

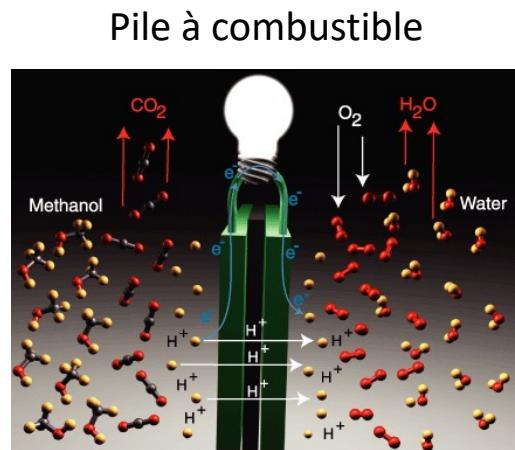
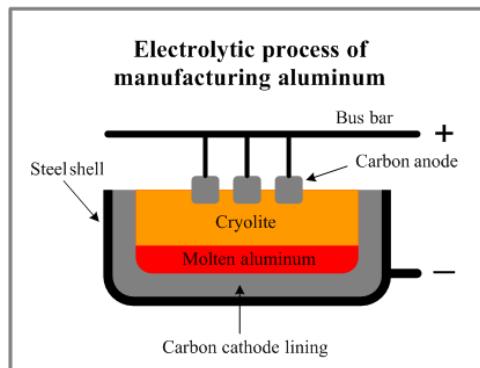
## Transferts d'électrons Electrochimie

Arianna Marchioro

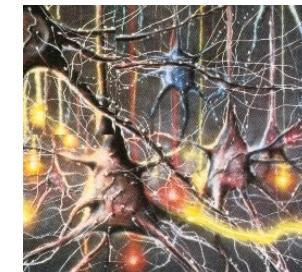
# Electrochimie

Réactions spontanées → génération d'électricité

Utilisation d'électricité → provocation de réactions non-spontanées



**Système nerveux**



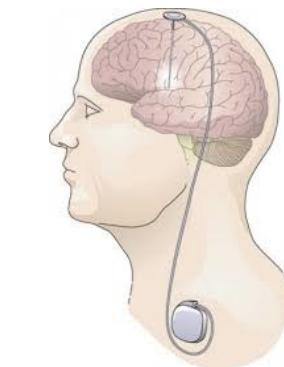
**Accumulateurs**



**Piles**



**Corrosion**



**Stimulation cérébrale (traitement Parkinson)**

# Table de matière

---

- La réaction redox
- Oxydant et réducteur
- Le degré d'oxydation
- Equilibrage d'une réaction redox
- Cellule galvanique (pile Daniel)
- Force électromotrice et enthalpie libre
- Potentiel standard
- Electrolyse

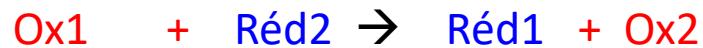
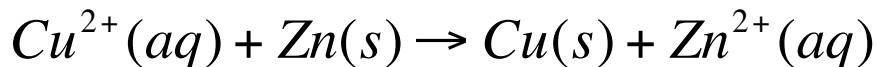
Référence: Hill2: chap. 7.1-7.4; chap. 8.1-8.4

# Transfert d'électrons: réactions REDOX

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

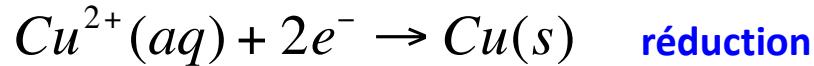
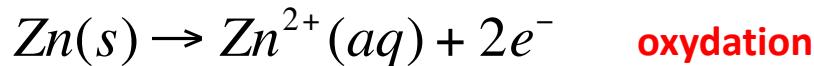
Oxydation : perte d'électrons

Réduction : gain d'électrons

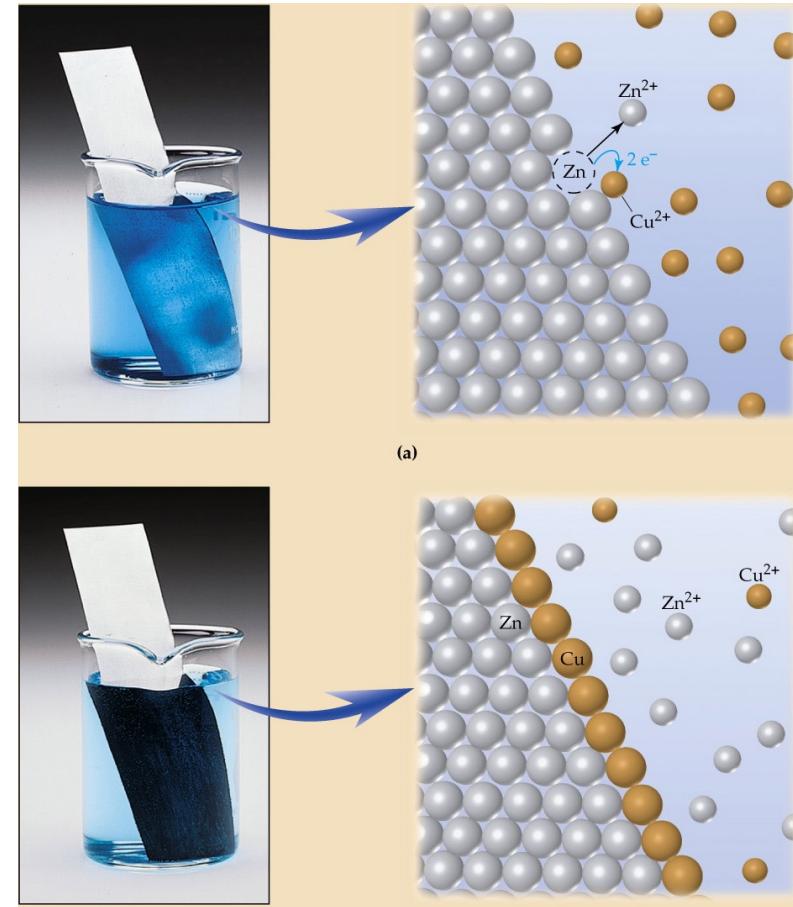


$\Delta G_r^0 < 0$  Réaction spontanée dans le sens direct (gauche à droite)

Séparation en 2 demi-réactions:



Électroneutralité conservée



# Oxydant et réducteur

---

Forme générale d'une réaction d'oxydo-réduction: **Ox1** + **Réd2** → **Réd1** + **Ox2**

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



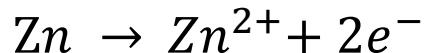
*Exemple:* L'ion cuivre (II)  $\text{Cu}^{2+}$  peut capter 2 électrons pour donner un atome de cuivre Cu :



**Réducteur (Red):** Espèce capable de libérer des électrons (donneur d'électrons)



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



# Demi-équation électronique – les couples redox

---

**Oxydant/Réducteur (Ox/Red):** L'oxydant et le réducteur associés (oxydant/réducteur) forment le couple redox, toujours noté en suivant le sens de réduction!!!

