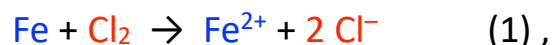


8. Transferts d'électrons Electrochimie



Demi-réactions

Nous avons déjà introduit au chapitre 1 les réactions d'oxydo-réduction. Dans l'exemple présenté alors :

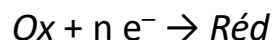


les atomes de Fe (degré d'oxydation 0) sont oxydés en ions Fe^{2+} (degré d'oxydation +2), alors que le chlore moléculaire Cl_2 (0) est réduit en ions Cl^- (-1). Le fer (0) fournit des électrons au chlore, il agit dans cette réaction comme un **réducteur**. Le chlore prélève des électrons au fer, il agit donc comme un **oxydant**.

La réaction d'oxydo-réduction globale peut être décomposée en deux réactions hypothétiques, appelées **demi-réactions**:



Par convention, les demi-réactions s'écrivent toujours dans le sens d'une réduction.

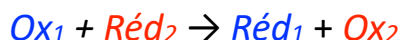


Les espèces *Ox* et *Réd* forment un **couple rédox Ox/Réd**, toujours noté dans le sens d'une réduction.

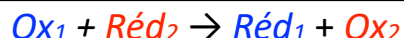
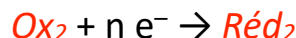
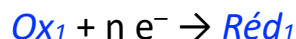
Dans la demi-réaction (2), Fe^{2+} et Fe forment le couple rédox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$. Dans l'autre demi-réaction, le couple rédox s'écrira, selon la même convention, $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$.

Equilibrage des équations rédox

Une réaction d'oxydo-réduction générale de la forme :



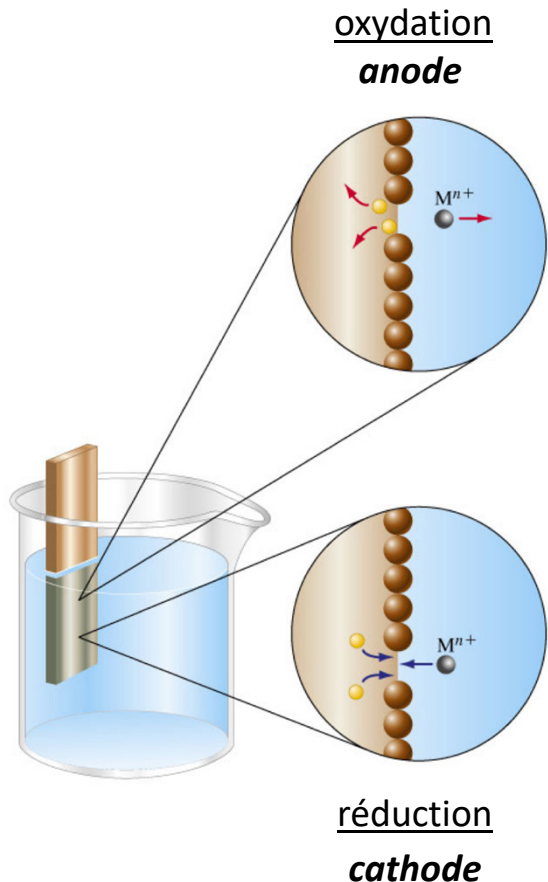
peut donc toujours s'écrire comme une combinaison linéaire de deux demi-réactions:



Méthode d'équilibrage des équations d'oxydo-réduction par le nombre d'oxydation

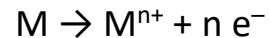
1. Ecrire le canevas de l'équation en ne faisant intervenir que les composés de départ et les produits dont le nombre d'oxydation change.
2. Déterminer la variation du nombre d'oxydation subi par l'élément de l'oxydant. Le nombre d'électrons gagnés est égal à la variation multipliée par le nombre d'atomes qui la subit. Faire la même opération pour l'agent réducteur.
3. Multiplier chaque demi-réaction par des nombres tels que le nombre total d'électrons perdus par l'agent réducteur soit égal au nombre d'électrons gagnés par l'agent oxydant.
4. Affecter les coefficients convenables au reste de l'équation et vérifier que les bilans de masses (des atomes) et de charges soient satisfaits.

Anode et cathode métalliques



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

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



Les ions Mⁿ⁺ 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**.

