

Thème Électrochimie

Oxydo-réduction

1) Les notions d'oxydation et de réduction

Comme les réactions acido-basiques, les réactions d'oxydoréductions forment une grande catégorie de réactions chimiques. Les termes "oxydation" et "réduction" sont très anciens mais, comme dans le cas des acides et des bases, leurs définitions ont évolué.

Le terme "**oxydation**" remonte à Lavoisier qui a découvert l'élément oxygène en 1774. Dans sa définition initiale, l'oxydation signifie : **combinaison d'un élément avec l'oxygène**.

Le terme "**réduction**", tiré de la métallurgie, signifie à l'origine : **extraction d'un métal de son oxyde**.

Notions historiques	
Oxydation $2.Hg + O_2 = 2.HgO$ Combinaison d'un élément avec l'oxygène	Réduction $FeO + C = CO + Fe$ Extraction d'un métal de son oxyde.

Pendant longtemps, les chimistes ont utilisé ces termes selon leurs significations originelles mais il est apparu que, du point de vue de la théorie réactionnelle, les combinaisons d'un élément avec l'oxygène et les extractions d'un métal de son oxyde ne constituent pas de catégories à part de réactions chimiques.

Ainsi, par exemple, le cuivre réagit de façon comparable avec l'oxygène, le chlore et le soufre. Ces réactions ont toutes un point commun : Le métal se lie à un élément plus électronégatif que lui, auquel il cède des électrons. C'est pourquoi le terme "oxydation" a pris une signification plus étendue.

$2.Cu + O_2 = 2 CuO$ $Cu + Cl_2 = CuCl_2$ $8.Cu + S_8 = 8 CuS$	Ces réactions sont strictement analogues : Dans ces trois cas, l'atome de cuivre perd 2 électrons pour former le cation Cu^{2+} , tandis que les atomes non- métalliques acceptent des électrons pour donner les anions O^{2-} , Cl^- et S^{2-} .
--	---

Le terme "**oxydation**" a été généralisé en le rendant indépendant de l'élément oxygène et en le basant sur la **perte d'électrons**. Réciproquement, le terme "**réduction**" est devenu indépendant des métaux et signifie : **gain d'électrons**.

2) Le concept de couples redox

Redéfinit sur une base électronique, l'**oxydation** est associée à une **perte d'électrons**, alors que la **réduction** est associée à un **gain d'électrons**. Les réactifs qui subissent une perte ou un gain d'électron s'appellent alors, respectivement, réducteurs et oxydants.

Oxydant (Ox) : réactif capable de recevoir un ou plusieurs électrons

Exemple : $I_2 + 2e^- = 2.I^-$

Réducteur (Red) : réactif capable de céder un ou plusieurs électrons

Exemple : $Na = Na^+ + 1e^-$

Ainsi définit, les réactions d'oxydoréduction (réactions redox) se présentent comme des processus de transfert électronique. Un oxydant qui reçoit des électrons devient un réducteur et un réducteur qui cède des électrons devient un oxydant. Oxydant et réducteur forment un couple dit couple redox.

Oxydoréduction : processus de transfert d'électrons	
Couples redox :	$Ox + ne^- = Red$

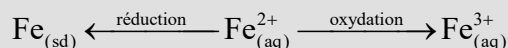
Thème Électrochimie

Ces pertes ou gains d'électrons sont des processus réversibles. Toutes les transformations qui viennent d'être données comme exemples peuvent être prises à l'envers, autrement dit, à chaque réducteur correspond un oxydant et vice-versa. Certaines entités peuvent se comporter, selon les circonstances (c'est-à-dire vis-à-vis du partenaire réactionnel), soit comme réducteur, soit comme oxydant. De telles espèces sont appelées ampholytes redox.

Ainsi le cation ferreux, $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, se comporte comme un oxydant vis-à-vis d'une entité facilement oxydable

Ampholytes redox : entité pouvant fonctionner soit comme réducteur, soit comme oxydant

Exemple : $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$



comme l'anion I^- , qu'il transforme en I_2 , devenant lui-même du fer métallique. Mais vis-à-vis de l'oxygène, qui est lui-même un oxydant puissant, le cation ferreux se comporte en tant que réducteur en donnant l'anion HO^- et subissant lui-même une oxydation en cation ferrique, $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$.