Dans l'écriture d'un couple redox, l'oxydant est placé à gauche et séparé du réducteur par une barre oblique: (Zn<sup>2+</sup>/Zn)

La demi-réaction s'écrit par convention dans le sens d'une réduction Ox + n e<sup>-</sup> → Réd

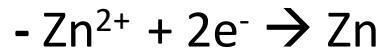


# Demi-équation électronique – les couples rédox

---



Cu<sup>2+</sup> est l'oxydant, la réaction est la **réduction**



Zn est le réducteur, la réaction est **l'oxydation**

---



# Le degré d'oxydation (D.O.)

---

- Le degré d'oxydation (d.o) indique le nombre d'électrons que chaque atome aurait donné ou reçu par rapport à l'état neutre si les liaisons dans lesquelles ces atomes sont impliqués **étaient de nature purement ionique**.
- Si l'électronégativité des deux atomes liés est la même (par exemple, si les atomes liés sont un même élément), alors la liaison ne contribue pas au calcul du d.o.
- Chaque liaison est considérée comme ionique, càd formellement, on transfère pour chaque liaison les électrons sur l'atome le plus électronégatif.
- On fait ainsi apparaître une charge fictive de -1 sur O, de +1 sur H, et de +4 sur C:



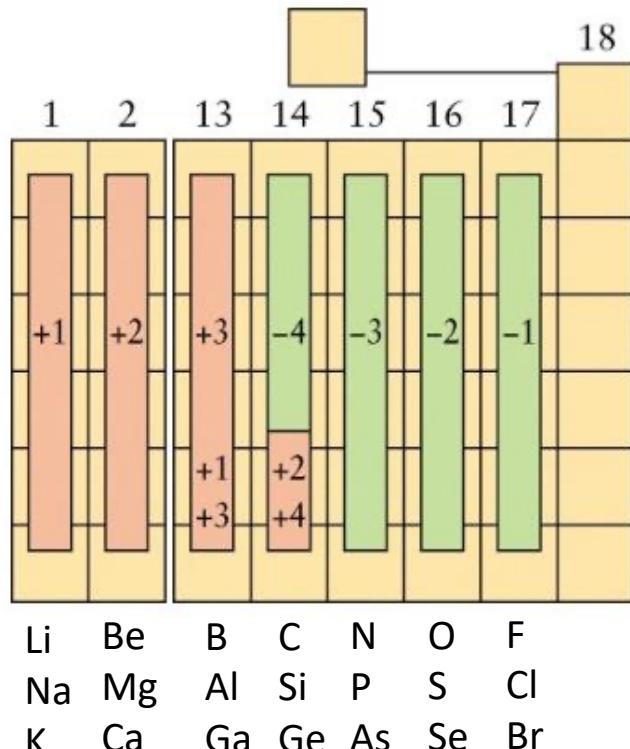
# Règles définissant le degré d'oxydation dans un composé

---

- L'atome le **plus électronégatif** est considéré comme **recevant les électrons**
- Le **fluor** a toujours un d.o. égal à **-1**
- Les **métaux alcalins** (Li, Na, etc.) ont toujours un d.o. égal à **+1**
- 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**
- L'**oxygène** a le plus souvent un d.o. égal à **-2**, à l'exception des peroxydes
- Dans une **espèce chimique neutre, 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

# Degré d'oxydation (DO)

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



Les plus courants!!!

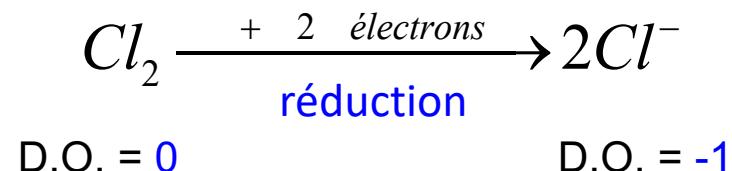
## Degré d'oxydation (D.O.)

On assigne à chaque élément un degré d'oxydation:

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

**Ion monoatomique** : d.o.= charge

Elément sous **forme élémentaire** : d.o = 0



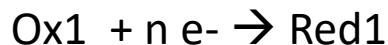
## D.O. du soufre dans SO<sub>2</sub>?