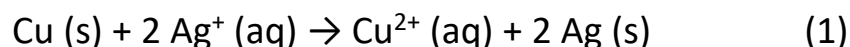
b) Des électrons provenant du métal réduisent des ions Mⁿ⁺ en solution et se déposent sur le solide sous forme d'atomes M :



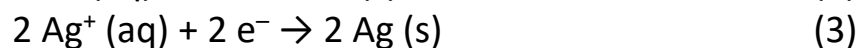
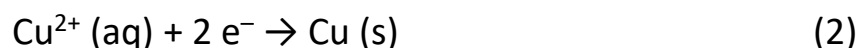
Le métal est dans ce cas le siège d'une réduction et l'électrode qu'il constitue est appelée **cathode**.

Demi-piles

La réaction d'oxydo-réduction suivante est spontanée:



Celle-ci peut être décomposée en deux demi-réactions, telles que $(1) = (3) - (2)$.



Le cuivre métallique, étant le siège d'une oxydation des atomes de Cu en Cu^{2+} , constitue au sens des définitions de la page précédente une anode, tandis que l'argent métallique Ag constitue une cathode.

Les couples rédox Cu^{2+}/Cu et Ag^+/Ag n'échangent que des électrons. On peut donc imaginer que cet échange puisse se faire à travers un circuit électrique sans qu'il soit nécessaire de faire coexister dans la même solution les deux couples.

Un compartiment contenant une électrode métallique (anode ou cathode) baignant dans une solution de ses ions est appelée une **demi-cellule électrochimique** ou **demi-pile**.

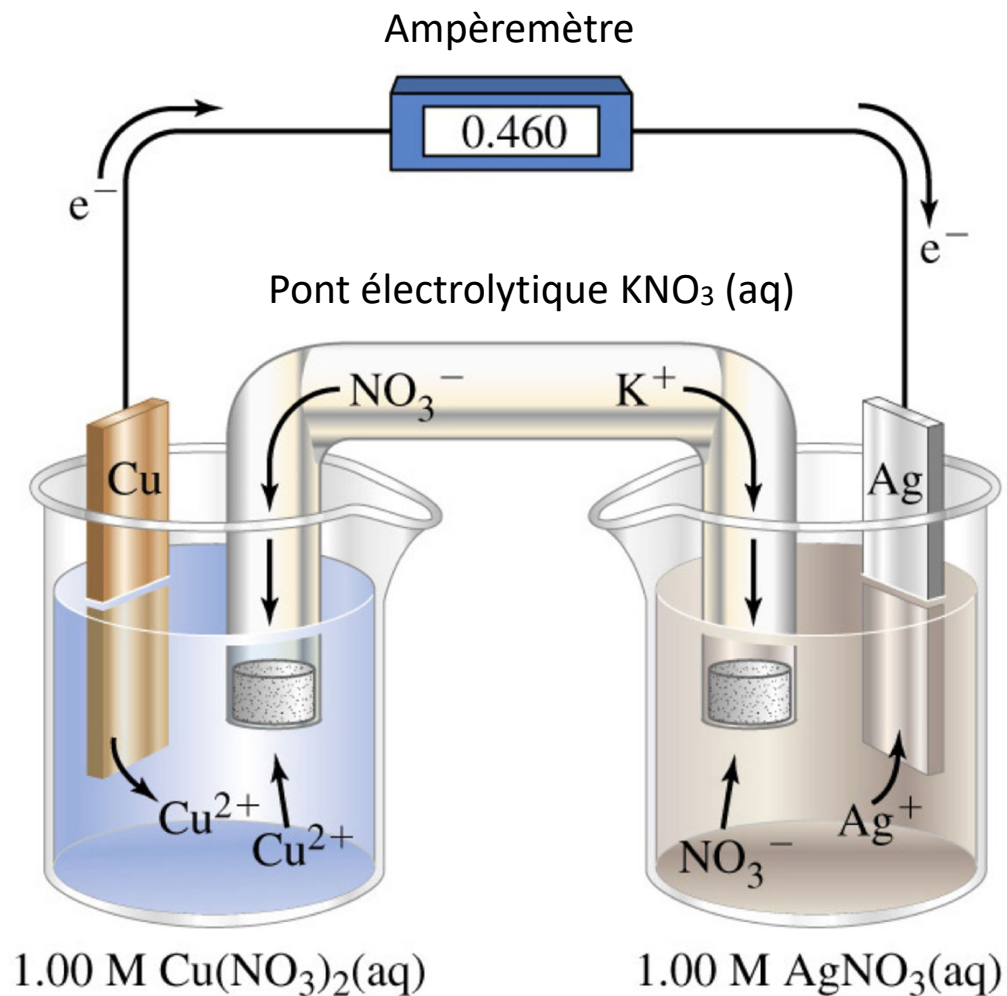
L'association de deux demi-piles contenant respectivement une anode et une cathode reliées par un circuit électrique permet de produire un courant (flux d'électrons) à partir d'une réaction chimique spontanée.

