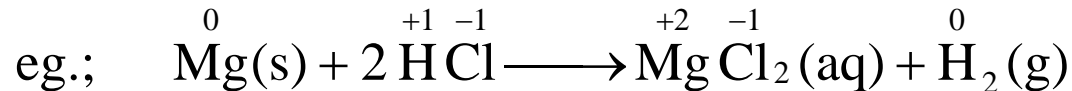


# Les réactions d'oxydoréduction et l'électrochimie I

# Les réactions d'oxydoréduction

- l'électrochimie est la branche de la chimie qui étudie l'interconversion entre l'énergie électrique et l'énergie chimique
- un processus électrochimique est une réaction d'oxydoréduction où soit
  - l'énergie libérée par une réaction spontanée est convertie en électricité
  - l'énergie électrique est utilisée pour déclencher une réaction non-spontanée
- une réaction d'oxydoréduction implique le transfert d'électrons d'une substance à une autre



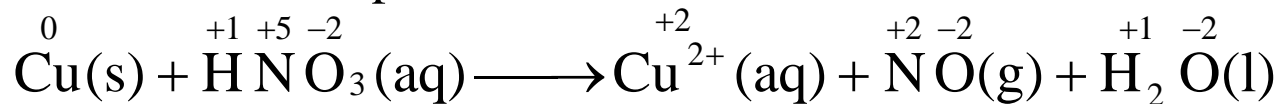
- Mg est oxydé (perte d'électrons)
- H est réduit (gain d'électrons)

# L'équilibrage des équations d'oxydoréduction

- pour une réaction d'oxydoréduction, il est souvent très difficile de balancer l'équation chimique
- des méthodes systématiques existent pour balancer des réactions d'oxydoréduction complexes
- dans la méthode ions-électrons:
  - la réaction globale est divisée en deux demi-réactions (une oxydation et une réduction)
  - chaque demi-réaction est équilibrée
  - les deux demi-réactions équilibrées sont additionnées ensemble pour donner l'équation globale équilibrée

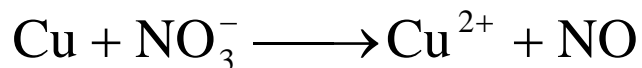
# La méthode ions-électrons

- prenons comme exemple la réaction



en milieu acide. D'après les états d'oxydation, le Cu est oxydé et le N est réduit

- étape (1): écrire l'équation non-équilibrée de la réaction sous forme ionique

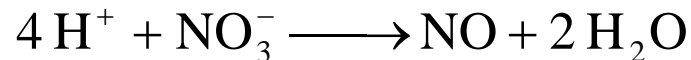


- étape (2): séparer l'équation en deux demi-réactions



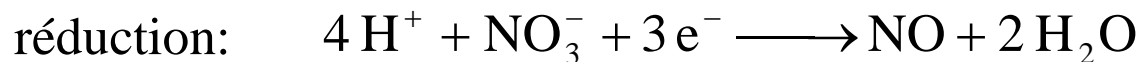
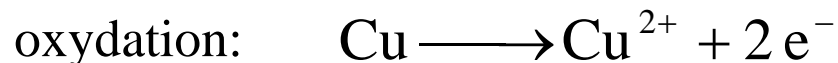
# La méthode ions-électrons

- étape (3): équilibrer le nombre d'atomes autres que O et H dans chacune des demi-réactions
  - ceci est déjà le cas, donc on a rien à faire
- étape (4): dans le cas des réactions en milieu acide, ajouter H<sub>2</sub>O pour équilibrer le nombre d'atomes O et ajouter H<sup>+</sup> pour équilibrer le nombre d'atomes H
  - on a rien à faire pour l'oxydation
  - pour la réduction

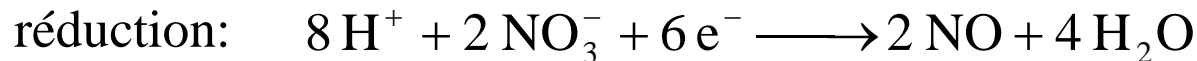
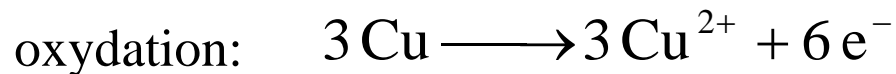


# La méthode ions-électrons

- étape (5a): ajouter des électrons à un côté de chaque demi-réaction pour équilibrer les charges

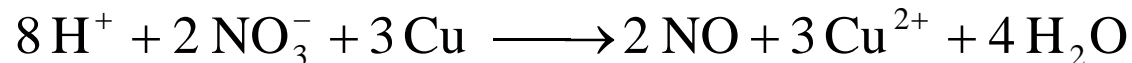
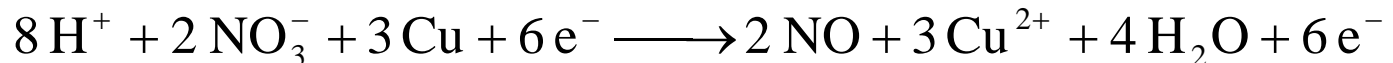


- étape (5b): au besoin, égaliser le nombre d'électrons dans les deux demi-réactions en multipliant une ou les deux demi-réactions par des coefficients appropriés