## D.O. du soufre dans $\text{SO}_4^{2-}$ ?

# Équilibrage des équations rédox



Forme générale

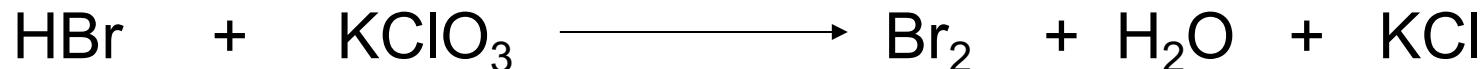


Peut toujours s'écrire comme une combinaison linéaire de deux semi-réactions



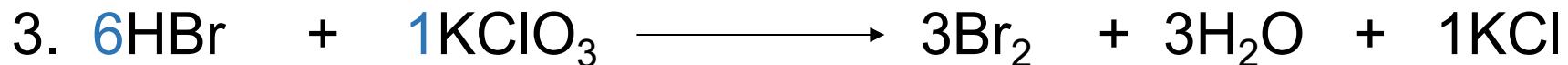
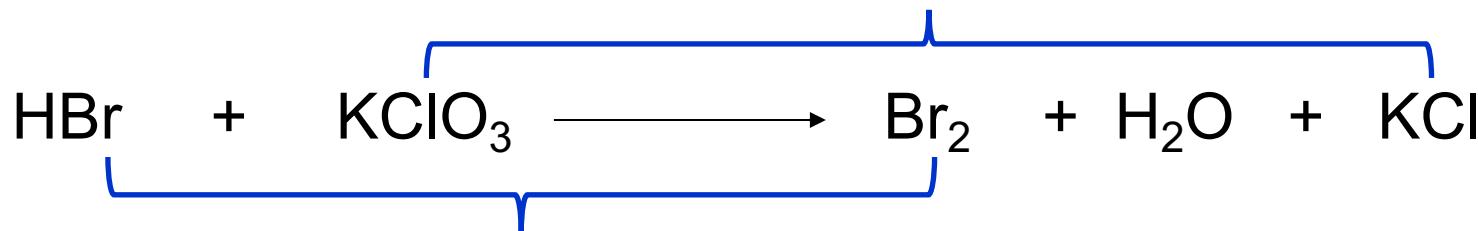
1. Repérer les éléments dont le **degré d'oxydation (D.O.) change** au cours de la réaction.
2. Le nombre d'électrons **cédés** par le réducteur doit être égal au nombre d'électrons **acquis** par l'oxydant; ceci permet de trouver **quatre coefficients**.
3. S'il figure dans l'équation d'autres substances 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**.

# Équilibrage d'une réaction chimique rédox



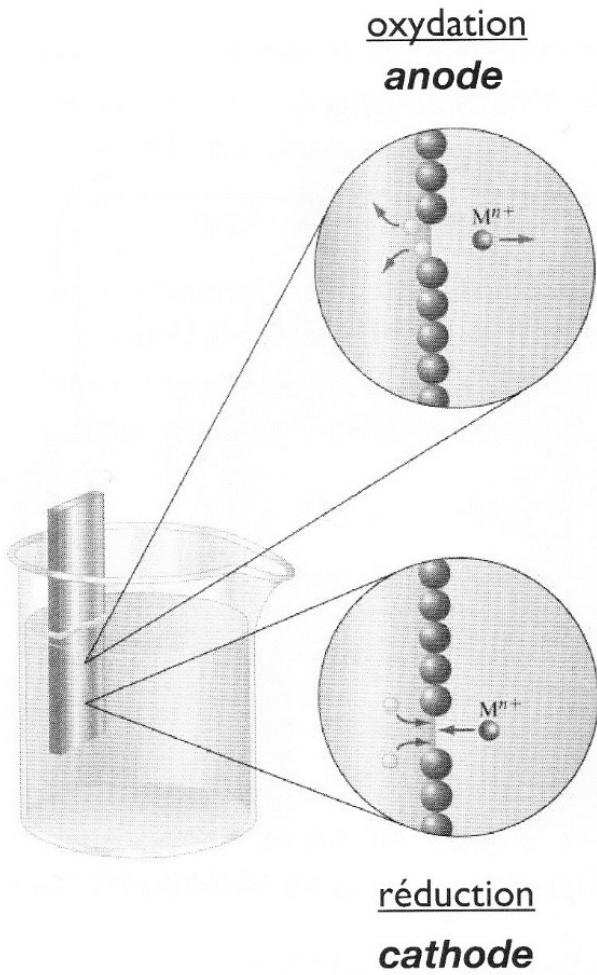
1. Eléments dont le DO change : Br, Cl

2.



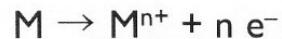
\* Cette équation chimique s'équilibre assez facilement sans considérer le nombre d'électrons transférés, ce qui n'est pas toujours le cas.

# 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.

- 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**.

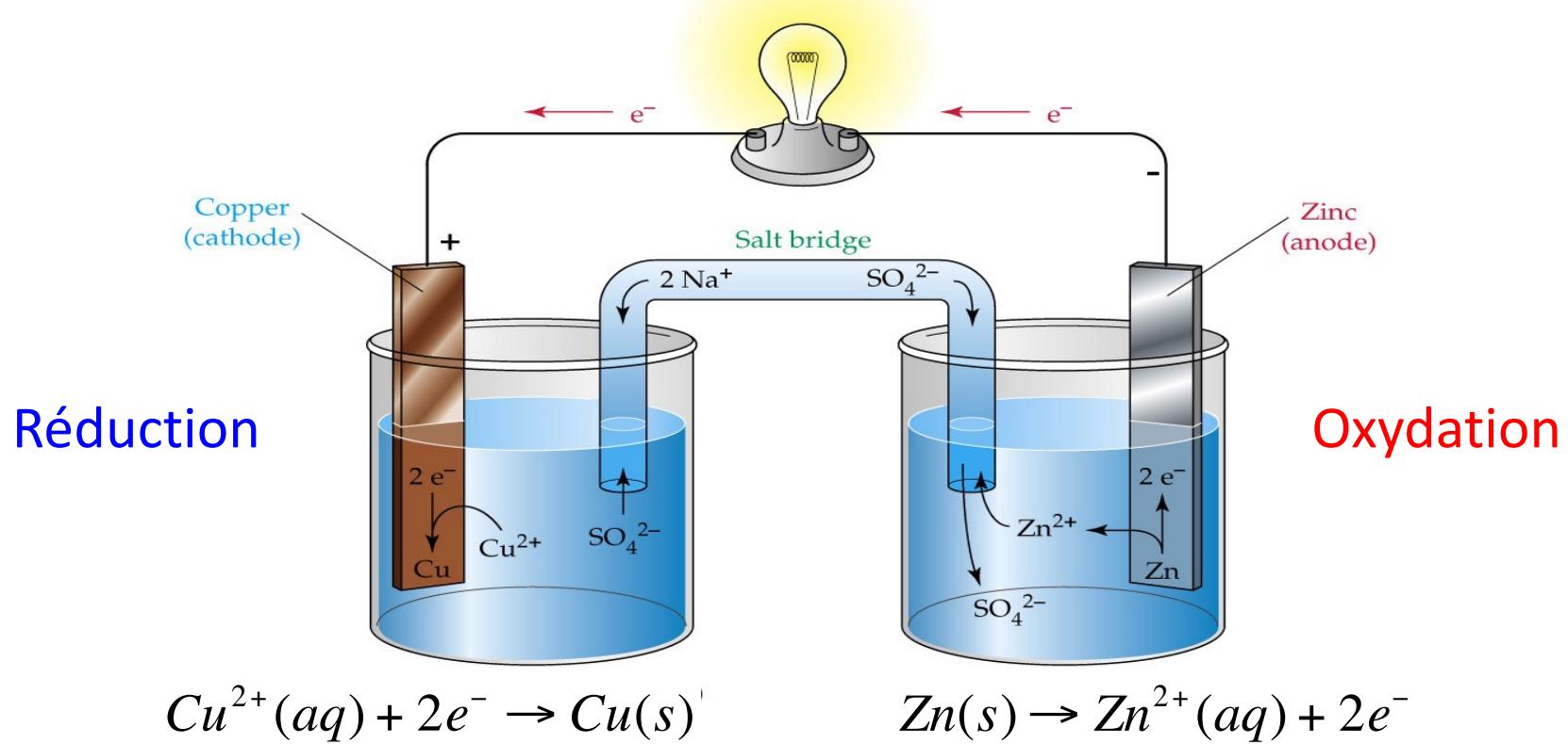
- Des électrons provenant du métal réduisent des ions  $M^{n+}$  en solution et se déposent sur le solide sous forme d'atomes M :