Cellule galvanique

En reliant électriquement un compartiment contenant une anode à un autre contenant une cathode, les électrons injectés à l'anode pourront passer par le circuit extérieur et venir remplacer ceux perdus à la cathode. On aura ainsi établi un courant électrique.

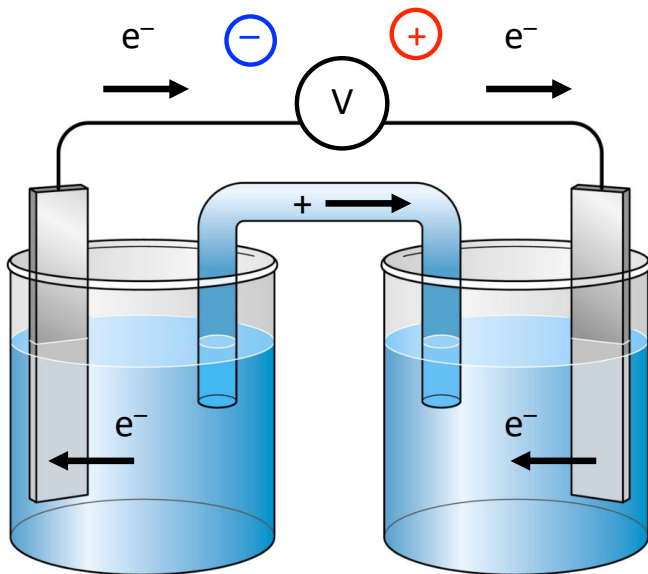
Un tel montage est appelé une *cellule galvanique* ou encore *pile électrochimique*.

Pour que la pile puisse fonctionner de manière continue, l'équilibre des charges dans chacun des compartiments doit être rétabli par la migration d'ions indifférents du point de vue rédox à travers un *pont électrolytique*.



Force électromotrice d'une pile

La **force électromotrice** (f.é.m.) DE [Volt] (appelée aussi **voltage** ou **tension**) d'une cellule galvanique mesure l'aptitude de la réaction de la pile à faire circuler les électrons à travers un circuit électrique. La force électromotrice est la grandeur intensive associée au travail électrique. La grandeur extensive correspondante étant la charge électrique parcourant le circuit. La f.é.m. est une mesure du déséquilibre entre deux demi-piles. Une pile épuisée est une pile où la réaction est à l'équilibre: elle a perdu son aptitude à déplacer les électrons et sa f.é.m. est nulle.



Lorsque l'enthalpie libre ΔG de la réaction d'oxydo-réduction globale d'une pile galvanique est négative, la réaction est spontanée. Les électrons se déplacent de l'anode vers la cathode et la f.é.m. mesurée est positive lorsque la cathode est connectée à la borne positive d'un voltmètre.

La relation entre l'enthalpie libre ΔG_r [J·mol⁻¹] de la réaction et la f.é.m. ΔE [V] est donnée par:

$$\Delta G_r = -n \cdot \mathcal{F} \cdot \Delta E$$

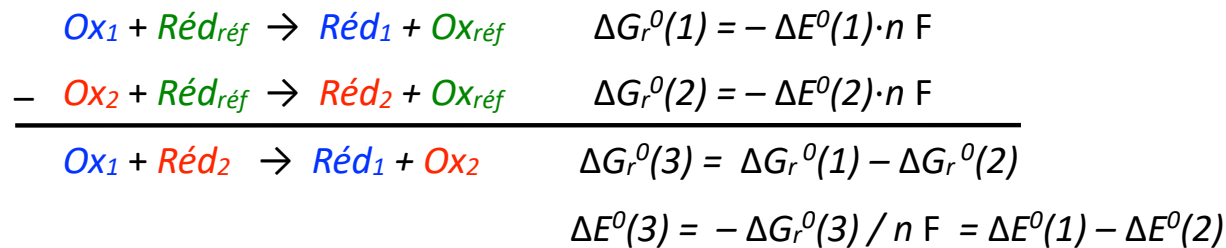
où la **constante de Faraday** \mathcal{F} est la charge d'une mole d'électrons, soit $9,6485 \cdot 10^4$ C·mol⁻¹. n représente ici le nombre d'électrons échangés stoechiométriquement au cours de la réaction.

