge réelle sur un ion monoatomique ou une charge hypothétique attribuée au moyen d'une série de conventions, à un atome dans une molécule ou dans un ion polyatomique. Les **réactions d'oxydation impliquent une augmentation du nombre d'oxydation** à la suite d'une perte d'électrons, alors que les **réactions de réduction sont caractérisées par une diminution du nombre d'oxydation** à la suite d'un gain d'électrons. L'oxydation et la réduction sont toujours présentes simultanément dans une réaction redox. Le réactif qui subit une réduction est l'agent oxydant, et celui qui subit une oxydation est l'agent réducteur.

Résumé

Dans une **pile voltaïque**, une réaction d'oxydoréduction spontanée permet de produire de l'électricité. Les demi-réactions peuvent s'effectuer dans des **demi-piles**. Les électrodes de ces demi-piles sont reliées par un fil, et les solutions d'électrolytes, par un pont salin. La combinaison appropriée des deux demi-piles produit une **force électromotrice** ou tension de la pile. L'oxydation a lieu dans la demi-pile **anodique**, et la réduction dans la demi-pile **cathodique**. La force provenant de la réaction de la pile est appelée **potentiel de la pile E_{pile}** , mesuré en volts V.

Les potentiels standard d'électrode E^0 sont présentés pour les demi-réactions de réduction et évalués à 25°C. On les obtient par comparaison avec **l'électrode standard d'hydrogène** [Pt|H₂(g, 101.3kPa)|H⁺ (1 mol/L)] à laquelle on a assigné un potentiel de zéro. Dans une réaction, la force électromotrice standard de la pile E^0_{pile} est la différence entre les potentiels standard de la cathode et de l'anode.

Une réaction d'oxydoréduction a lieu spontanément si $E_{pile} > 0$ ou $\Delta G_r^0 < 0$ relié par $\Delta G_r^0 = -nF E^0_{pile}$.

Dans une **cellule électrolytique**, le courant électrique fourni par une source externe produit des transformations non spontanées (loi de Faraday)