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

# Cellule galvanique: pile Daniell (1836)

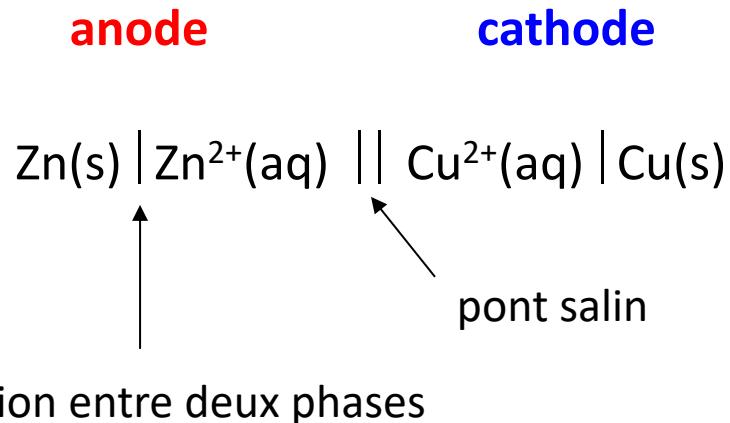
On peut **séparer spatialement** les demi-réactions et les **relier électriquement** pour créer une pile électrochimique (aussi appelée cellule galvanique)



- Une réaction chimique spontanée provoque un **flux d'électrons de l'anode vers la cathode**.
- Le **pont salin** est nécessaire pour assurer l'électroneutralité des solutions.

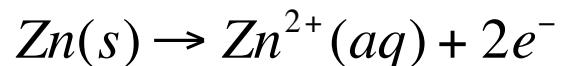
# Notation pour une cellule galvanique (pile)

Par convention on place l'électrode négative (**anode**) à gauche



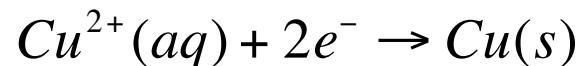
Déf.: Anode

réaction anodique = oxydation  
voyelle-voyelle



Déf.: Cathode

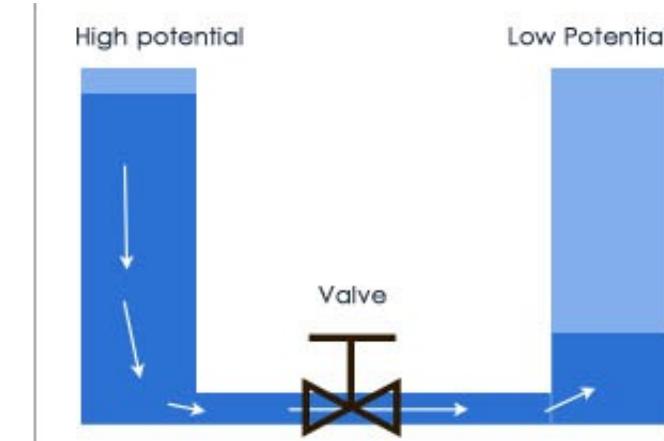
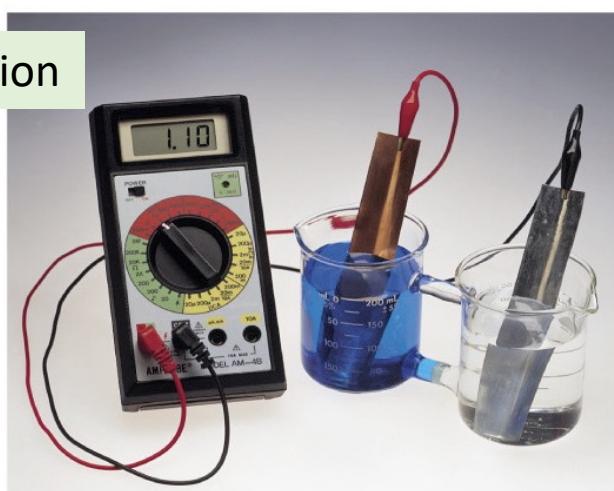
réaction cathodique = réduction  
consonne-consonne