Potentiel standard

Dans les conditions standard, correspondant à une pression $P = P^0 = 1$ bar pour tous les gaz et $a = 1$ pour l'activité de chaque ion, la force électromotrice standard ΔE^0 d'une pile est donnée par :

$$\Delta G_r^0 = -n \cdot \mathcal{F} \cdot \Delta E^0$$

Tout comme pour les enthalpies standard de formation, la loi de Hess permet de prévoir l'enthalpie libre de réactions qu'on ne peut pas mesurer directement au laboratoire. Elle permet également de définir une référence pour la f.é.m. standard d'un couple rédox.



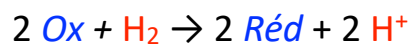
On appelle **potentiel standard** E^0 d'un couple rédox Ox / Red la f.é.m. standard de la pile formée entre ce couple et un couple de référence $Ox_{réf} / Red_{réf}$ dans le sens conventionnel de la réduction :



L'électrode standard à hydrogène (SHE)

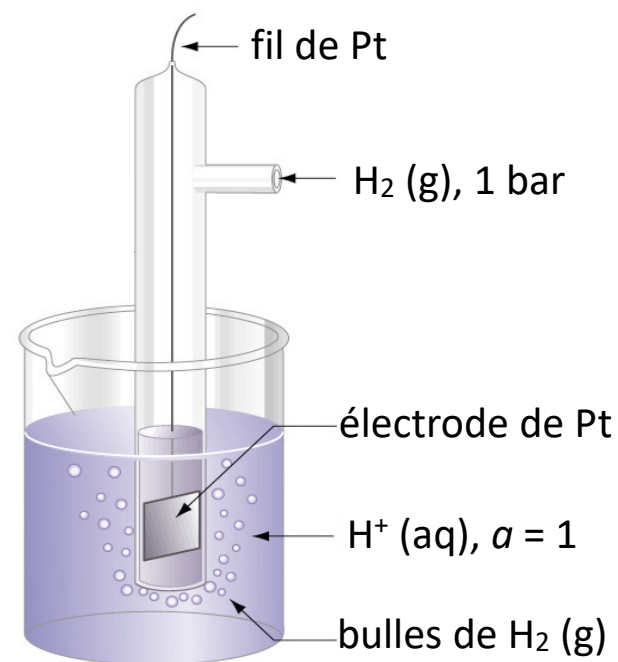
Le potentiel standard d'un couple rédox E^0 (Ox/Réd) est exprimé par rapport à un couple de référence. Par convention, on a choisi arbitrairement le couple H^+/H_2 comme référence pour l'établissement de tables répertoriant les valeurs de E^0 .

Par convention, E^0 (Ox/Réd) (vs SHE) sera donc la f.é.m. de la pile constituée par l'association de la demi-pile du couple rédox considéré et une demi-pile constituée par **l'électrode standard à hydrogène (SHE)**.



$$E^0 = -\Delta G_r^0 / 2 \mathcal{F}$$

On comprend l'importance de toujours définir un couple rédox dans le sens de la réduction Ox/Réd. Un changement de sens de la réaction correspondrait en effet à un changement de signe de E^0 .



