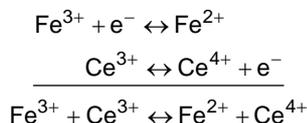


L'oxydo-réduction

I - Les réactions redox. Définitions

Une réaction chimique qui modifie le degré d'oxydation d'un des éléments est une réaction redox. On définit l'oxydant: il capte des électrons pour se réduire, par exemple: $\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$. On a donc un couple redox: *oxydant/réducteur* ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$). Chaque couple redox est représenté par la demi-réaction: $\text{Oxydant} + ne^- \leftrightarrow \text{Réducteur}$

- Une réaction redox engage toujours 2 couples redox suivant le schéma: $\text{ox}_1 + \text{red}_2 \leftrightarrow \text{red}_1 + \text{ox}_2$; par exemple:



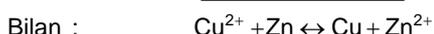
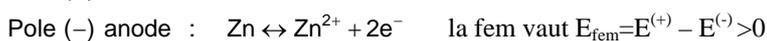
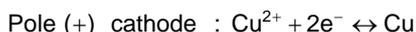
- La dismutation: C'est l'éclatement d'un degré d'oxydation instable en degrés d'oxydation plus stables (l'un plus grand, l'autre plus faible); par exemple: $3\text{Mn}^{+VI}\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{Mn}^{+VII}\text{O}_4^- + \text{Mn}^{+IV}\text{O}_2$ ou $3\text{N}^{+III}\text{O}_2 \rightarrow \text{N}^{+V}\text{O}_3 + 2\text{N}^{+I}\text{O}$. La retrodismutation est la réaction inverse; par exemple l'eau de Javel: $\text{Cl}^{+V}\text{O}_3^- + 5\text{Cl}^- \rightarrow 3\text{Cl}_2$ en milieu acide.

II - La pile électrochimique, le potentiel redox

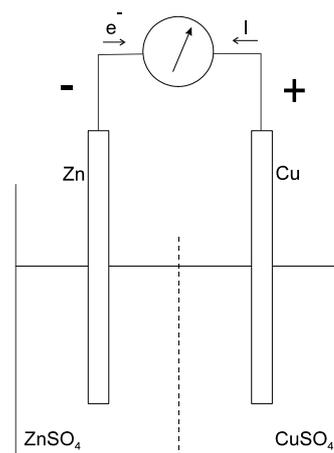
Une pile électrochimique est constituée par 2 demi-piles (2 couples redox) reliées par un pont ionique ou une membrane (permettant la circulation des ions). On mesure une force électromotrice ($fem = E_{12}$) aux bornes de la pile. On convient de représenter la chaîne d'électrolytes constituant la pile en disposant à gauche le pôle - et à droite le pôle +. Une pile décrite par la séquence: $(-) \text{Zn} | \text{Zn}^{2+} | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{Cu}^{2+} | \text{Cu} (+)$ ou $(-) \text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu} (+)$ correspond à la demi-pile Zn^{2+}/Zn associée à la demi-pile Cu^{2+}/Cu par l'intermédiaire d'un pont ionique (feuille de papier imbibée d'une solution de KCl).

1. La pile DANIELL

Elle est formée par les couples Cu/Cu^{2+} et Zn/Zn^{2+} (l'électrode du métal plonge dans une solution d'un de ses sels). On mesure une fem de 1,1 Volt dans les conditions standard à 25°C si les concentrations des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} sont égales (mélange équimoléculaire). On constate que l'électrode de zinc est attaquée (dissolution) et que du cuivre se dépose sur l'électrode de cuivre (augmentation de sa masse), ce qui correspond aux demi-réactions et au bilan réactionnel suivants:



Les électrons circulent de l'anode à la cathode. La pile débite jusqu'à disparition de l'électrode de zinc, mais son potentiel varie car la concentration des ions évolue.



2. L'équation de Nernst:

A tout instant, quand la pile débite, W. Nernst a montré que la fem s'exprime par:

$$E_{fem} = E^{\circ}_{fem} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$
 avec $R = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ et $F = 96368 \text{ C}$ (Faraday)

n représente le nombre d'électrons échangés pour la réaction redox ($n=2$ pour la pile Daniell). E°_{fem} est la fem de la pile mesurée dans les conditions standard ($P=1\text{atm}$ pour les gaz, activité=1 pour les espèces en solution).