# Force électromotrice (tension) d'une pile

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

f.é.m. = Tension



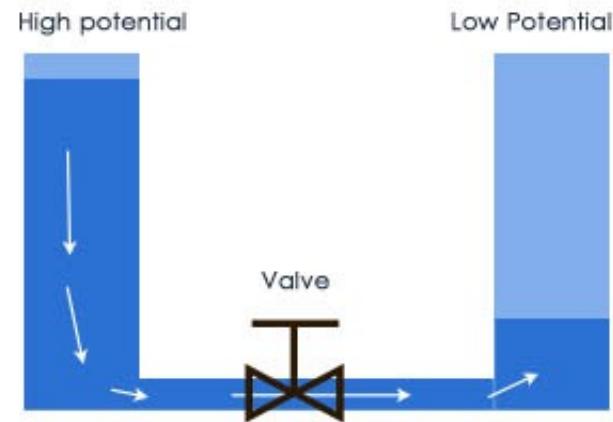
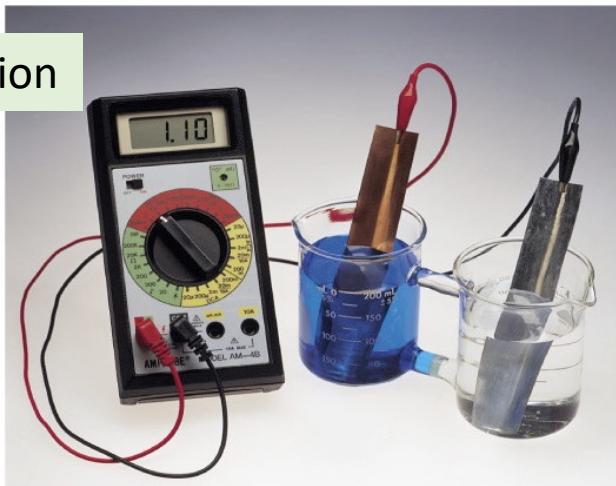
- On mesure la f.é.m. avec un voltmètre **en l'absence de courant** (pile thermodynamique)
- On note  $\Delta E^0$  la force électromotrice mesurée dans les conditions standard

f.é.m = voltage = travail / charge:

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

# Force électromotrice (tension) d'une pile

f.e.m. = Tension



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

# Force électromotrice et enthalpie libre

---

Pile: conversion de l'énergie chimique en énergie électrique

$\Delta G_r^0$  = travail maximal (non-pV) qu'une réaction chimique peut fournir

$$\Delta G_r^0 = -z \cdot F \cdot \Delta E^0$$

$$\left[ \frac{C}{mol} \cdot V = \frac{C}{mol} \cdot \frac{J}{C} = J/mol \right]$$

$\Delta E^0$  = potentiel standard, mesuré à l'état standard ( $p_{gaz} = 1$  bar,  $c^0 = 1$  mol/L,  $T = 298$  K)

$z$  = nombre d'électrons transférés

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

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

Exemple:  $\Delta G_r^0$  pour la pile Daniell,  $\Delta E^0 = 1.1$  V:

$$\Delta G_r^0 = -zF\Delta E^0$$

# Potentiel standard et constante d'équilibre

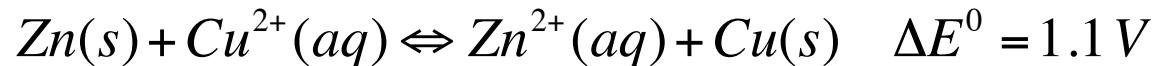
---

En combinant les équations:

on obtient:

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

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



$$\ln K = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1.6 \cdot 10^{37}$$

**L'équilibre est totalement déplacé vers la droite: Production de Cu(s) et Zn<sup>2+</sup>**

# Potentiel standard d'électrode, $E^0$ (Volt)

Par convention,  $E^0$  sera la force électromotrice ( $\Delta E^0$ ) 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 ( $E^0=0$ ):

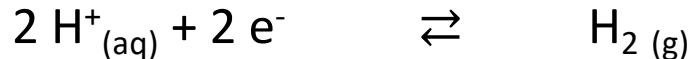
$$\Delta E^0(\text{pile}) = E^0(\text{cathode}) - E^0(\text{anode})$$

pôle positif  
de la pile

pôle négatif  
de la pile

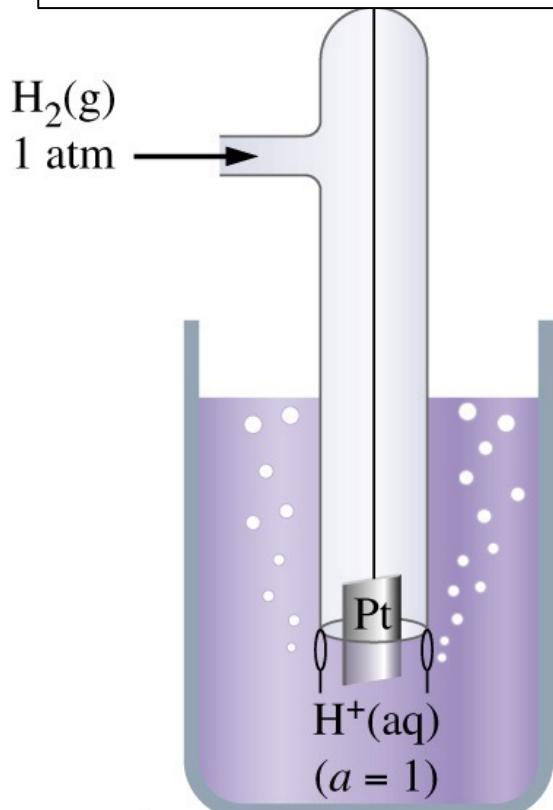
Électrode standard d'hydrogène: Couple ( $H^+/H_2$ )

sur Pt



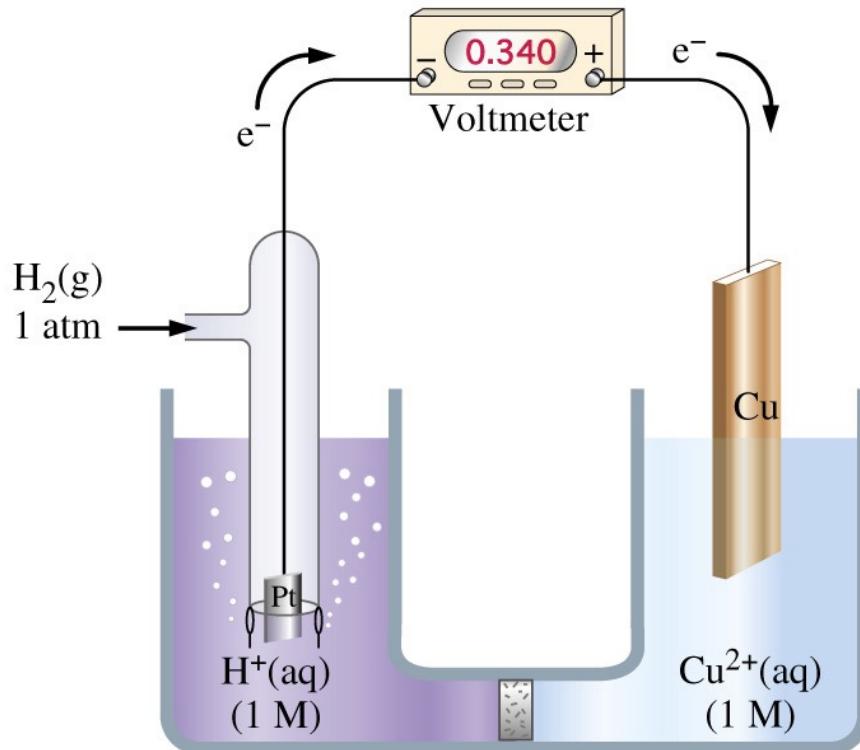
Par définition :  $E^0(H^+, H_2) = 0.00 \text{ V}$  à toute température