3) L'état d'oxydation

Dans un composé, chaque élément se trouve dans un état d'oxydation bien défini. Cet état est caractérisé par le nombre d'oxydation ou degré d'oxydation qui sont deux termes synonymes.

3-a) Nombre d'oxydation (ou degré d'oxydation)

Le nombre d'oxydation caractérise l'état d'oxydation d'un élément dans un composé. C'est un nombre entier, positif ou négatif, qui indique l'importance de la perte ou du gain d'électrons de cet élément dans le composé considéré par rapport à l'atome neutre.

Convention d'écriture : En cas de nécessité, le nombre d'oxydation doit être indiqué **au-dessus du symbole de l'élément** dans une formule brute ou développée.

Le concept de l'état d'oxydation est très utile pour l'établissement des équations stœchiométriques des processus redox. Cependant, ce concept n'est qu'un formalisme. L'état d'oxydation n'étant pas une propriété intrinsèque de l'atome, il faut, par conséquent, appliquer des règles strictes pour attribuer le nombre d'oxydation à un élément dans un composé donné.

3-b) Règles pour l'attribution du nombre d'oxydation selon la définition

Atomes isolés et neutres = 0

Groupe I = I toujours

Groupe II = II toujours

Ions monoatomiques = valeur algébrique de leur charge ionique.

H = I avec un non métal

H = -I avec un métal

O = -II dans tous les cas sauf

O = -I dans les peroxyde (H_2O_2)

O = II avec le fluor

F = -I toujours

Halogènes autre que le fluor = -I, mais avec l'oxygène et le fluor $n.o > 0$

4) Équilibrage d'une demi-réaction d'oxydoréduction

En milieu acide

Étapes

- 1- Écrire la demi-équation $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$
- 2- Ajuster les nombres stœchiométriques pour assurer la conservation des éléments autres que l'oxygène et l'hydrogène.
- 3- Assurer la conservation de l'élément oxygène en ajoutant des molécules d'eau.
- 4- Assurer la conservation de l'élément hydrogène en ajoutant des protons H^+
- 5- Équilibrer alors le nombre de charges.

Remarque : en milieu basique, il suffit d'ajouter autant d'ions HO^- que d'ions H^+ à gauche et à droite de l'équation, et simplifier $\text{H}^+ + \text{HO}^-$ par H_2O .

5) Réactions d'oxydo-réduction

Une réaction d'oxydo-réduction consiste en un transfert d'électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple. Elle peut être modélisée par une réaction dont l'équation est obtenue à partir des demi-équations des couples mis en jeu.

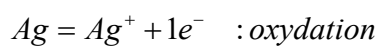
Équation de la réaction

Pour obtenir l'équation de la réaction, il faut écrire les deux demi-équations redox associées aux couples considérés, puis effectuer une **combinaison linéaire de ces équations** afin de faire disparaître les électrons : ils ne doivent pas apparaître dans l'équation finale.

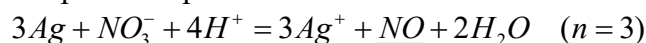
Exemple : Considérons les couples Ag^+/Ag et NO_3^-/NO . On cherche à décrire l'oxydation du l'argent par les ions NO_3^- en faisant intervenir les ions hydrogène.

La réaction d'oxydation du l'argent par les ions NO_3^- s'écrit : $\text{Ag} + \text{NO}_3^- = \text{Ag}^+ + \text{NO}$ mais cette équation n'est pas équilibrée.

On écrit les deux demi-équations :



Au vu des nombres d'électrons considérés, on va écrire une équation de la réaction faisant intervenir 3 électrons, on multiplie donc la première par 3 soit finalement en sommant :



6) Électrochimie

Au cours d'une réaction redox, il y a échange d'électrons entre deux couples. Cet échange peut se faire soit directement entre les deux couples mis en contact, soit en assurant le transfert d'électrons à l'aide fil métallique entre les deux couples séparés.