Quand la pile débite, $[\text{Zn}^{2+}]$ augmente et $[\text{Cu}^{2+}]$ diminue jusqu'à ce que $E_{fem}=0$; alors la pile s'arrête de fonctionner; on dit que l'on a atteint l'équilibre. La constante d'équilibre K vaut alors:

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad E^{\circ}_{fem} - \frac{RT}{nF} \ln K = 0 \quad \text{soit} \quad \ln K = \frac{nFE^{\circ}_{fem}}{RT}$$

On peut généraliser ces relations pour une réaction redox quelconque:

$$\oplus \text{ox}_1 + \text{red}_2 \leftrightarrow \text{red}_1 + \text{ox}_2 \quad \text{avec} \quad Q = \frac{[\text{red}_1] \cdot [\text{ox}_2]}{[\text{ox}_1] \cdot [\text{red}_2]} \quad E_{fem} = E^{\circ}_{fem} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q$$

$$\oplus \text{Pour une demi réaction: } \text{ox} + ne^- \leftrightarrow \text{red} \quad E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad \text{Equation de NERNST}$$

Pour les corps solides purs (métaux, espèces précipitées), l'activité $[] = 1$

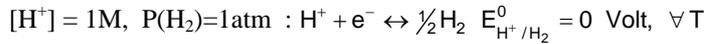
A 25°C, $\frac{RT}{nF} \ln = \frac{0,059}{n} \log$ l'équation de Nernst de la demi réaction est : $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[ox]}{[red]}$

Exemple : A 25°C, la fem de la pile Daniell telle que $[Cu^{2+}] = 10^{-3} M$ et $[Zn^{2+}] = 10^{-1} M$ vaut :

$$E_{fem} = E^0_{fem} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1,1 - \frac{0,059}{2} \log \frac{10^{-1}}{10^{-3}} = 1,04V$$

3. Echelle des potentiels standards E°:

On choisit comme référence l'électrode à hydrogène normale (notée ENH) formée par une électrode de platine plongeant dans une solution d'ions H⁺ d'activité égale à 1 balayée par de l'hydrogène gazeux sous une pression de 1 atmosphère :



$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P(H_2)} = -0,059 pH - \frac{0,059}{2} \log P(H_2)$$

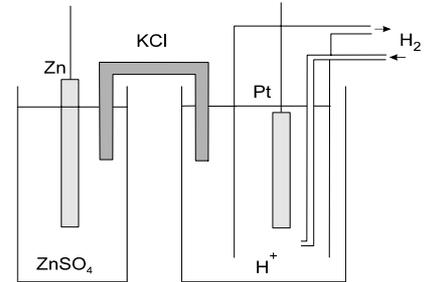
Le potentiel standard E° d'un couple redox est le potentiel de la chaîne électrochimique constituée par la demi-pile formée par la solution d'activité=1 ([Ox]=[Red]) et la demi-pile H⁺/H₂ (c'est donc la fem de cette pile):

Les tables rassemblent les valeurs des potentiels standards; le signe du potentiel est celui pris par l'électrode dans la pile réalisée avec l'électrode à hydrogène.

Exemple : A 25°C, pour la pile Daniell telle que $[Cu^{2+}] = 10^{-3} M$ et $[Zn^{2+}] = 10^{-1} M$, les potentiels redox ou potentiels

d'électrode valent :	$E^{(+)} = E(Cu^{2+} / Cu) = E^0(Cu^{2+} / Cu) + \frac{0,059}{2} \log[Cu^{2+}] = 0,25V$	avec $E^0(Cu^{2+} / Cu) = 0,34V$
	$E^{(-)} = E(Zn^{2+} / Zn) = E^0(Zn^{2+} / Zn) + \frac{0,059}{2} \log[Zn^{2+}] = -0,79V$	avec $E^0(Zn^{2+} / Zn) = -0,76V$