# La méthode ions-électrons

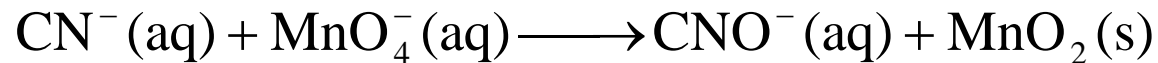
- étape (6): additionner les deux demi-réactions et équilibrer l'équation finale par simplification (les électrons des deux côtés doivent s'éliminer)



- étape (7): vérifier que la charge et le nombre d'atomes de chaque élément sont balancés

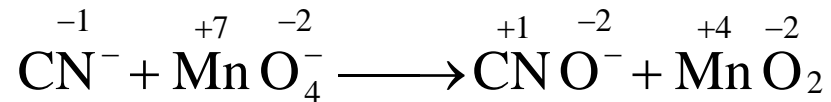
# La méthode ions-électrons

- lorsque la réaction se produit dans un milieu basique, étape (4) est modifiée de la façon suivante:
  - pour chaque  $H^+$ , ajouter un  $OH^-$  de chaque côté
  - lorsqu'il y a des  $H^+$  et  $OH^-$  sur le même côté, combiner ces deux ions pour produire le  $H_2O$
- eg.; équilibrez l'équation d'oxydoréduction



en solution basique

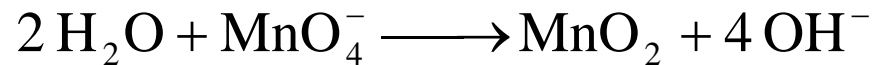
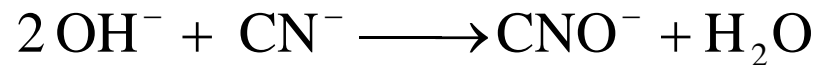
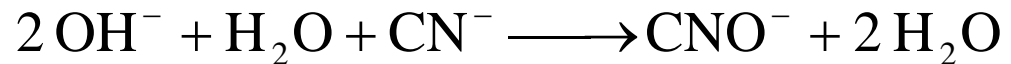
# La méthode ions-électrons



- étape (1):  $\text{CN}^- + \text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{CNO}^- + \text{MnO}_2$
- étape (2):
  - oxydation:  $\text{CN}^- \longrightarrow \text{CNO}^-$
  - réduction:  $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{MnO}_2$
- étape (3): pas nécessaire

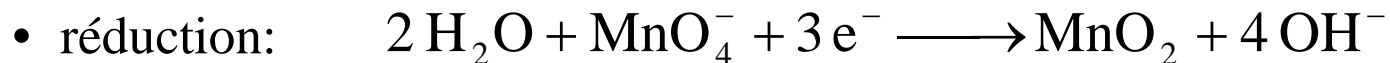
# La méthode ions-électrons

- étape (4):

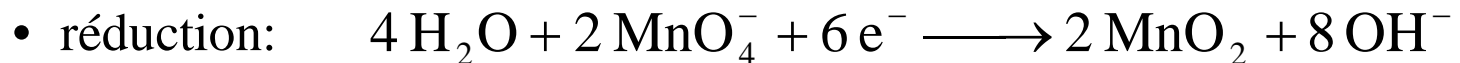


# La méthode ions-électrons

- étape (5a):

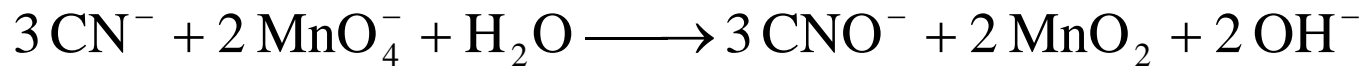
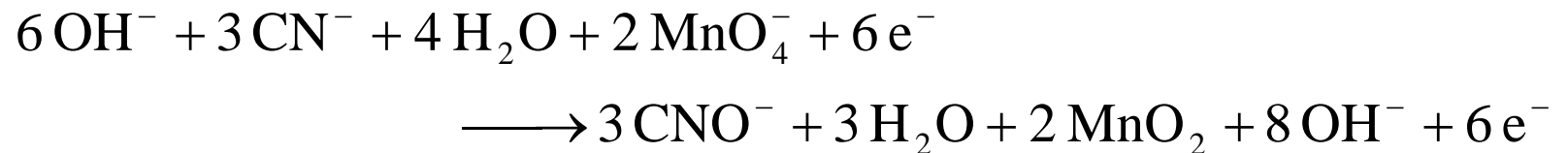


- étape (5b):



# La méthode ions-électrons

- étape (6):



- étape (7): la charge est équilibrée ainsi que les atomes de chaque élément (O, H, C, N, Mn)

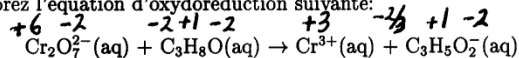
1 point

Quel est l'état d'oxydation du P dans le  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ ?

