

Les réactions d'oxydoréduction et l'électrochimie II

La spontanéité des réactions d'oxydoréduction

- le tableau des potentiels standard de réduction nous permet de calculer dans quelle direction une réaction d'oxydoréduction va lorsque tous les réactifs et produits sont dans leur condition standard
- dans la section sur la thermodynamique, on a vu qu'une réaction spontanée a une variation d'énergie libre négative ($\Delta G < 0$) et que cette valeur correspond à l'énergie "libre" à faire du travail utile

$$\Delta G = w_{\max}$$

(w_{\max} est la quantité maximale de travail pouvant être fait)

La spontanéité des réactions d'oxydoréduction

- le travail électrique qu'on peut faire avec une cellule électrochimique est

$$w_{\text{él}} = \text{tension} \times \text{charge}$$

$$w_{\text{él}} = \varepsilon \times (-nF)$$

$$w_{\text{él}} = -nF\varepsilon$$

où

- n est le nombre de moles d'électrons transférés
 - F est la constante de Faraday (96 487 C (coulombs), la charge d'une mole d'électrons)
 - ε est la tension maximale que la cellule peut atteindre (tension mesurée lorsque le courant est très bas)
 - N.B. 1 C V = 1 J
-
- car ε est la tension maximale: $w_{\text{max}} = w_{\text{él}} = -nF\varepsilon_{\text{cell}}$

La spontanéité des réactions d'oxydoréduction

- $w_{\max} = \Delta G$ et $w_{\max} = -nF\varepsilon_{\text{cell}}$, donc $\Delta G = -nF\varepsilon_{\text{cell}}$

- sous les conditions standard: $\Delta G^{\circ} = -nF\varepsilon_{\text{cell}}^{\circ}$

- car $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$: $-nF\varepsilon_{\text{cell}}^{\circ} = -RT \ln K$

$$\varepsilon_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K$$

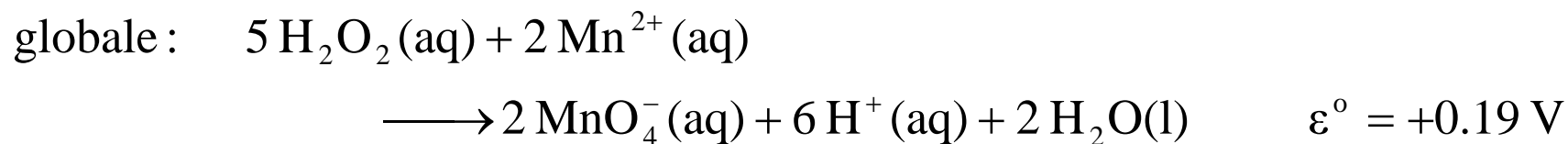
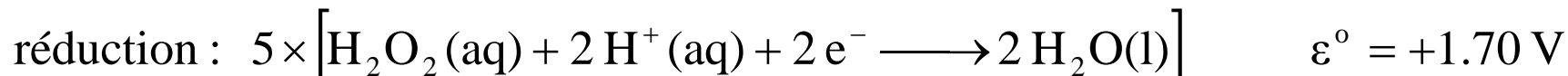
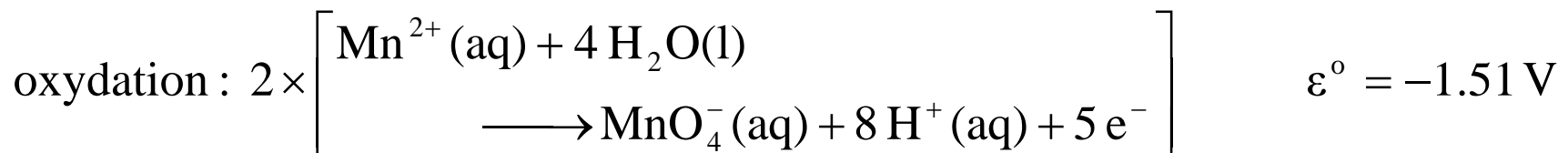
- N.B. pour une réaction spontanée: $\Delta G < 0$

$$\varepsilon > 0$$

La spontanéité des réactions d'oxydoréduction

- Exemple: Est-ce que H_2O_2 (en solution acide) oxydera Mn^{2+} en MnO_4^- dans les conditions standards.