On retrouve la fem de la pile : $E_{fem} = E^{(+)} - E^{(-)} = 1,04V$

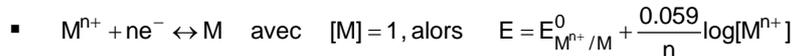


III - Les électrodes types

1. Electrode du 1^{er} Type :

Electrode Métal-Ion :

Un métal plonge dans une solution d'un de ses sels. On retrouve l'expression de Nernst:

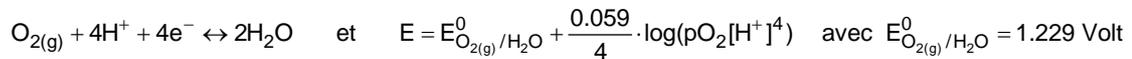


Electrode à gaz.

Un gaz est en équilibre au dessus d'une solution qui contient sa forme oxydée ou réduite .

- **Electrode à hydrogène:** (cf II-3), on a $H^+ + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2}H_2$ et $E = E^0_{H^+/H_2} + 0,059 \cdot (\log[H^+] - \log p_{H_2}^{1/2})$, c'est à dire : $E = -0,059 \cdot (pH + \frac{1}{2} \log p_{H_2})$. L'électrode normale est telle que $p_{H_2} = 1 atm$ donc $E = -0,059 \cdot pH$

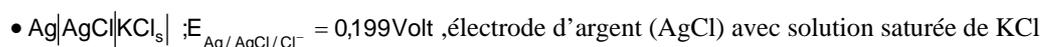
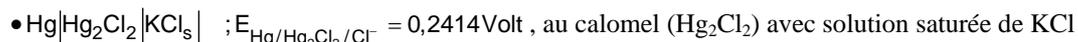
- **Electrode à oxygène:** lame de platine servant d'anode dans l'électrolyse de l'acide sulfurique dilué (O₂/H₂O):



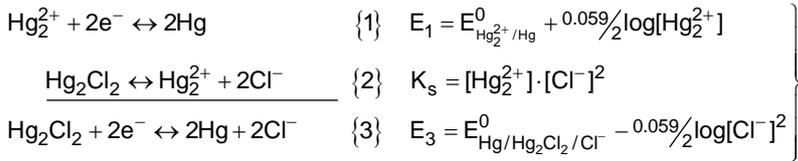
$$E = E^0_{O_{2(g)}/H_2O} - 0,059pH + \frac{0,059}{4} \cdot \log pO_2 \quad : \quad \text{à } pH = 7 \text{ (eau pure, } pO_2 = 1 atm) \quad E = 0,815 \text{ Volt}$$

2. Electrode anionique

L'électrode est constituée d'un métal au contact d'un de ses sels halogénés (Cl⁻ ou Br⁻) peu soluble. Par exemple :



Dans le cas de l'électrode au calomel, les équilibres concernés sont :

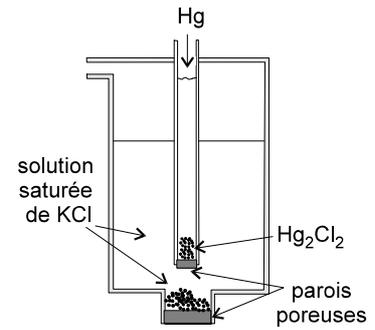


En identifiant ($E_1 = E_3$), il vient :

$$E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 = \frac{0.059}{2} \log[\text{Cl}^-]^2 + \frac{0.059}{2} \log[\text{Hg}_2^{2+}] \text{ avec}$$

$$E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 - \frac{0.059}{2} \text{p}K_s$$

Avec $E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 = 0.792$ Volt et $\text{p}K_s = 17,74$ ($K_s = 1.810^{-18}$), $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 0,268$ Volt



Ce sont en fait des électrodes à Cl⁻ (anioniques) et les potentiels standards sont dépendants de la concentration en KCl du pont ionique. En pratique, ces électrodes sont utilisées comme électrode de référence sous 2 formes :

- Electrodes combinées (2 électrodes dont une de référence : $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_s$; KCl 3,5M; $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^0 = -0,205$ Volt)
- Electrode de référence (électrode au calomel, $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl}$; KCl saturé, $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 0,268$ Volt)