+3

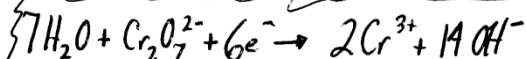
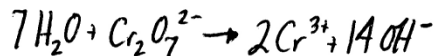
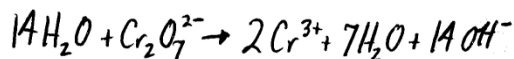
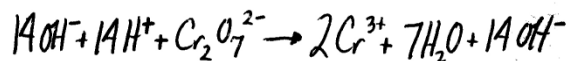
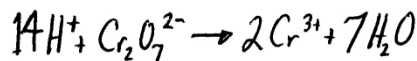
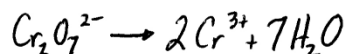
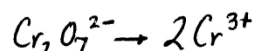
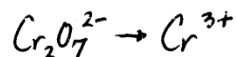
9 points

Équilibrez l'équation d'oxydoréduction suivante:

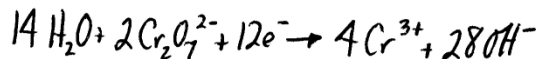


(en solution basique)

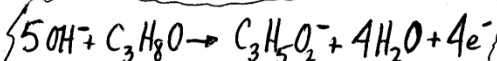
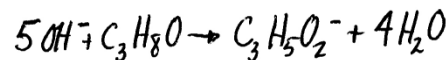
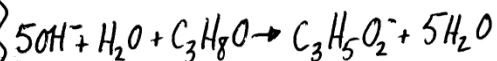
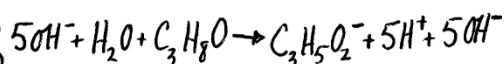
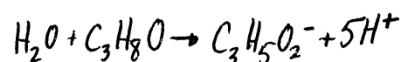
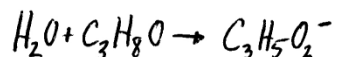
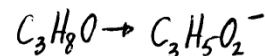
réduction :



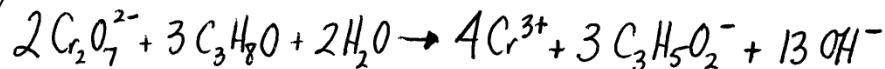
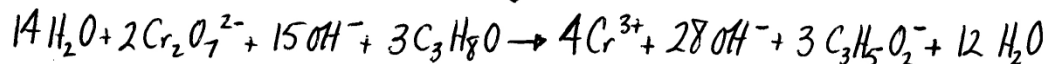
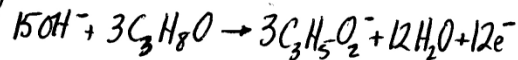
x 2



oxydation :