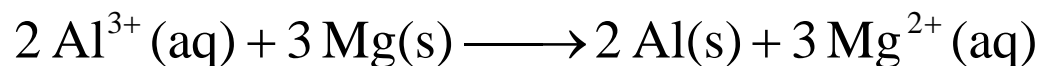
- Solution:



- $\varepsilon^\circ_{\text{cell}} > 0$, donc la réaction est spontanée et le H_2O_2 oxydera le Mn^{2+}

La spontanéité des réactions d'oxydoréduction

- Exemple: Calculez ΔG° et K pour la réaction suivante, à 25°C:



- Solution: N.B. 6 électrons sont transférés

$$\varepsilon_{\text{cell}}^\circ = \varepsilon_{\text{ox}}^\circ + \varepsilon_{\text{réd}}^\circ = \varepsilon_{\text{Mg/Mg}^{2+}}^\circ + \varepsilon_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\circ$$

$$\varepsilon_{\text{cell}}^\circ = +2.37 \text{ V} + (-1.66 \text{ V}) = +0.71 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -nF\varepsilon^\circ = -(6)(96487 \text{ C})(+0.71 \text{ V})$$

$$\Delta G^\circ = -4.1 \times 10^5 \text{ CV} = -410 \text{ kJ}$$

$$\varepsilon^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad \text{donc} \quad K = e^{nF\varepsilon^\circ / RT}$$

$$K = e^{\frac{(6)(96487)(0.71)}{(8.3145)(298)}} = 1.1 \times 10^{72}$$

L'équation de Nernst

- jusqu'à présent, on a seulement parlé de la fem d'une cellule sous les conditions standards

- pour des conditions arbitraires (non-standard):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

- car $\Delta G = -nF\varepsilon$ et $\Delta G^\circ = -nF\varepsilon^\circ$

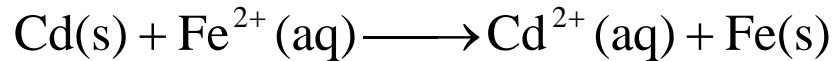
$$-nF\varepsilon = -nF\varepsilon^\circ + RT \ln Q$$

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

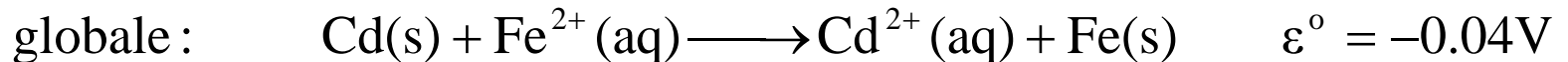
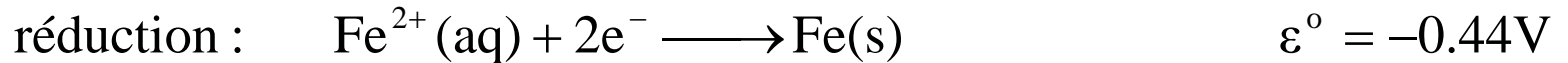
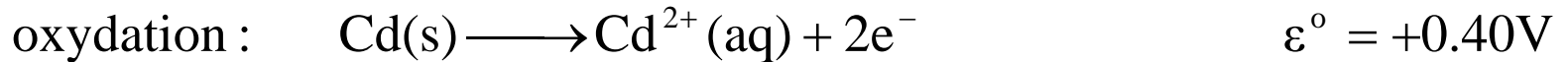
- cette formule, l'équation de Nernst, nous permet de calculer la valeur de ε pour n'importe quelle cellule

L'équation de Nernst

- Exemple: La réaction suivante se produira-t-elle spontanément à 25°C, si $[\text{Fe}^{2+}] = 0.60 \text{ M}$ et $[\text{Cd}^{2+}] = 0.010 \text{ M}$?



- Solution:



$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\varepsilon = -0.04 \text{ V} - \frac{(8.3145)(298)}{(2)(96487)} \ln \frac{0.010}{0.60} = 0.01 \text{ V}$$

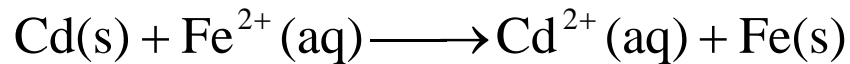
- la réaction est spontanée sous ces conditions

L'équation de Nernst

- dans l'exemple précédent, on voit que la réaction est spontanée même si ε^0 est négative
 - la réaction est spontanée car le quotient réactionnel, Q , rend ε positive
- il est souvent utile de savoir quelle concentration minimale d'un réactif (ou concentration maximale d'un produit) est nécessaire (ou permise) afin que la réaction devienne (ou demeure) spontanée
- afin de faire un tel calcul, on donne une valeur de zéro à ε et on trouve la concentration en question

L'équation de Nernst

- Exemple: Quelle concentration minimale de Fe^{2+} est nécessaire afin que la réaction suivante soit spontanée à 25°C , si $[\text{Cd}^{2+}] = 0.010 \text{ M}$?



- Solution: De l'exemple précédent, on sait que $\varepsilon^\circ = -0.04 \text{ V}$.