4. Electrodes du 4^{ème} type : les électrodes spécifiques.

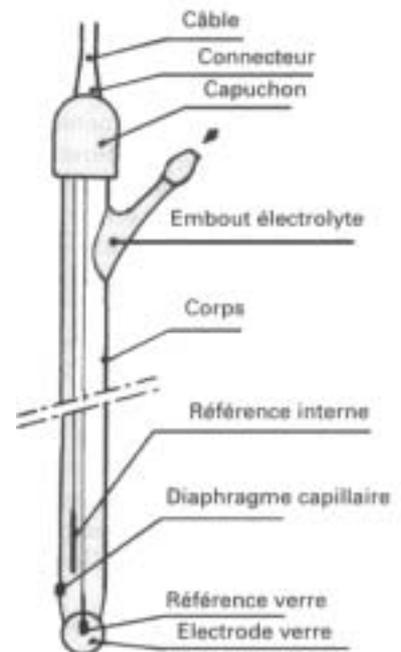
Ces électrodes mesurent l'activité d'un ion X. L'expression du potentiel est du type : $E = A + \frac{RT}{zF} \cdot \log[X]$ avec $A = \text{Cte}$, z charge de l'ion, $[X]$ étant l'activité de l'ion dont on cherche la concentration.

L'électrode de pH fonctionne sur ce principe ; L'électrode est constituée d'un verre mince d'épaisseur 0,03 à 0,1mm qui joue le rôle de membrane, répondant aux ions H₃O⁺ ; elle est soudée à l'extrémité d'un tube de verre à paroi épaisse ou d'un tube en plastique. Le tube contient ici de l'acide chlorhydrique dilué, saturé en AgCl. : Le potentiel est donné par :

$$E = A - 0,059\text{pH} \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

La figure ci-contre correspond à une électrode de pH combinée. La référence interne est une électrode anionique.

L'électrode à ion F⁻ utilise une membrane solide (un cristal de LaF₃ :Eu²⁺, conducteur F⁻). Les ions F⁻ peuvent être échangés entre le cristal et la solution aqueuse dont on veut mesurer la concentration en F⁻. Il n'y a pas de réaction d'oxydo-réduction.



IV - Utilisation des potentiels standards

La prévision des réactions redox

1. La constante d'équilibre et les potentiels redox

Soit un équilibre redox : $\text{ox}_1 + \text{red}_2 \leftrightarrow \text{red}_1 + \text{ox}_2$ avec $Q = \frac{[\text{red}_1] \cdot [\text{ox}_2]}{[\text{ox}_1] \cdot [\text{red}_2]}$ alors $E = E_1^0 - E_2^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{ox}_1] \cdot [\text{red}_2]}{[\text{red}_1] \cdot [\text{ox}_2]}$

à l'équilibre $E = 0$ et $Q = K$ donc : $\log K = (E_1^0 - E_2^0) \cdot \frac{n}{0.059}$

- **Pile Daniell** : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \leftrightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.34$ Volt , $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76$ Volt . $n=2$). On obtient

On pose $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{0.059}{2} \log K$ $E > 0$ (une fem est toujours positive)

à l'équilibre $E = 0$ donc : $\log K = (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0) \cdot \frac{2}{0.059} = (0.34 + 0.76) \cdot \frac{2}{0.059} = 37.3$

$K = 1.910^{37}$ la réaction sera totale dans le sens choisi (gauche → droite)

- Autre exemple : $\text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+}$ ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77\text{Volt}$, $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1.44\text{Volt}$, $n=1$). On obtient:

$$\text{On écrit } E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 - 0.059 \log K$$

$$\text{à l'équilibre } E = 0 \text{ donc : } \log K = (E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0) \cdot \frac{1}{0.059} = (0.77 - 1.44) \cdot \frac{1}{0.059} = -11.35$$

$K = 4.4610^{-12}$ la réaction sera totale dans le sens contraire au sens d'écriture, il vaut mieux écrire:



Cette réaction redox est utilisée pour pour le dosage potentiométrique du Fer II.