Série électrochimique

Potentiels standard par rapport à SHE à 25 °C

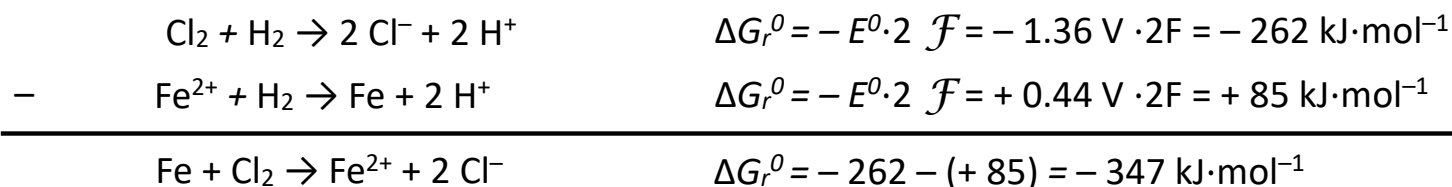
Couple rédox	Demi-réaction	E^0 [V] / SHE
F_2 / F^-	$F_2 (g) + 2e^- \rightarrow 2 F^- (aq)$	+ 2.87
Au^+ / Au	$Au^+ (aq) + e^- \rightarrow Au (s)$	+ 1.69
MnO_4^- / Mn^{2+}	$MnO_4^- (aq) + 8 H^+ (aq) + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} (aq) + 4 H_2O (l)$	+ 1.51
Cl_2 / Cl^-	$Cl_2 (g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^- (aq)$	+ 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

Prévision du sens d'une réaction rédox

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

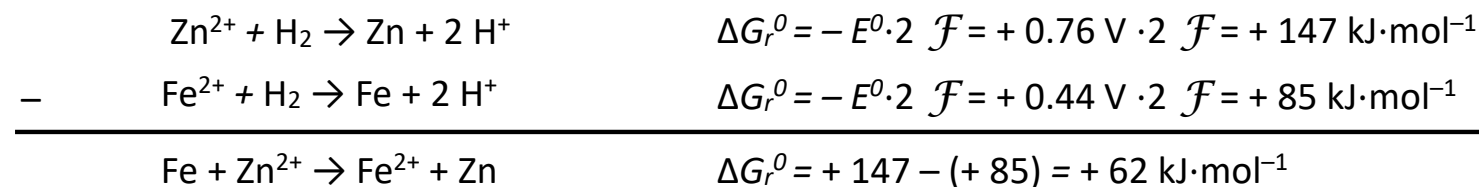
Exemple : $E^0 (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = + 1.36 \text{ V} / \text{SHE}$ $E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0.76 \text{ V} / \text{SHE}$

$$E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0.44 \text{ V} / \text{SHE} \quad \Delta G_r^0 = - E^0 \cdot nF$$



L'oxydation du fer par le chlore est une réaction spontanée ($\Delta G_r^0 < 0$).

Par contre si on remplaçait Cl_2 par Zn^{2+} , on aurait :

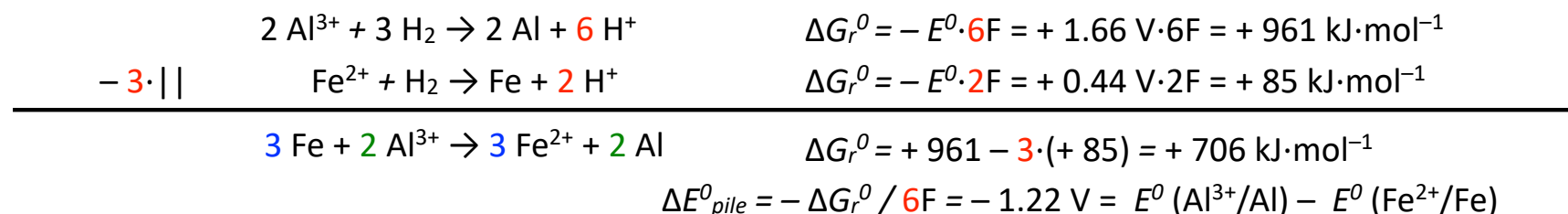


L'oxydation du fer par les ions Zn^{2+} n'est pas une réaction spontanée ($\Delta G_r^0 > 0$). C'est la réaction inverse, soit la réduction des ions Fe^{2+} en fer par le zinc qui est spontanée.

Combinaison des potentiels de deux demi-piles

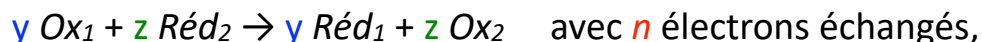
Considérons la réaction: $3 \text{ Fe} + 2 \text{ Al}^{3+} \rightarrow 3 \text{ Fe}^{2+} + 2 \text{ Al}$ $n = 6$

avec: $E^0 (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.66 \text{ V / SHE}$
 $E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V / SHE}$



Les valeurs des potentiels standard de demi-pile E^0 sont des mesures d'enthalpies libres standard de réaction par mole d'électrons échangés. De même, la f.é.m. ΔE_{pile}^0 de la pile formée par les deux demi-piles sera une mesure de l'enthalpie libre standard de la réaction rédox globale, exprimée par mole d'électrons.