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

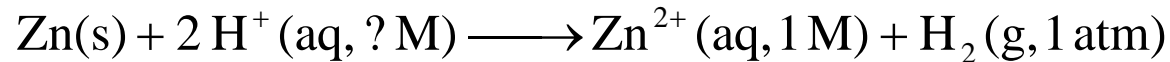
$$0 = -0.04 - \frac{(8.3145)(298)}{(2)(96487)} \ln \frac{0.010}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$-3.115 = \ln \frac{0.010}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\frac{0.010}{[\text{Fe}^{2+}]} = e^{-3.115} = 0.04436 \quad \therefore \quad [\text{Fe}^{2+}] = 0.22 \text{ M}$$

L'équation de Nernst

- Exemple: On a une cellule galvanique où l'anode est une tige de Zn dans une solution contenant $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ et la cathode est une électrode à hydrogène. La fem (ε) de la cellule est 0.54 V. $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0 \text{ M}$ et P_{H_2} est 1.0 atm. Quelle est la valeur de $[\text{H}^+]$?
- Solution:



$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}] P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

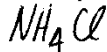
$$0.54 = 0.76 - \frac{(8.3145)(298)}{(2)(96487)} \ln \frac{(1.0)(1.0)}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\ln \frac{1.0}{[\text{H}^+]^2} = 17.13 \quad \therefore \quad \frac{1.0}{[\text{H}^+]^2} = e^{17.13} = 27508346$$

$$[\text{H}^+] = 1.9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

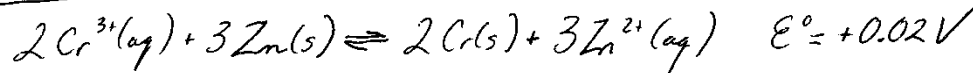
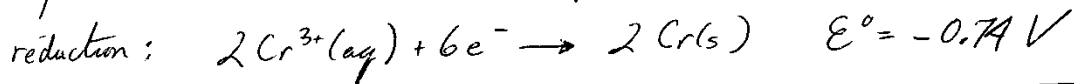
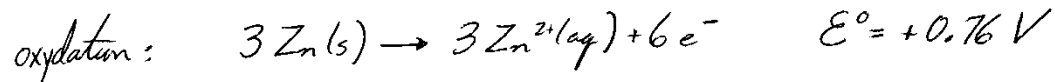
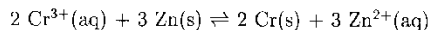
1 point

Parmi les solutions aqueuses des sels NaCl, NH₄Cl, et NaCH₃COO, une aura un pH inférieur à 7. Laquelle?



9 points

Quelle concentration minimale de Cr³⁺(aq) est nécessaire afin que la réaction suivante soit spontanée à 25°C si [Zn²⁺] = 1.0 × 10⁻² M?



• trouver la concentration de Cr³⁺ où E égale 0.00 V

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \Rightarrow E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]^3}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

$$0.00 = +0.02 - \frac{(8.3145)(298.15)}{(6)(96487)} \ln \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]^3}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

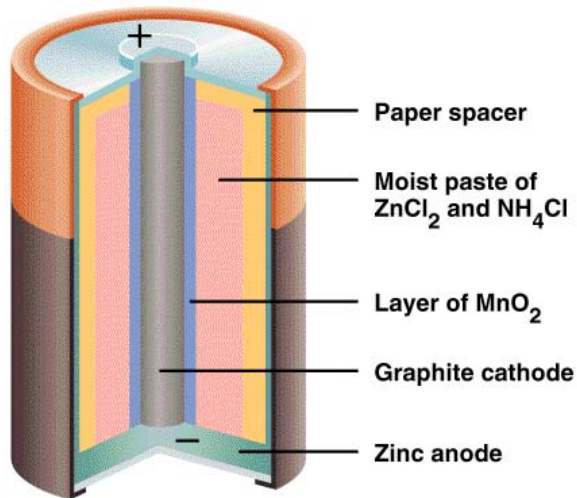
$$4.67 = \ln \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]^3}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right) \Rightarrow \frac{[\text{Zn}^{2+}]^3}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = e^{4.67} = 106.8$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = \sqrt{\frac{[\text{Zn}^{2+}]^3}{106.8}} = \sqrt{\frac{(1.0 \times 10^{-2})^3}{106.8}} = \underline{\underline{9.7 \times 10^{-5} \text{ M}}}$$

Les piles et les accumulateurs

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

Dry Cell



- les piles et les accumulateurs sont des cellules électrochimiques pouvant servir de source de courant électrique continu à tension constante (à comparer avec les cellules qu'on a vu où ε varie car les concentrations des réactifs changent au cours de la réaction)
- les piles et les accumulateurs n'utilisent pas de pont salin
- les piles et les accumulateurs peuvent être confinés dans des boîtiers