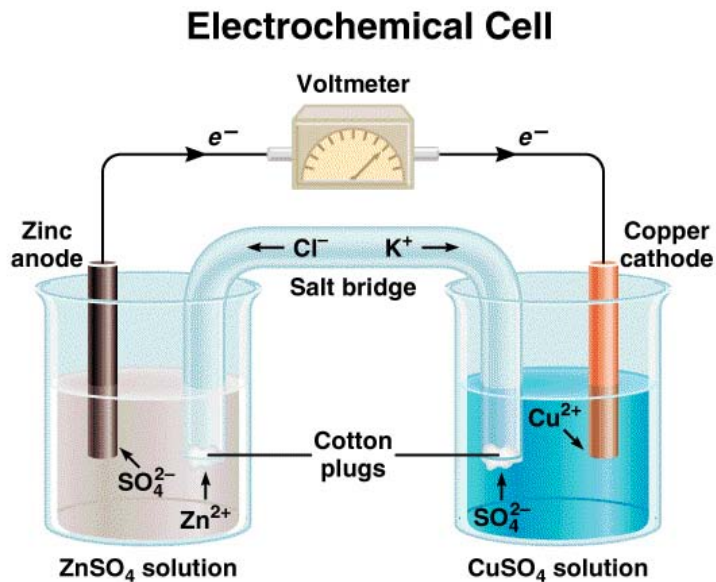


x 3



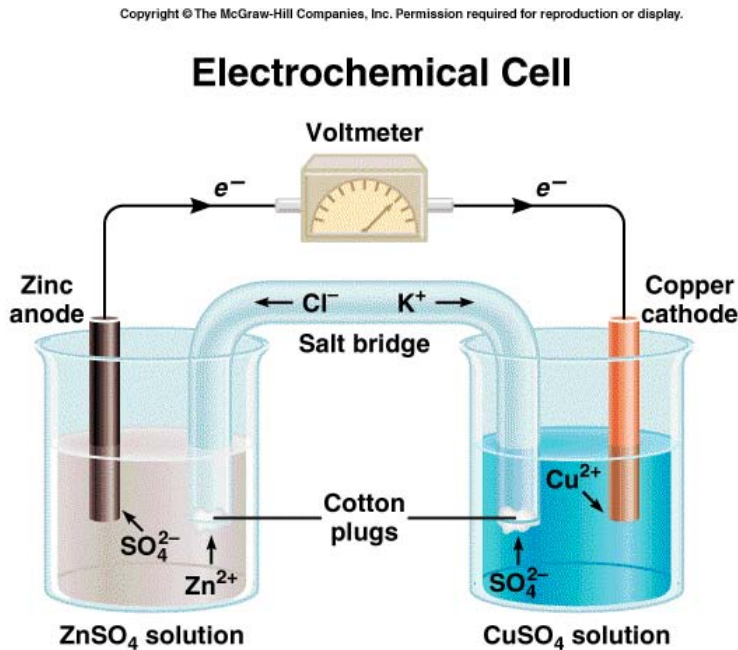
# Les cellules galvaniques

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



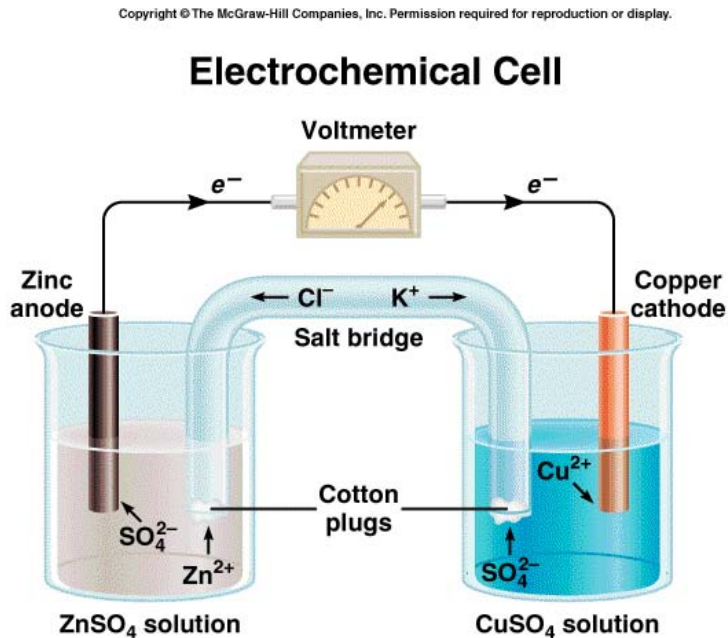
- si on met un morceau de Zn dans une solution contenant du  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ , une réaction d'oxydoréduction se produit
$$\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}(\text{s})$$
mais il n'y aura pas de travail électrique fait
- si on sépare le réducteur (Zn) et l'oxydant ( $\text{Cu}^{2+}$ ) dans deux compartiments et le transfert d'électrons se fait dans un fil conducteur, il y aura génération d'électricité

# Les cellules galvaniques



- une cellule galvanique produit de l'électricité par une réaction d'oxydoréduction spontanée
- dans notre exemple:
  - un compartiment contient une tige de  $\text{Zn(s)}$  en contact avec une solution contenant  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
  - un compartiment contient une tige de  $\text{Cu(s)}$  en contact avec une solution contenant  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$
- les tiges de  $\text{Zn}$  et de  $\text{Cu}$  sont des électrodes
- les compartiments s'appellent des demi-cellules

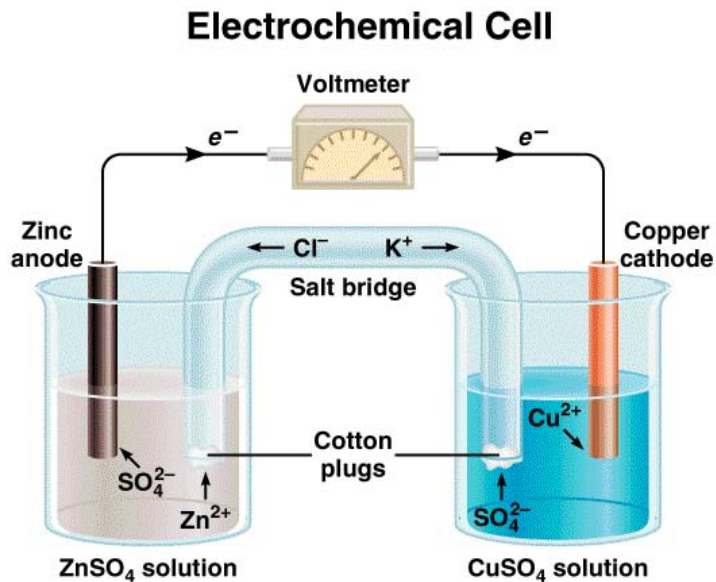
# Les cellules galvaniques



- l'électrode où a lieu l'oxydation est l'anode (dans notre exemple, c'est la tige de Zn:  $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$ )
- l'électrode où a lieu la réduction est la cathode (dans notre exemple, c'est la tige de Cu:  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$ )
- le pont salin complète le circuit et assure que chaque compartiment demeure électroneutre (un sel inerte, dans notre exemple KCl, est choisi afin qu'il ne soit pas impliqué dans la réaction d'oxydoréduction)
- les cations se déplacent vers la cathode et les anions vers l'anode

# Les cellules galvaniques

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

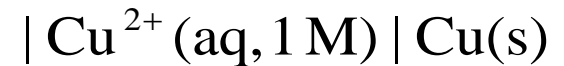


- les électrons se déplacent d'un compartiment à l'autre dû à une différence de potentiel (ou tension électrique)
- la différence de potentiel s'appelle la force électromotrice (fém,  $\varepsilon$ ) qu'on mesure en volts (V)
- la fém d'une cellule dépend de la nature des réactifs ainsi que de leurs concentrations

# Les cellules galvaniques

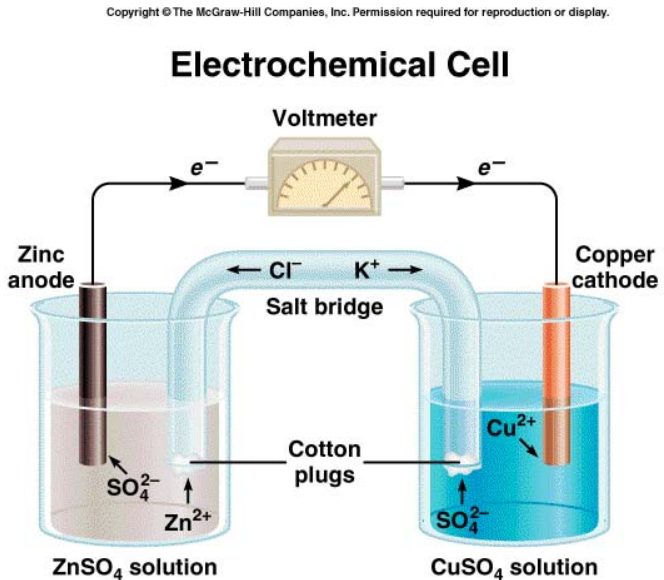
- un diagramme de cellule représente la cellule galvanique d'une manière compacte