L'électrode de Pt est inerte!!

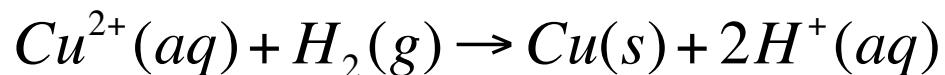


# Mesure du potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

$\text{Pt(s)} \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^+(\text{aq}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Cu(s)}$

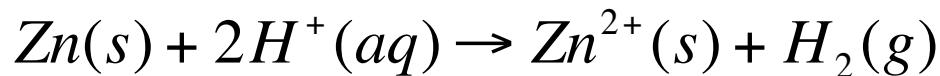
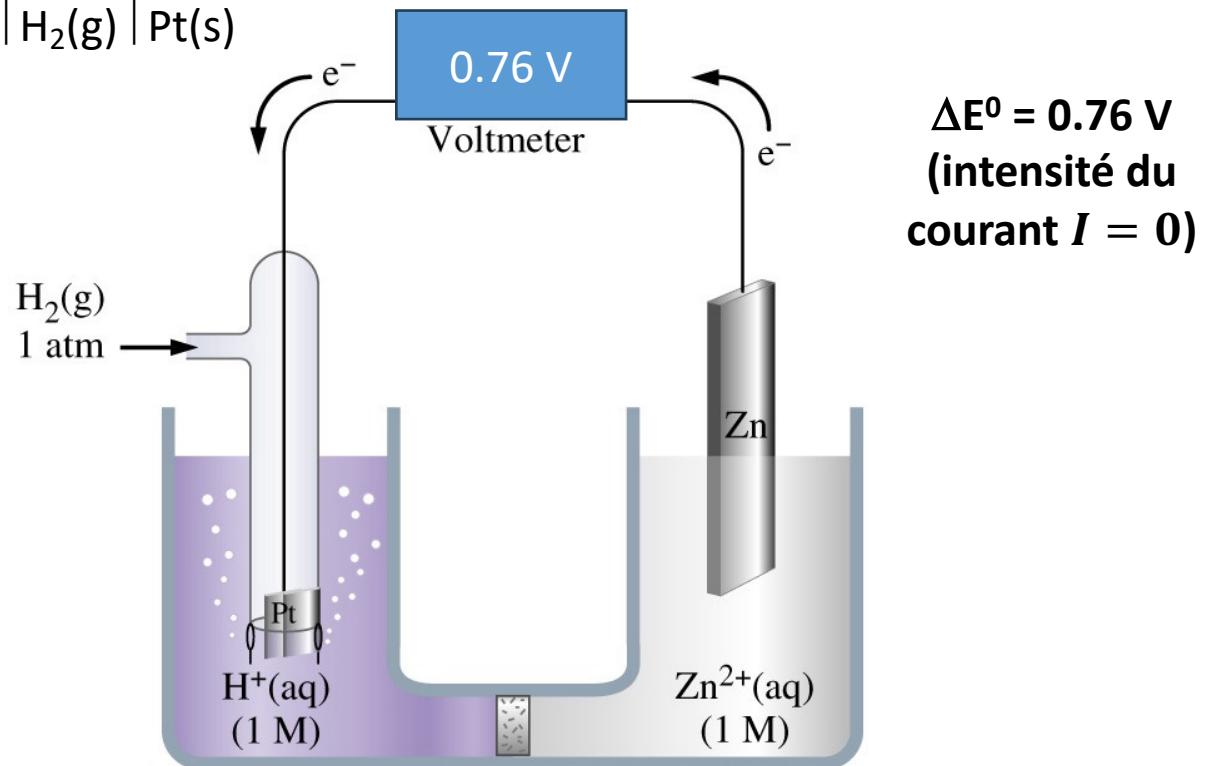


$\Delta E^0 = 0.34 \text{ V}$   
(intensité du courant  $I = 0$ )



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

# Mesure du potentiel standard du couple $Zn^{2+}/Zn$



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

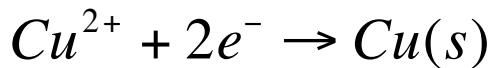
# Force électromotrice d'une cellule galvanique (pile)

---

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

Pôle +

Cathode: lieu de la réduction



Pôle -

Anode: lieu de l'oxydation



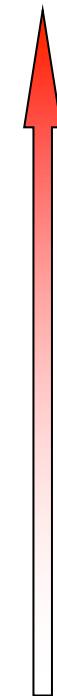
$$\Delta E^0 = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn} = 0.337V - (-0.763V) = 1.10V$$