Demi-cellule électrochimique

Une **demi-cellule ou demi-pile** électrochimique est l'ensemble constitué par les deux entités Ox et Red d'un couple redox et un électrolyte en contact avec le conducteur qui peut être l'une des entités Ox et Red du couple considéré.

Électrode

On appelle **électrode** la jonction avec le circuit extérieur. Par extension, certaines demi-piles sont appelées électrodes. Par exemple : électrode à hydrogène, électrode au calomel...

Cellule électrochimique

Une **cellule électrochimique** (ou galvanique) est l'ensemble constitué par deux demi-cellules reliées par une jonction électrolytique. La jonction électrolytique peut être une paroi poreuse ou un pont électrolytique (un électrolyte fort du type $\text{K}^+, \text{Cl}^-; \text{NH}_4^+, \text{NO}_3^-$... fixé dans un gel).

Chaîne électrochimique

L'usage s'est établi de schématiser la cellule électrochimique par une série de symboles disposés sur une seule ligne typographique.

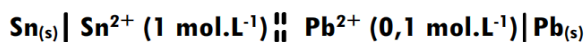
Thème Électrochimie

Cette cellule est schématisée en écrivant la suite des conducteurs rencontrés en allant de l'électrode écrite à gauche à l'autre électrode écrite à droite. On convient de représenter une jonction entre deux phases différentes par une barre verticale et une jonction électrolytique par un double tiret vertical.

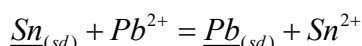


Exemple

Soit la chaîne électrochimique



À cette cellule électrochimique correspond à l'équation chimique :

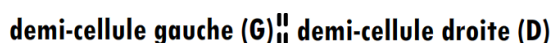


Force électromotrice

La f.e.m d'une cellule électrochimique est la différence de potentiel électrique **en circuit ouvert**¹ entre les bornes.

Le **voltmètre mesure la force électromotrice E** (différence de potentiel) de **la cellule électrochimique** dans le sens algébrique choisi.

La **force électromotrice E** d'une cellule électrochimique schématisée par :



est par convention la différence entre le potentiel électrique de l'électrode de droite ϕ_{bD} et celle de l'électrode de gauche ϕ_{bG} : $E = \phi_{bD} - \phi_{bG}$ (**en circuit ouvert**)

Potentiel d'électrode

Le **potentiel** d'oxydoréduction ou redox ou **d'électrode E(Ox/Red)** d'un couple Ox/Red est par définition la force électromotrice (f.e.m.) de la cellule suivante :



L'électrode **ESH (électrode standard à hydrogène)**, étant par convention la demi-cellule gauche.

Des définitions précédentes, il vient que la f.e.m. de cette cellule peut être reliée aux potentiels de ces deux électrodes :

$$E = E(Ox_1/Red_1)_D - E(H^+/H_2)_G = E(Ox_1/Red_1)_D$$

Potentiel standard d'électrode



Si les constituants de la demi-cellule de droite sont dans leurs état standard², le potentiel d'oxydoréduction correspondant est appelé potentiel standard d'électrode du couple Ox/Red et est noté $E^\ominus (Ox/Red)$

¹ Le circuit électrique est fermé par un **voltmètre de très grande résistance** d'entrée : le courant débité est donc **quasi-nul**. Lorsqu'il n'y a pas de circulation de courant, la différence de potentiel externe est égale au potentiel de la cellule.

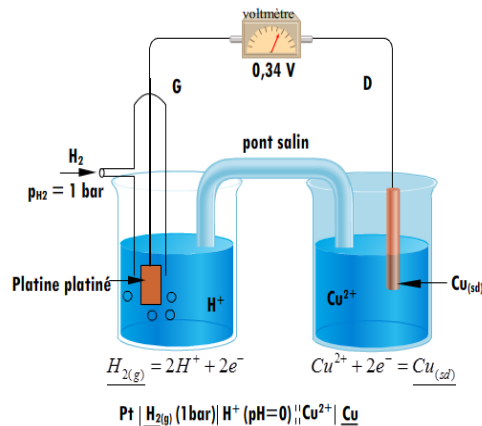
² L'état standard

- La solution est supposée idéale : les solutés ne subissent aucune interaction et la concentration des espèces est égale à 1 mol.L^{-1} .
- Les pressions des espèces gazeuses sont égales à 1 bar.
- Le pH est égal à 0.