- dans notre exemple, le diagramme de cellule est



- une ligne verticale indique une séparation entre deux phases

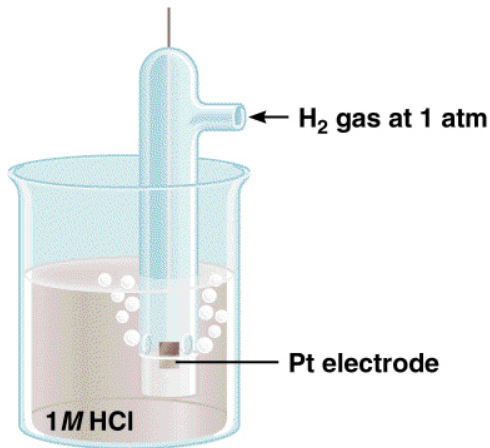
- pour le diagramme de cellule, on va de l'anode à la cathode et on indique les autres composants selon l'ordre du parcours de l'anode à la cathode



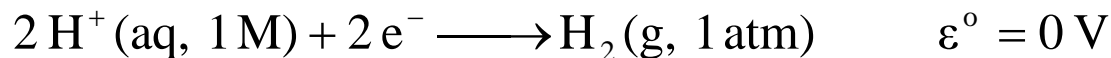
# Les potentiels standard d'électrode

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

**Hydrogen Electrode Operating under Standard-State Conditions**



- on ne peut jamais avoir une demi-réaction qui se produit seule
  - pour avoir une réduction, on doit avoir une oxydation, et vice versa
- on peut seulement mesurer la différence de potentiel entre deux électrodes
- on a établi un standard arbitraire, l'électrode à hydrogène, qui a un potentiel de réduction avec une valeur d'exactlyment zéro

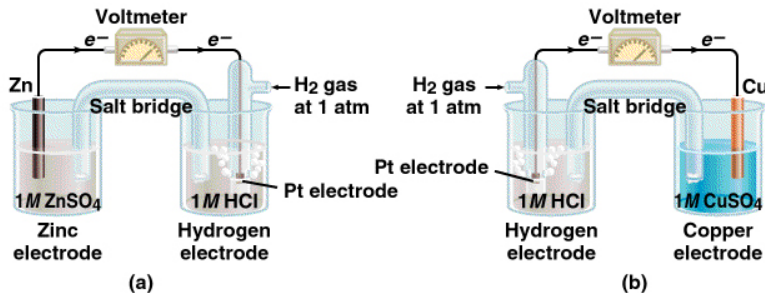


- N.B. l'électrode d'hydrogène utilise une tige de platine comme électrode

# Les potentiels standard d'électrode

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

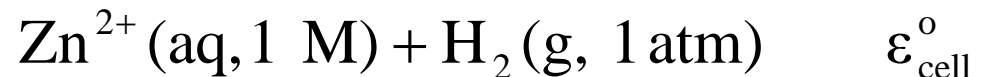
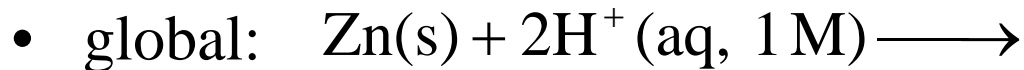
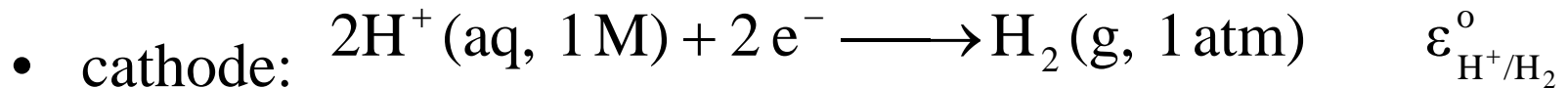
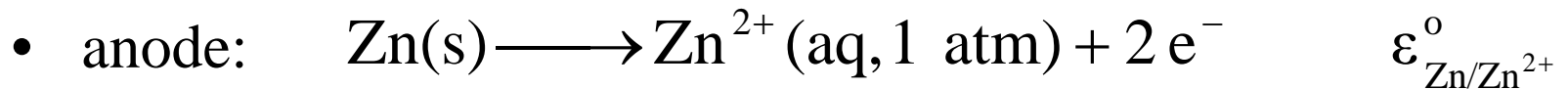
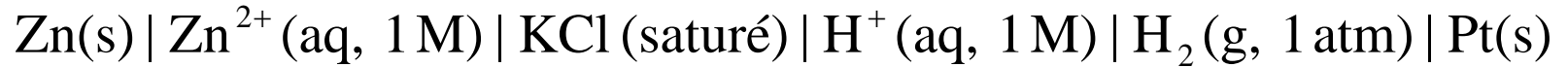
## Cells Operating under Standard-State Conditions



- si tous les solutés sont à une concentration de 1 M et tous les gaz sont à une pression de 1 atm, le potentiel est appelé le potentiel standard
- dans la figure (a), la cellule obéit aux conditions standards et on observe que la masse de la tige de Zn diminue et on mesure une fém de 0.76 V