# Potentiels standard d'électrode, $E^0$

- 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

Réduction favorable  
**GRAND POUVOIR  
OXYDANT**

| 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             |



Pouvoir oxydant

Réduction défavorable  
Oxydation favorisée  
**GRAND POUVOIR  
REDUCTEUR**

Tableau 7.1 Potentiels d'électrode standard à 25 °C

| Demi-réaction de réduction   |  |        | $E^\circ$ (V)               |  |
|--|--|--------|-----------------------------|--|
| Agent oxydant plus fort  |  |        |                             |  |
| $\text{F}_2(g) + 2 \text{e}^-$   | → 2 $\text{F}^-(aq)$                                     | 2,87   | Agent réducteur plus faible |  |
| $\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2 \text{H}^+(aq) + 2 \text{e}^-$               | → 2 $\text{H}_2\text{O}(l)$                              | 1,78   |                             |  |
| $\text{PbO}_2(s) + 4 \text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2 \text{e}^-$ | → $\text{PbSO}_4(s) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$           | 1,69   |                             |  |
| $\text{MnO}_4^-(aq) + 4 \text{H}^+(aq) + 3 \text{e}^-$                     | → $\text{MnO}_2(s) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$            | 1,68   |                             |  |
| $\text{MnO}_4^-(aq) + 8 \text{H}^+(aq) + 5 \text{e}^-$                     | → $\text{Mn}^{2+}(aq) + 4 \text{H}_2\text{O}(l)$         | 1,51   |                             |  |
| $\text{Au}^{3+}(aq) + 3 \text{e}^-$  | → $\text{Au}(s)$   | 1,50   |                             |  |
| $\text{PbO}_2(s) + 4 \text{H}^+(aq) + 2 \text{e}^-$                        | → $\text{Pb}^{2+}(aq) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$         | 1,46   |                             |  |
| $\text{Cl}_2(g) + 2 \text{e}^-$  | → 2 $\text{Cl}^-(aq)$                                    | 1,36   |                             |  |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14 \text{H}^+(aq) + 6 \text{e}^-$        | → 2 $\text{Cr}^{3+}(aq) + 7 \text{H}_2\text{O}(l)$       | 1,33   |                             |  |
| $\text{O}_2(g) + 4 \text{H}^+(aq) + 4 \text{e}^-$                          | → 2 $\text{H}_2\text{O}(l)$                              | 1,23   |                             |  |
| $\text{MnO}_2(s) + 4 \text{H}^+(aq) + 2 \text{e}^-$                        | → $\text{Mn}^{2+}(aq) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$         | 1,21   |                             |  |
| $\text{I}_3^-(aq) + 6 \text{H}^+(aq) + 5 \text{e}^-$                       | → $\frac{1}{2} \text{I}_2(aq) + 3 \text{H}_2\text{O}(l)$ | 1,20   |                             |  |
| $\text{Br}_2(l) + 2 \text{e}^-$  | → 2 $\text{Br}^-(aq)$                                    | 1,09   |                             |  |
| $\text{VO}_2^+(aq) + 2 \text{H}^+(aq) + \text{e}^-$                        | → $\text{VO}^{2+}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$           | 1,00   |                             |  |
| $\text{NO}_3^-(aq) + 4 \text{H}^+(aq) + 3 \text{e}^-$                      | → $\text{NO}(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$               | 0,96   |                             |  |
| $\text{ClO}_2(g) + \text{e}^-$   | → $\text{ClO}_2^-(aq)$                                   | 0,95   |                             |  |
| $\text{Ag}^+(aq) + \text{e}^-$   | → $\text{Ag}(s)$   | 0,80   |                             |  |
| $\text{Fe}^{3+}(aq) + \text{e}^-$  | → $\text{Fe}^{2+}(aq)$                                   | 0,77   |                             |  |
| $\text{O}_2(g) + 2 \text{H}^+(aq) + 2 \text{e}^-$                          | → $\text{H}_2\text{O}_2(aq)$                             | 0,70   |                             |  |
| $\text{MnO}_4^-(aq) + \text{e}^-$  | → $\text{MnO}_4^{2-}(aq)$                                | 0,56   |                             |  |
| $\text{I}_2(s) + 2 \text{e}^-$   | → 2 $\text{I}^-(aq)$                                     | 0,54   |                             |  |
| $\text{Cu}^+(aq) + \text{e}^-$   | → $\text{Cu}(s)$   | 0,52   |                             |  |
| $\text{O}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(l) + 4 \text{e}^-$                   | → 4 $\text{OH}^-(aq)$                                    | 0,40   |                             |  |
| $\text{Cu}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^-$  | → $\text{Cu}(s)$   | 0,34   |                             |  |
| $\text{SO}_4^{2-}(aq) + 4 \text{H}^+(aq) + 2 \text{e}^-$                   | → $\text{H}_2\text{SO}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$    | 0,20   |                             |  |
| $\text{Cu}^{2+}(aq) + \text{e}^-$  | → $\text{Cu}^+(aq)$                                      | 0,16   |                             |  |
| $\text{Sn}^{4+}(aq) + 2 \text{e}^-$  | → $\text{Sn}^{2+}(aq)$                                   | 0,15   |                             |  |
| $2 \text{H}^+(aq) + 2 \text{e}^-$  | → $\text{H}_2(g)$  | 0      |                             |  |
| $\text{Fe}^{3+}(aq) + 3 \text{e}^-$  | → $\text{Fe}(s)$   | -0,036 |                             |  |
| $\text{Pb}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^-$  | → $\text{Pb}(s)$   | -0,13  |                             |  |
| $\text{Sn}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^-$  | → $\text{Sn}(s)$   | -0,14  |                             |  |
| $\text{Ni}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^-$  | → $\text{Ni}(s)$   | -0,23  |                             |  |
| $\text{Cd}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^-$  | → $\text{Cd}(s)$   | -0,40  |                             |  |
| $\text{Fe}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^-$  | → $\text{Fe}(s)$   | -0,45  |                             |  |
| $\text{Cr}^{3+}(aq) + \text{e}^-$  | → $\text{Cr}^{2+}(aq)$                                   | -0,50  |                             |  |
| $\text{Cr}^{3+}(aq) + 3 \text{e}^-$  | → $\text{Cr}(s)$   | -0,73  |                             |  |
| $\text{Zn}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^-$  | → $\text{Zn}(s)$   | -0,76  |                             |  |
| $2 \text{H}_2\text{O}(l) + 2 \text{e}^-$                                   | → $\text{H}_2(g) + 2 \text{OH}^-(aq)$                    | -0,83  |                             |  |
| $\text{Mn}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^-$  | → $\text{Mn}(s)$   | -1,18  |                             |  |
| $\text{Al}^{3+}(aq) + 3 \text{e}^-$  | → $\text{Al}(s)$   | -1,66  |                             |  |
| $\text{Mg}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^-$  | → $\text{Mg}(s)$   | -2,37  |                             |  |
| $\text{Na}^+(aq) + \text{e}^-$   | → $\text{Na}(s)$   | -2,71  |                             |  |
| $\text{Ca}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^-$  | → $\text{Ca}(s)$   | -2,76  |                             |  |
| $\text{Ba}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^-$  | → $\text{Ba}(s)$   | -2,90  |                             |  |
| $\text{K}^-(aq) + \text{e}^-$  | → $\text{K}(s)$  | -2,92  |                             |  |
| $\text{Li}^+(aq) + \text{e}^-$   | → $\text{Li}(s)$   | -3,04  | Agent réducteur plus fort   |  |