Thème Électrochimie

Le potentiel standard d'électrode est positif si l'électrode correspondante constitue le **pôle positif** de la cellule et **négatif** dans le cas contraire.

Exemple 1 :



La *f.e.m.* de cette cellule = le **potentiel d'électrode** :

$$E = E(Cu^{2+}/Cu)_D - E(H^+/H_{2(g)})_G = E(Cu^{2+}/Cu)_D$$

La *f.e.m.* standard de cette cellule = **Le potentiel standard d'électrode**

$$E^\ominus = E^\ominus(Cu^{2+}/Cu)_D - E^\ominus(H^+/H_{2(g)})_G = E^\ominus(Cu^{2+}/Cu)_D$$

Le **pôle positif** de la cellule est celui qui présente le plus élevé potentiel électrique.

Le **pôle négatif** de la cellule est celui qui présente le plus faible potentiel électrique.

Par exemple dans notre cas : Dans les conditions standard $E^\ominus = E^\ominus(Cu^{2+}/Cu)_D = 0,34 V$

Le signe positif qui affecte le potentiel redox du couple Cu^{2+}/Cu reflète que la réaction $Cu^{2+} + H_{2(g)} = Cu + 2H^+$, évolue spontanément dans le sens direct.

Exemple 2 :

La *fem* de cette cellule : $E = E(Zn^{2+}/Zn)_D - E(H^+/H_{2(g)})_G$

La *fem* standard de cette cellule :

$$E^\ominus = E^\ominus(Zn^{2+}/Zn)_D - E^\ominus(H^+/H_{2(g)})_G$$

Par exemple dans ce cas :

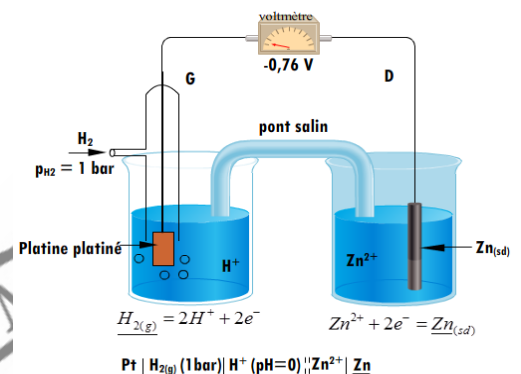
$$E^\ominus = E^\ominus(Zn^{2+}/Zn)_D = -0,76 V$$

Le signe **négatif** qui affecte le potentiel redox du couple

Zn^{2+}/Zn reflète que la réaction $Zn^{2+} + H_{2(g)} = Zn + 2H^+$ ne procède **pas spontanément** que dans le sens inverse.

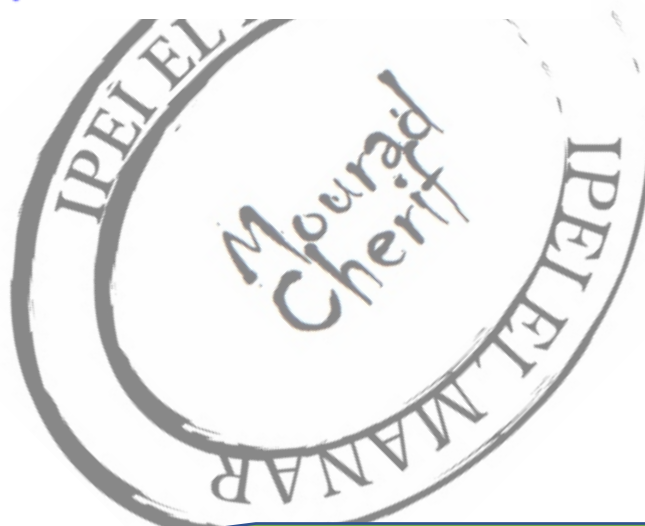
La réaction spontanée étant : $Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_{2(g)}$

Pour inverser le sens de cette réaction, il faut appliquer une tension plus négative que -0,76 V. C'est-à-dire passer en régime d'électrolyse.