# Les potentiels standard d'électrode

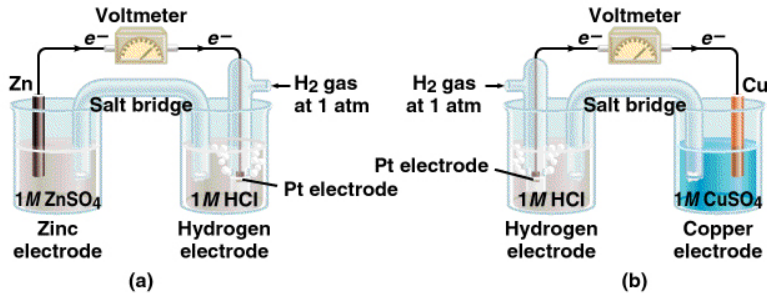
- le diagramme de la cellule dans la figure (a) est



# Les potentiels standard d'électrode

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Cells Operating under Standard-State Conditions



- le potentiel de l'anode est le potentiel standard d'oxydation,  $\varepsilon^{\circ}_{\text{ox}}$
- le potentiel de la cathode est le potentiel standard de réduction,  $\varepsilon^{\circ}_{\text{red}}$
- le potentiel standard de la cellule,  $\varepsilon^{\circ}_{\text{cell}}$ , est la somme des potentiels standard d'oxydation et de réduction

$$\varepsilon^{\circ}_{\text{cell}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{ox}} + \varepsilon^{\circ}_{\text{red}}$$

# Les potentiels standard d'électrode

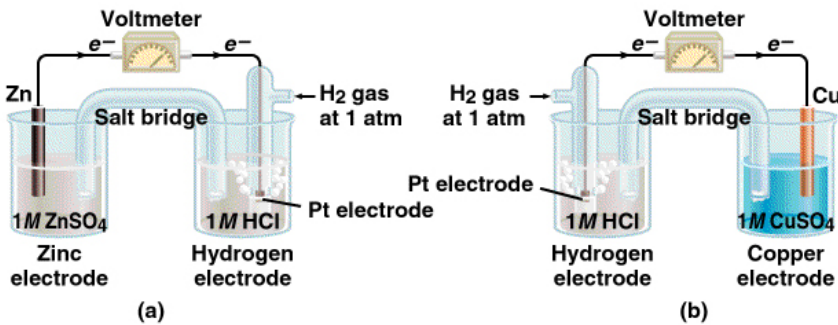
- dans notre exemple,

$$\varepsilon_{\text{cell}}^{\circ} = \varepsilon_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^{\circ} + \varepsilon_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ}$$

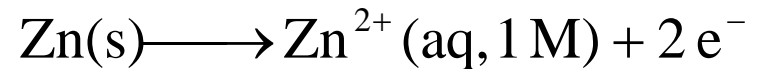
$$+ 0.76 \text{ V} = \varepsilon_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^{\circ} + 0$$

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Cells Operating under Standard-State Conditions

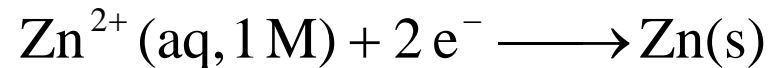


- le potentiel standard d'oxydation du Zn(s) est donc



$$\varepsilon_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^{\circ} = \varepsilon_{\text{ox}}^{\circ} = +0.76 \text{ V}$$

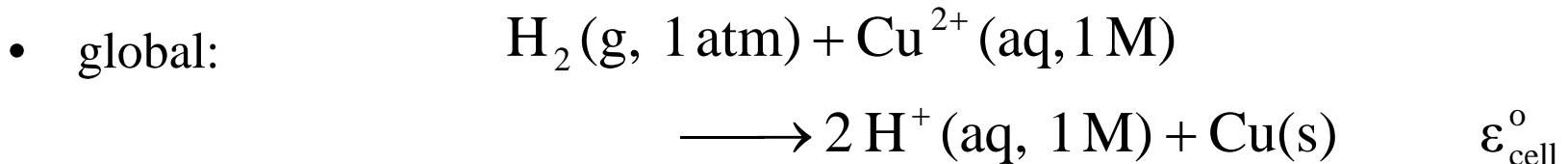
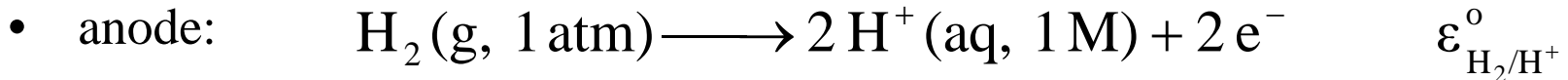
- le potentiel standard de réduction du Zn<sup>2+</sup>(aq) est donc



$$\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = \varepsilon_{\text{red}}^{\circ} = -0.76 \text{ V}$$

# Les potentiels standard d'électrode

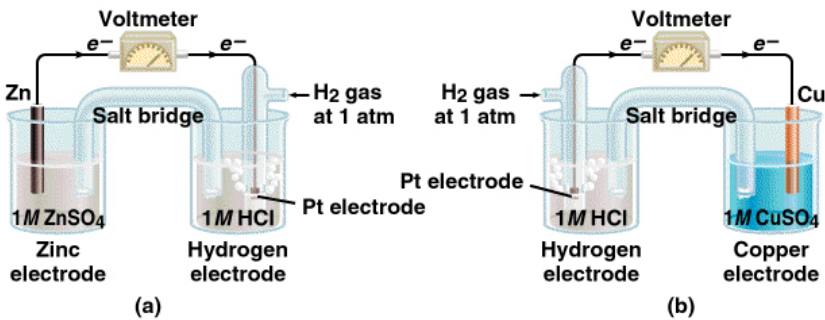
- de la même façon, on peut déterminer le potentiel standard de l'électrode de Cu dans la figure (b)
- on note que la tige de Cu augmente sa masse et que la fém est de 0.34 V
- l'électrode de Cu est donc le cathode
- le diagramme de cette cellule galvanique est