# Utilisation du tableau



# 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

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

$$E^0 (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1.36\text{V}$$

$$E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{V}$$

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

**Réaction 1:** oxydation du fer par chlore

$\Delta G_r^0 < 0 \rightarrow$  réaction spontanée

# Prévision du sens d'une réaction rédox

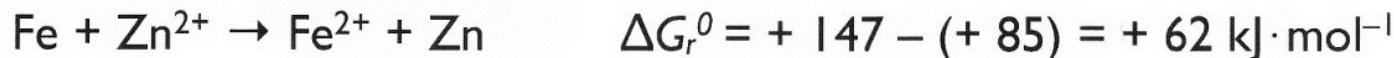
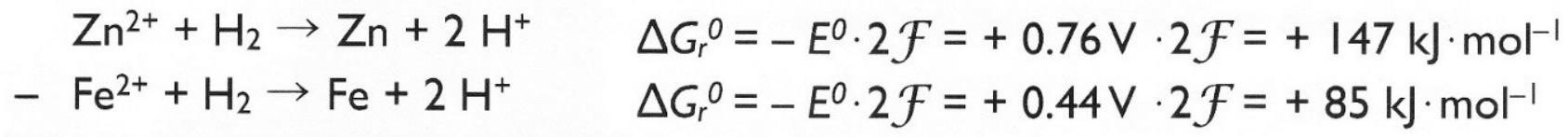
---

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

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 2:** remplaçant chlore  $\text{Cl}_2$  par  $\text{Zn}^{2+}$ :



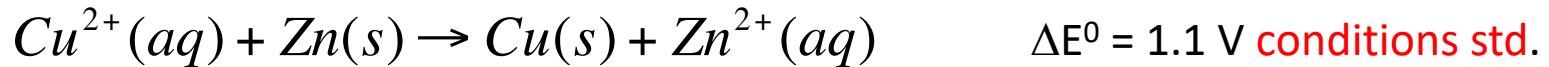
$\Delta G_r^0 > 0 \rightarrow$  réaction non spontanée

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

# Effet de la concentration des réactifs

Pendant l'utilisation d'une pile, sa tension diminue: les concentrations des réactifs et produits des couples redox changent!

$$[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 1 \text{ mol/l}$$



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

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

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

L'équation de Nernst

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

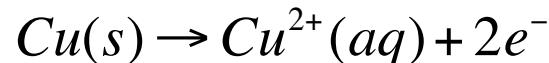
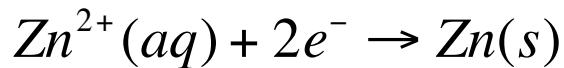
Quand la réaction redox atteint l'équilibre:  $\Delta E=0$ , la pile est "plate".

# Applications d'électrochimie: électrolyse

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

Zn cathode  
-  
réduction

La cathode reste le siège de la réduction mais devient négative

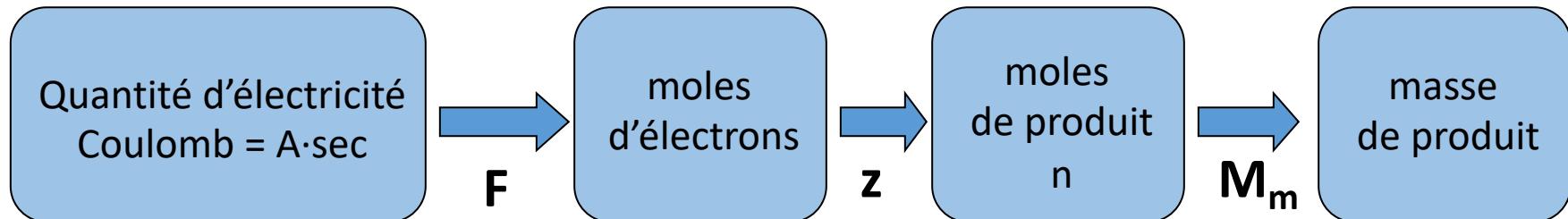


Cu anode  
+  
oxydation

L'anode reste le siège de l'oxydation mais devient positive

# 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

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

I : l'intensité du courant [A]

t: temps [s]

z: nombre d'électrons transférés pour former le produit

# Résumé

---

- Une réaction d'**oxydoréduction** peut être décomposée en **deux demi-réactions**, l'une relative à **l'oxydation**, et l'autre, à la **réduction**. L'oxydation et la réduction sont toujours présentes simultanément dans une réaction redox.
- 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**.
- Le réactif qui subit une réduction est l'**agent oxydant**, et celui qui subit une oxydation est l'**agent réducteur**.
- 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** à laquelle on a assigné un potentiel de zéro. Dans une réaction, la force électromotrice standard de la pile  $E_{pile}^0$  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  $\Delta G_r^0 = - nF E_{pile}^0$ .
- Dans une **cellule électrolytique**, le courant électrique fourni par une source externe produit des transformations non spontanées (loi de Faraday)

# À retenir du cours

---

- Identifier l'oxydant et le réducteur d'une réaction
- Déterminer le nombre d'oxydation
- Écrire et équilibrer les équations chimiques de réactions redox
- Exprimer les oxydations et les réductions sous forme de demi-réactions
- Savoir la notation pour une cellule galvanique(pile)
- Savoir utiliser les tables de potentiel standard
- Calculer un potentiel standard de pile et d'électrode respectivement
- Déterminer une constante d'équilibre à partir de la mesure d'un potentiel de pile et des tables de potentiel standard
- Calculer la variation d'enthalpie libre d'une réaction redox
- Décrire une électrolyse
- Calculer la quantité de produit formé au cours de l'électrolyse (loi de Faraday)