Pour une réaction d'oxydo-réduction générale:



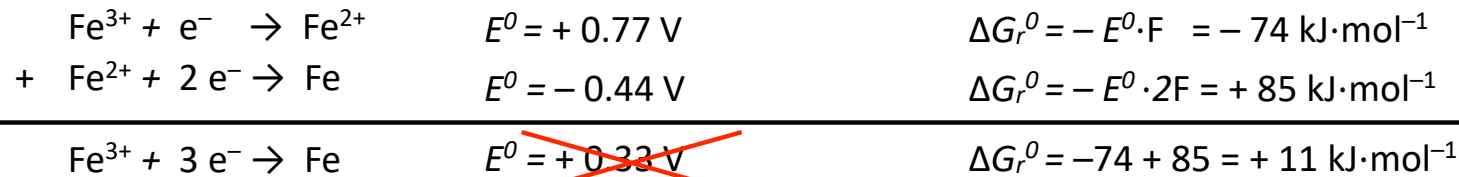
il découle de la loi d'additivité des enthalpies (loi de Hess) quelques soient n , y et z :

$$\Delta E_{pile}^0 = E^0 (\text{Ox}_1 / \text{Réd}_1) - E^0 (\text{Ox}_2 / \text{Réd}_2) , \text{ ou encore } \underline{\Delta E_{pile}^0 = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0}$$

Combinaison de potentiels de demi-réactions

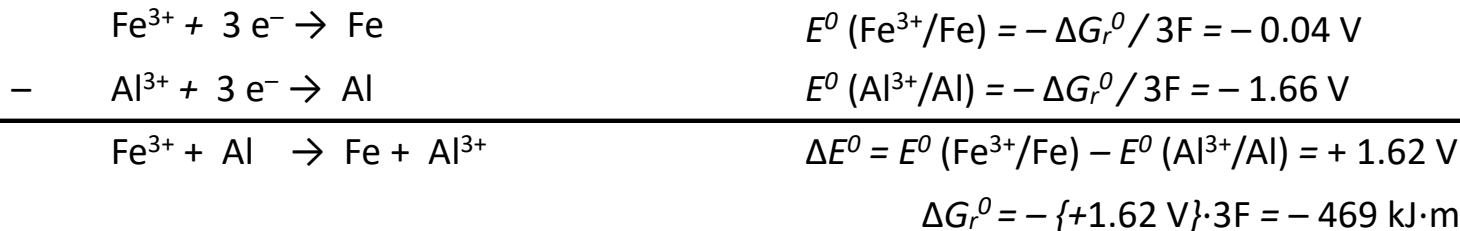
L'additivité des potentiels de demi-piles n'est vraie que dans le cas d'une réaction d'oxydo-réduction globale (pour obtenir la f.é.m. d'une pile). Elle n'est en général pas vraie pour la combinaison de deux demi-réactions (E^0 est une grandeur intensive !).

Exemple : Quelle est l'énergie libre de la réaction globale $\text{Fe}^{3+} + \text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Fe}$?
On connaît $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$, $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ et $E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al})$, mais pas le potentiel $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$.

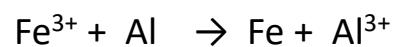


$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -\Delta G_r^0 / 3F = -11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 3F = -0.04 \text{ V}$$

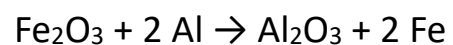
Les potentiels de demi-piles connus, on peut facilement calculer la f.é.m. de la pile :



Aluminothermie



$$\Delta G_r^0 = -469 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_r^0 = -851 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} !$$

Cette réaction rédox extrêmement exothermique est employée en particulier pour la soudure des rails de chemin de fer.



Effet de température

Nous avons vu que la mesure du potentiel standard d'une pile permet d'obtenir directement la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction correspondante par la relation $\Delta G_r^0 = -nF E^0$.