# Les potentiels standard d'électrode

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

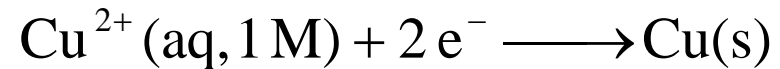
## Cells Operating under Standard-State Conditions



- dans notre exemple,

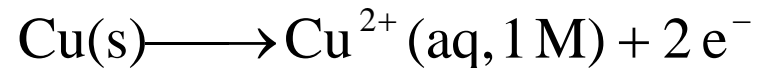
$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{cell}}^{\circ} &= \varepsilon_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{\circ} + \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} \\ &+ 0.34 \text{ V} = 0 + \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} \end{aligned}$$

- le potentiel standard de réduction du  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  est donc



$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = \varepsilon_{\text{réd}}^{\circ} = +0.34 \text{ V}$$

- le potentiel standard d'oxydation du  $\text{Cu}(\text{s})$  est donc



$$\varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\circ} = \varepsilon_{\text{ox}}^{\circ} = -0.34 \text{ V}$$

# Les potentiels standard d'électrode

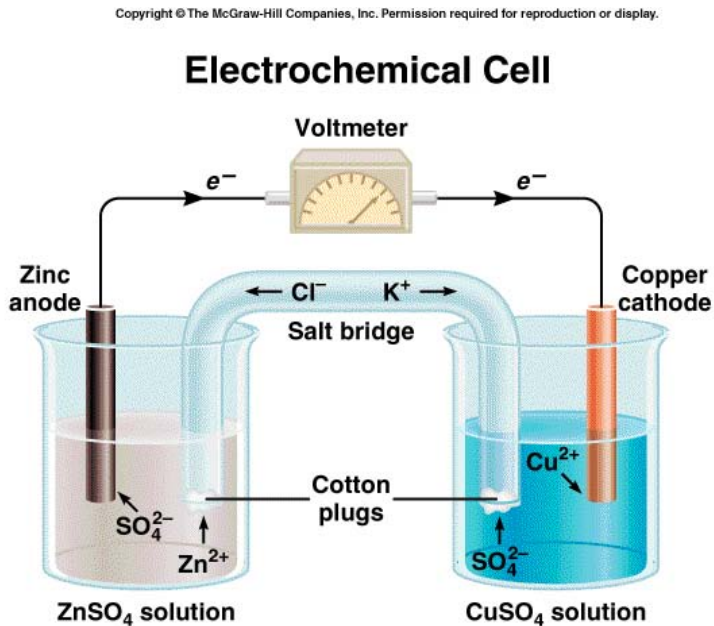
- pour la cellule dans le diagramme,

$$\varepsilon_{\text{cell}}^{\circ} = \varepsilon_{\text{ox}}^{\circ} + \varepsilon_{\text{réd}}^{\circ}$$

$$\varepsilon_{\text{cell}}^{\circ} = \varepsilon_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^{\circ} + \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}$$

$$\varepsilon_{\text{cell}}^{\circ} = 0.76 \text{ V} + 0.34 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{\text{cell}}^{\circ} = +1.10 \text{ V}$$



- si par chance on a fait une faute et on croyait que l'électrode de Zn était la cathode et l'électrode de Cu était l'anode:

$$\varepsilon_{\text{cell}}^{\circ} = -1.10 \text{ V}$$

- une fem négative indique qu'on a inversé l'anode et la cathode

# Les potentiels standard d'électrode

TABLEAU 18.1  
Les potentiels standard de réduction, à 25 °C\*

| Demi-réaction  | $\varepsilon^{\circ}$ (V) |
|--|---------------------------|
| $\text{Li}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Li}(s)$   | -3,05                     |
| $\text{K}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{K}(s)$   | -2,93                     |
| $\text{Ba}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Ba}(s)$   | -2,90                     |
| $\text{Sr}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Sr}(s)$   | -2,89                     |
| $\text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Ca}(s)$   | -2,87                     |
| $\text{Na}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Na}(s)$   | -2,71                     |
| $\text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Mg}(s)$   | -2,37                     |
| $\text{Be}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Be}(s)$   | -1,85                     |
| $\text{Al}^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow \text{Al}(s)$   | -1,66                     |
| $\text{Mn}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Mn}(s)$   | -1,18                     |
| $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$  | -0,83                     |
| $\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Zn}(s)$   | -0,76                     |
| $\text{Cr}^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow \text{Cr}(s)$   | -0,74                     |
| $\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Fe}(s)$   | -0,44                     |
| $\text{Cd}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Cd}(s)$   | -0,40                     |
| $\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \rightarrow \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$  | -0,31                     |
| $\text{Co}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Co}(s)$   | -0,28                     |
| $\text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Ni}(s)$   | -0,25                     |
| $\text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Sn}(s)$   | -0,14                     |
| $\text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Pb}(s)$   | -0,13                     |
| $2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g)$   | 0,00                      |
| $\text{Sn}^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(aq)$   | +0,13                     |
| $\text{Cu}^{2+}(aq) + e^- \rightarrow \text{Cu}^+(aq)$   | +0,15                     |
| $\text{SO}_4^{2-}(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{SO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}$                     | +0,20                     |
| $\text{AgCl}(s) + e^- \rightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$  | +0,22                     |
| $\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(s)$   | +0,34                     |
| $\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-(aq)$  | +0,40                     |
| $\text{I}_2(s) + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-(aq)$   | +0,53                     |
| $\text{MnO}_4^-(aq) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-(aq)$                     | +0,59                     |
| $\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(aq)$  | +0,68                     |
| $\text{Fe}^{3+}(aq) + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$  | +0,77                     |
| $\text{Ag}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Ag}(s)$   | +0,80                     |
| $\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}(l)$  | +0,85                     |
| $2\text{Hg}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq)$  | +0,92                     |
| $\text{NO}_3^-(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 3e^- \rightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}$                          | +0,96                     |
| $\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-(aq)$   | +1,07                     |
| $\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$   | +1,23                     |
| $\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}$                      | +1,23                     |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14\text{H}^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(aq) + 7\text{H}_2\text{O}$     | +1,33                     |
| $\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(aq)$   | +1,36                     |
| $\text{Au}^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow \text{Au}(s)$   | +1,50                     |
| $\text{MnO}_4^-(aq) + 8\text{H}^+(aq) + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 4\text{H}_2\text{O}$                   | +1,51                     |
| $\text{Ce}^{4+}(aq) + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(aq)$  | +1,61                     |
| $\text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1,70                     |
| $\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$                                  | +1,77                     |
| $\text{Co}^{3+}(aq) + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}(aq)$  | +1,82                     |
| $\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$                           | +2,07                     |
| $\text{F}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-(aq)$   | +2,87                     |