2. Utilisation de l'échelle des potentiels redox standards (conséquence du IV - 1.)

Tout couple redox oxyde un couple redox de potentiel inférieur.

- **Exemple** : Que se passe-t-il si on plonge une lame de cadmium métallique dans une solution de sulfate de cuivre ?

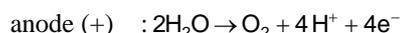
$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.34\text{ Volt}$ et $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0.40\text{ Volt}$. Le couple du cuivre est oxydant vis à vis de celui du cadmium. La réaction susceptible de se produire est donc : $\text{Cu}^{2+} + \text{Cd} \rightarrow \text{Cu} + \text{Cd}^{2+}$. La lame de cadmium sera recouverte d'une couche de cuivre.

Dans le cas inverse où on trempe une lame de cuivre dans une solution contenant des ions Cd^{2+} , il ne se passe rien, le cadmium étant déjà sous sa forme oxydée.

V – Electrolyse – loi de faraday

Le passage d'un courant électrique dans une solution à l'aide d'un générateur de courant permet d'effectuer des réactions qui n'auraient pas lieu spontanément. L'électrolyse ne pourra avoir lieu que si l'on applique une différence de potentiel (ddp) \geq à la fem du système équivalent qui fonctionnerait en pile.

L'électrode où s'effectue la réduction est connectée au pôle (-) du générateur. Le schéma ci-contre montre l'électrolyse d'une solution aqueuse de Cu^{2+} :



En théorie, la quantité de matière obtenue par électrolyse ne dépend que de l'intensité du courant i (A) et du temps d'électrolyse t (s) ; c'est la loi de Faraday : $Q = i \times t$
La masse m de produit est donnée par :

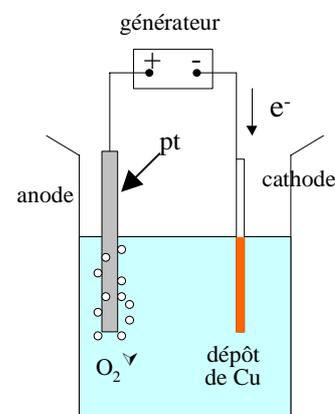
$$m = \frac{i \times t}{n \times F} M \text{ avec } n \text{ le nombre de moles d'électrons nécessaires pour former 1 mole de produit de masse molaire } M$$

En pratique, on n'obtient une quantité notable de produit par électrolyse que si la ddp est nettement supérieure à la fem de la pile. Le potentiel supplémentaire est appelé surtension. Par exemple, l'électrolyse de l'eau sur électrode de Pt ne peut se faire que pour une ddp de l'ordre de 1,8V (au lieu de 1,23V). La surtension dépend des électrodes utilisées.

Exemple : masse de cuivre obtenue par électrolyse d'une solution de Cu^{2+} pour $i=0,85\text{A}$ et $t=20\text{mn}$

$$m(\text{Cu}) = \frac{0,85 \times 20 \times 60}{2 \times 96368} \times 63,55 = 0,336\text{g}$$

L'électrolyse est utilisée pour déposer des métaux (galvanoplastie) : Ag (argenture), Au (dorure), Ni (nickelage).....



VI. Piles et batteries de la vie courante

Une pile est un système qui produit de l'électricité à partir d'une réaction redox se produisant dans une cellule électrochimique. Il y a trois types de piles : les deux premières appelées **piles primaires et secondaires** contiennent les réactifs qu'elles consomment lors de la réaction redox. Le troisième type de pile est appelée **pile à combustible** ; les réactifs sont fournis en continu à la pile en même temps que les produits de la réaction sont évacués.

1. Piles primaires

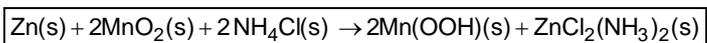
Une pile primaire ne peut être rechargée après usage. Si l'on essaie de recharger une pile primaire, on risque des explosions car la pile n'est pas faite pour supporter les pressions des gaz générés lors de la recharge (électrolyse) ou un court-circuit du fait de la formation de dendrites métalliques (croissance en « fils » du métal) qui risquent de relier les deux électrodes.