Cette même mesure de E^0 , effectuée à deux températures différentes, T_1 et T_2 , permet facilement d'obtenir l'entropie ΔS_r^0 et l'enthalpie standard de la réaction ΔH_r^0 .

De la définition de l'enthalpie libre de réaction ΔG_r^0 donnée au Chapitre 4 :

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0,$$

En supposant ΔH_r^0 et ΔS_r^0 constants sur un faible intervalle de température $T_2 - T_1$ on peut écrire :

$$\Delta G_r^0(T_2) - \Delta G_r^0(T_1) = \Delta H_r^0 - T_2 \cdot \Delta S_r^0 - \Delta H_r^0 + T_1 \cdot \Delta S_r^0 = \Delta S_r^0 \cdot (T_1 - T_2)$$

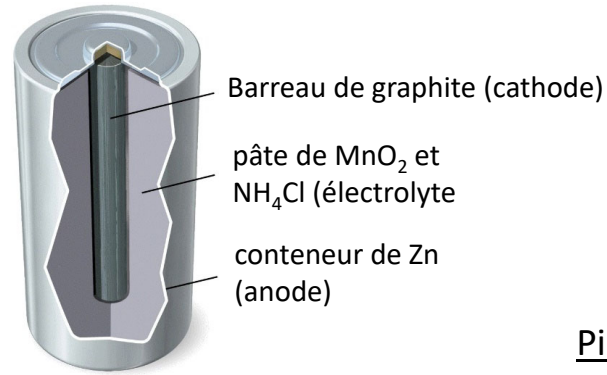
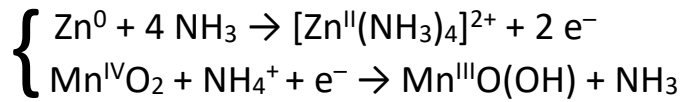
$$\Delta G_r^0 = -nF E^0 \quad \Rightarrow \quad \Delta G_r^0(T_2) - \Delta G_r^0(T_1) = -nF \cdot \{ E^0(T_2) - E^0(T_1) \}$$

$$\Rightarrow \quad \Delta S_r^0 \cdot (T_1 - T_2) = -n \mathcal{F} \cdot \{ E^0(T_2) - E^0(T_1) \}$$

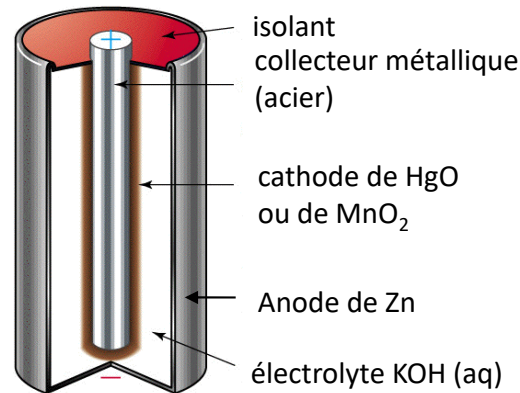
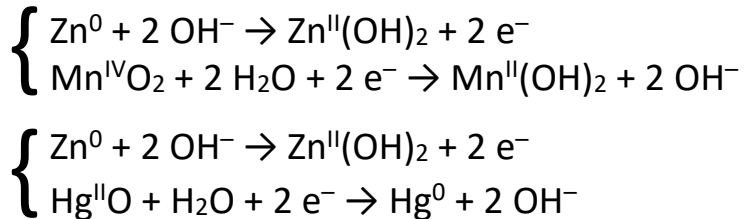
$$\Rightarrow \quad \Delta S_r^0 = n \mathcal{F} \cdot \frac{E^0(T_2) - E^0(T_1)}{T_2 - T_1} \quad \text{et} \quad \Delta H_r^0 = \Delta G_r^0 + T \cdot \Delta S_r^0$$

Piles commerciales

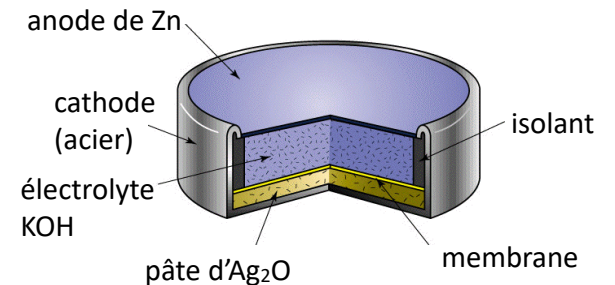
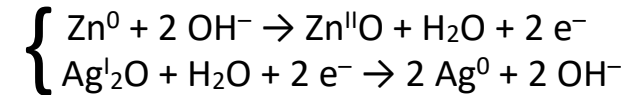
Pile sèche Leclanché (zinc-charbon, $DE = 1.5 \text{ V}$)