- tout comme on a fait pour le Cu et le Zn, on peut déterminer les valeurs de  $\varepsilon^{\circ}_{\text{ox}}$  et  $\varepsilon^{\circ}_{\text{red}}$  pour n'importe quelle demi-réaction
- dans ce tableau:
  - $\text{F}_2(g)$  est le plus puissant oxydant
  - $\text{Li}^+(aq)$  est le plus faible oxydant
  - $\text{Li}(s)$  est le plus puissant réducteur
  - $\text{F}^-(aq)$  est le plus faible réducteur
- N.B. les produits de réduction correspondent à la série d'activité qu'on a déjà vue

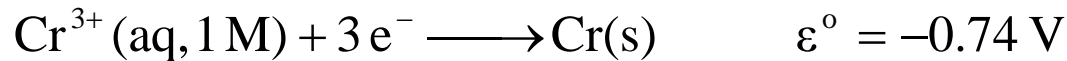
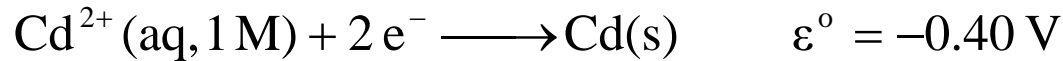
\* Dans chaque demi-réaction, la concentration des espèces dissoutes est 1 M et la pression des gaz est de 1 atm. Ce sont les valeurs dans les conditions standard.

# Les potentiels standard d'électrode

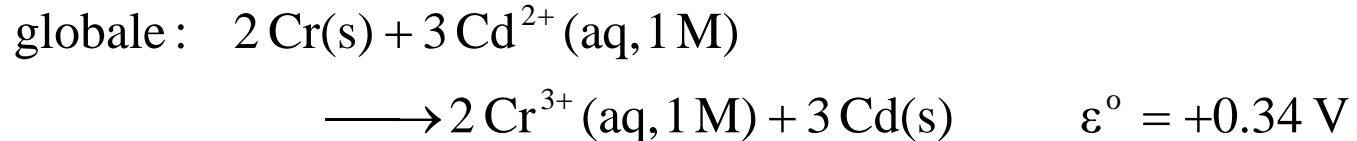
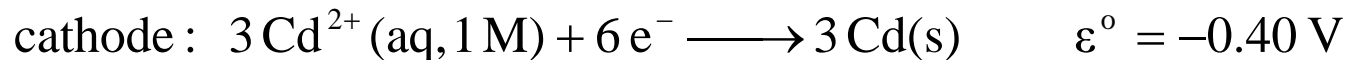
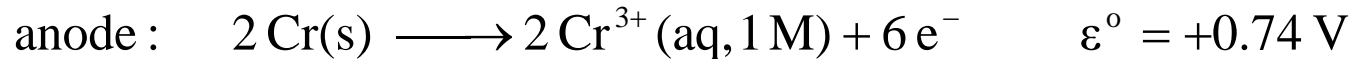
- Exemple: Laquelle des espèces suivantes est le réducteur le plus fort dans les conditions standards:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ , ou  $\text{Pb}$ ?
- Solution: Dans le tableau des potentiels standard de réduction, le  $\text{Pb}$  est l'espèce le plus en haut sur le côté des produits. Le  $\text{Pb}$  est donc le meilleur réducteur.
- Exemple: Quelle est la fem standard d'une cellule galvanique constituée d'une électrode de  $\text{Cd}$  dans une solution de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  1.0 M et d'une électrode de  $\text{Cr}$  dans une solution de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  1.0 M.

# Les potentiels standard d'électrode

- Solution: D'après le tableau des potentiels standard de réduction,



Cr(s) est le réducteur le plus fort, donc



- N.B. on ne change pas la valeur de  $\varepsilon^{\circ}$  lorsqu'on multiplie la réaction par un facteur afin d'équilibrer car  $\varepsilon^{\circ}$  est une propriété intensive