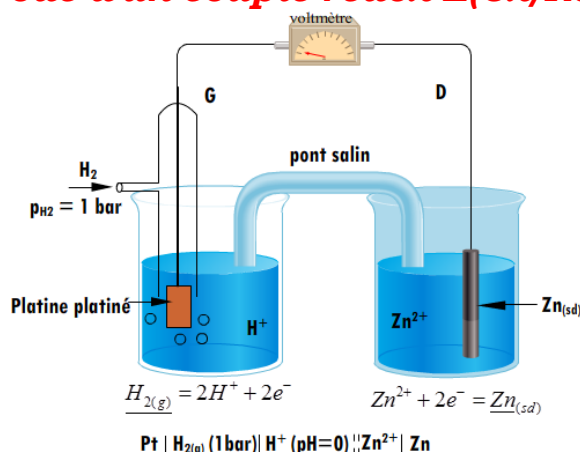
Thème Électrochimie

oxydant	réduction	Réducteur	E°(V)
$F_2(g) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$2F^-(aq)$	2,87
$Cl_2(g) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$2Cl^-(aq)$	1,36
$Br_2(liq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$2Br^-(aq)$	1,09
$Ag^+(aq) + 1e^-$	$\longrightarrow$	$Ag(sd)$	0,80
$I_2(sd) + 1e^-$	$\longrightarrow$	$2I^-(aq)$	0,54
$Cu^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Cu(sd)$	0,34
$2H^+(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Pb(sd)$	-0,13
$Sn^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Sn(sd)$	-0,14
$Ni^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Ni(sd)$	-0,26
$Fe^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Fe(sd)$	-0,45
$Cr^{3+}(aq) + 3e^-$	$\longrightarrow$	$Cr(sd)$	-0,74
$Zn^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Zn(sd)$	-0,76
$Al^{3+}(aq) + 3e^-$	$\longrightarrow$	$Al(sd)$	-1,66
$Mg^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Mg(sd)$	-2,37
$K^+(aq) + 1e^-$	$\longrightarrow$	$K(sd)$	-2,93
$Li^+(aq) + 1e^-$	$\longrightarrow$	$Li(sd)$	-3,04
	oxydation		

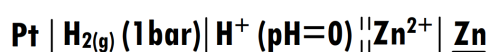


Thème Électrochimie

Potentiel d'électrode d'un couple redox $E(\text{Ox/Red})$ – équation de Nernst-



Le potentiel de l'électrode $E(Zn^{2+}/Zn)$ est la force électromotrice symbolisée par la chaîne électrochimique :



Sa valeur dépend de la concentration de $[Zn^{2+}]$.

La réaction chimique correspondante est :



L'enthalpie libre de cette réaction s'écrit : $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + R \times T \times \ln \left(\frac{[H^+]^2}{[Zn^{2+}] \times p_{H_2}} \right)$ (2)

avec $\Delta_r G = -n \times F \times E$ (3)

Dans cette expression E désigne la f.e.m. de la cellule $E = E_D - E_G = E_{(Zn^{2+}/Zn)} - E_{(H^+/H_{2(g)})}$

En substituant l'équation (2) dans l'équation (3) on obtient le potentiel de la réaction d'oxydo-réduction :

$$E = E^\ominus - \frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln \left(\frac{[H^+]^2}{[Zn^{2+}] \times p_{H_2}} \right)$$

$$E(Zn^{2+} / Zn) - E(H^+ / H_{2(g)}) = (E^\ominus(Zn^{2+} / Zn) - E^\ominus(H^+ / H_{2(g)})) - \frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln \left(\frac{[H^+]^2}{[Zn^{2+}] \times p_{H_2}} \right)$$