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

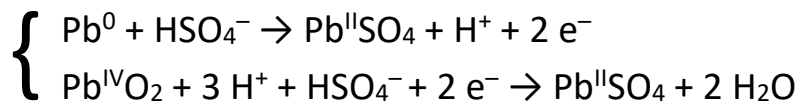


Pile à l'argent ($DE = 1.6 \text{ V}$)

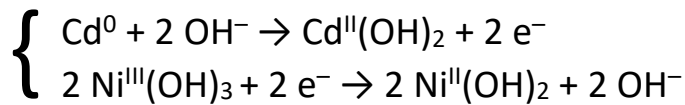


Accumulateurs

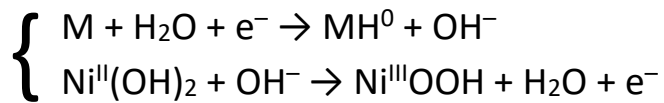
Accumulateur au Pb ($DE = 2.05 \text{ V}$)



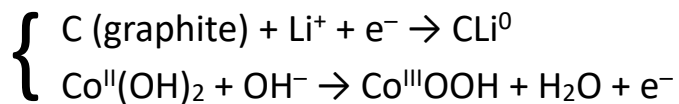
Accumulateur Ni-Cd ($DE = 1.2 \text{ V}$)



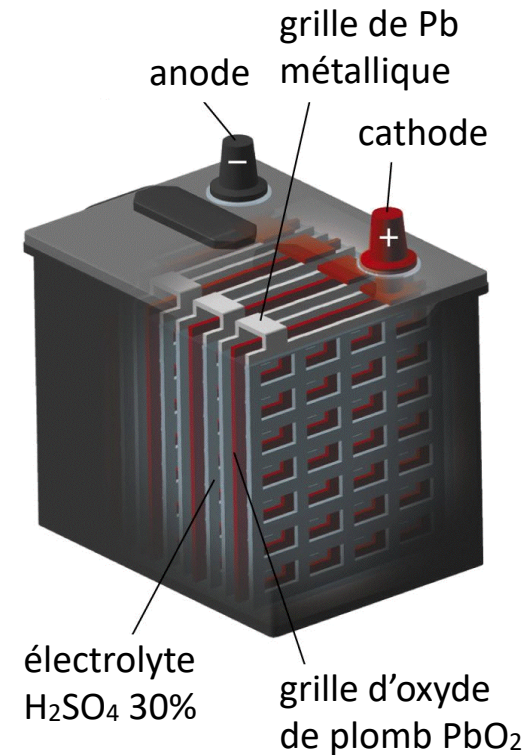
Accumulateur Ni-MH ($DE = 1.2 \text{ V}$)



Accumulateur Li⁺ ($DE = 3.6 \text{ V}$)

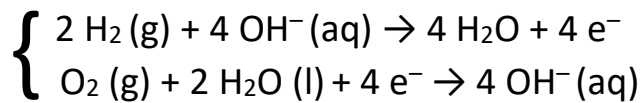


le graphite peut être remplacé par un polymère organique



Pile à combustible

Les piles à combustible sont des cellules galvaniques dont le réducteur et l'oxydant sont fournis en continu depuis l'extérieur. Un exemple de pile à combustible est la pile à hydrogène/ oxygène ou hydrogène/ air.



Un catalyseur permet la dissociation de l'hydrogène H_2 à l'anode et son oxydation en protons. Ces derniers migrent à travers l'électrolyte jusqu'à la cathode, où ils se combinent avec les ions OH^- provenant de la réduction sur un autre catalyseur de l'oxygène O_2 . Les produits de la réaction sont de l'eau, de la chaleur et un travail électrique :

$$\begin{aligned} \Delta E^0 &= E^0(\text{O}_2/\text{OH}^-) - E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) \\ &= + 0.40 \text{ V} - 0 \text{ V} = + 0.40 \text{ V} \end{aligned}$$