1.1 Pile Leclanché

La pile la plus fréquemment utilisée est la pile Leclanché appelée **pile sèche** qui date de 1886. Le schéma est :



Le fonctionnement peut être décrit par la réaction :



$$E_{\text{fem}} = 1,5 \text{ volt}$$

1.2. Pile alcaline

Elle tire son nom de l'électrolyte qui est une solution d'un hydroxyde alcalin (solution de KOH à 30% classiquement). L'anode est en zinc ; c'est l'enveloppe en acier qui sert de collecteur l'électrons. La pile est schématisée par :

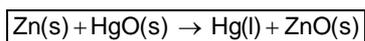


$$E_{\text{fem}} = 1,54 \text{ volt}$$

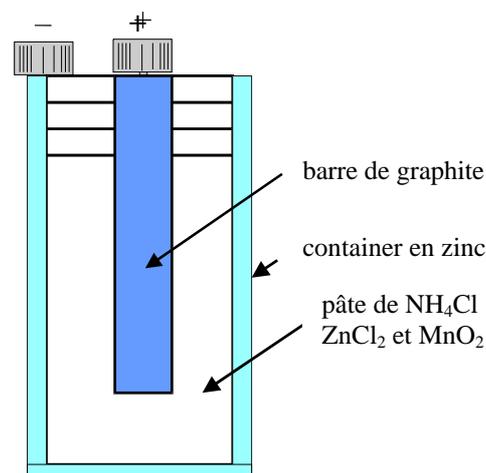
La pile alcaline fournit le même voltage que la pile Leclanché mais elle coûte deux à trois fois plus chère ; la présence de solution alcaline caustique nécessite des containers plus élaborés pour éviter toute fuite. Cependant, elles ont une capacité de charge deux fois plus élevée et délivre des courants plus importants.

1.3. Pile bouton au mercure

Cette pile a été développée en 1947. l'oxyde mercurique remplace MnO_2 par rapport aux deux piles précédentes.



$$E_{\text{fem}} = 1,344 \text{ volt}$$

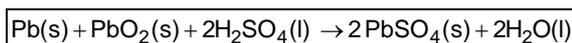


2. Piles secondaires

Les piles secondaires sont rechargeables, on les classifie comme **batterie** ou accumulateur. On définit la durée de vie d'un accumulateur par le nombre de cycles de charges décharges que l'on peut effectuer.

2.1. Batterie au Plomb

La cathode consiste en une grille de plomb remplie d'un mélange PbO_2 - PbSO_4 . L'anode est également constituée d'une grille de plomb spongieux et de PbSO_4 . L'électrolyte est constitué d'acide sulfurique 4M.

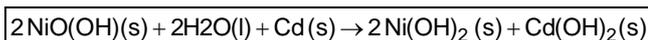


$$E_{\text{fem}} = 2 \text{ volt}$$

Dans une batterie de voiture (12V), on a 6 cellules électrochimiques associées en série. Quand la pile débite, la concentration en acide diminue de même la fem de la pile ; il est donc nécessaire de vérifier la concentration de l'électrolyte à l'aide d'un pèse-acide.

2.2. Batterie Nickel-Cadmium

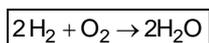
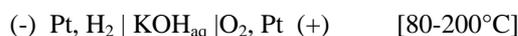
L'électrolyte de la batterie Nickel-Cadmium est une solution alcaline. A l'anode on a oxydation du cadmium et à la cathode réduction de $\text{NiO}(\text{OH})$.



$$E_{\text{fem}} = 1,4 \text{ volt}$$

3. Piles à combustible

La pile à combustible la plus connue et la plus développée est la pile à oxygène/hydrogène (pile Bacon) qui a été utilisée dans les programmes spatiaux des USA. Les deux gaz (comburant à la cathode et combustible à l'anode) sont fournis en continu à la pile, il y a formation d'eau (donc pas de pollution !). Les électrodes sont en platine, l'électrolyte est une solution alcaline. Une membrane sépare les gaz d'alimentation des deux compartiments anodique et cathodique.



$$E_{\text{fem}} = 0,5-0,7 \text{ volt} \quad (1,23 \text{ volt en théorie})$$