Lorsque $[H^+] = 1$ et $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$, le potentiel d'oxydo réduction de la réaction (1) devient :

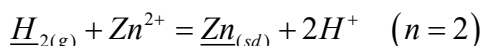
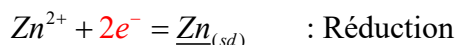
$$E(Zn^{2+} / Zn) = E^\ominus(Zn^{2+} / Zn) + \frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln([Zn^{2+}])$$

Cette équation est appelé l'équation de Nernst.

$$\text{À } 25^\circ\text{C, } E(Zn^{2+} / Zn) = E^\ominus(Zn^{2+} / Zn) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([Zn^{2+}])$$

Remarque

On peut décomposer toute réaction d'oxydoréduction en deux demi-réactions qui montrent clairement quelle entité gagne des électrons et quelle entité en perd.



Bien qu'on puisse aisément écrire l'équation d'une demi-réaction où les électrons sont consommés ou produits, il est important de comprendre qu'il est impossible d'observer expérimentalement une demi-réaction isolée parce qu'il faut toujours qu'une seconde demi-réaction serve de source ou de capteur d'électrons: en d'autres termes, **la demi-réaction individuelle reste un concept d'ordre théorique.**

Relation entre la f.e.m et les potentiels d'électrodes correspondants

Considérons deux couples Ox/Red constituant une cellule électrochimique, plaçons un couple à droite-noté (Ox₁/Red₁)_D-et l'autre à gauche -noté (Ox₂/Red₂)_G.

La force électromotrice de cette cellule :

$$E = \phi_{bD} - \phi_{bG} = (\phi_{bD} - \phi_{ESH}) - (\phi_{bG} - \phi_{ESH}) = E_{(Ox1/Red1)D} - E_{(Ox2/Red2)G}$$

$$E = E^\ominus - \frac{0,06}{n_1 \times n_2} \times \log_{10} \left(\frac{a_{Red1}^{n_2\beta_1} \times a_{Ox2}^{n_1\alpha_2}}{a_{Ox1}^{n_2\alpha_1} \times a_{Red2}^{n_1\beta_2}} \right)$$

La force électromotrice standard de la cellule s'exprime par :

$$E^\ominus = E^\ominus (Ox_1/Red_1) - E^\ominus (Ox_2/Red_2)$$

Déplacement des équilibres d'oxydoréduction

Soit la réaction d'oxydo-réduction suivante : $n_2\alpha_1 Ox_1 + n_1\beta_2 Red_2 = n_2\beta_1 Red_1 + n_1\alpha_2 Ox_2$

L'enthalpie libre de cette réaction s'écrit : $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + R \times T \times \ln(Q)$ (1)

Avec $\Delta_r G = -n \times F \times E$ (2) et $\Delta_r G^\ominus = -n \times F \times E^\ominus$ (3)

Il vient alors, $E = E^\ominus - \frac{R \times T}{n \times F} \times \ln(Q)$ (4)

En plus $\Delta_r G_T^\ominus = -R \times T \times \ln(K_T^\ominus)$ (5) où $K_T^\ominus$ désigne la constante d'équilibre de la réaction chimique.

L'équation (4) devient

$$E = \left(\frac{R \times T}{n \times F} \right) \times \ln(K_T^\ominus) - \left(\frac{R \times T}{n \times F} \right) \times \ln(Q)$$

La f.é.m utilisée en électrochimie est positive ou négative ou nulle. C'est une grandeur algébrique

- Quand $E > 0$, on a $Q < K^\ominus \rightarrow \Delta_r G < 0$ la réaction possible spontanément est la réaction directe.
- Quand $E < 0$, on a $Q > K^\ominus \rightarrow \Delta_r G > 0$, la réaction possible spontanément est la réaction inverse.
- Quand $E = 0$, on a $Q = K^\ominus \rightarrow \Delta_r G = 0$, le système est à l'équilibre dynamique.