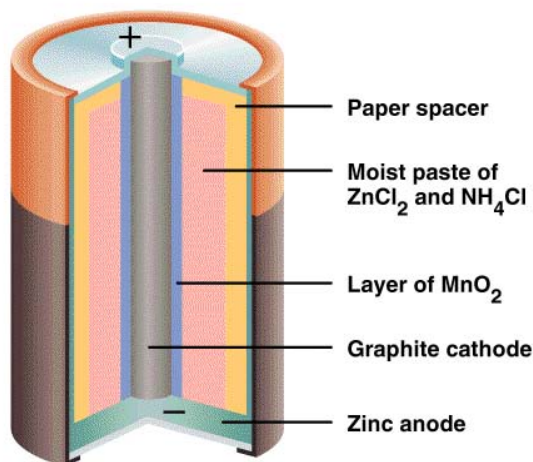
La pile sèche de Leclanché

- l'anode est le boîtier de zinc en contact avec une solution de ZnCl_2 et NH_4Cl dans une pâte d'eau/d'amidon

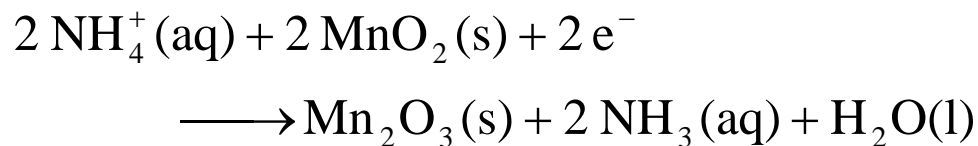


Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

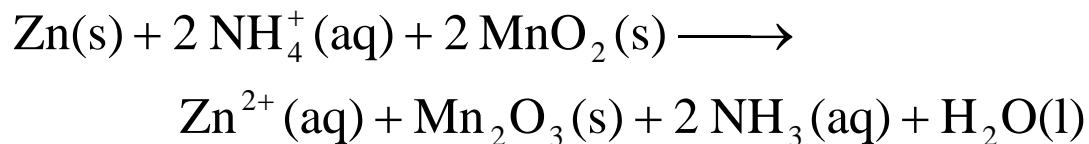
Dry Cell



- la cathode est une électrode de graphite avec une couche de MnO_2 plongée dans cette même pâte



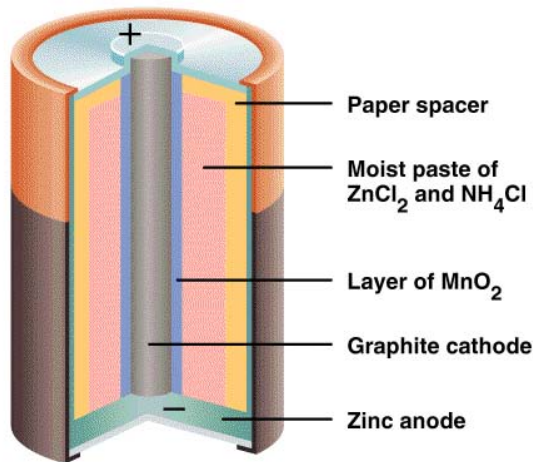
- la réaction globale ($\varepsilon \approx 1.5\text{ V}$) est



La pile sèche alcaline

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

Dry Cell

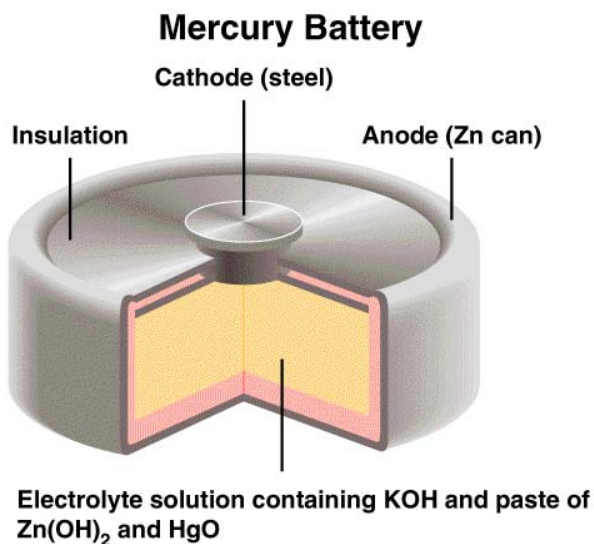


- la pile sèche alcaline remplace le NH₄Cl de la pile Leclanché avec le KOH
- l'anode devient
$$\text{Zn(s)} + 2 \text{OH}^{-} (\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn(OH)}_2 (\text{s}) + 2 \text{e}^{-}$$
- la cathode devient
$$2 \text{MnO}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 2 \text{OH}^{-} (\text{aq})$$
- la réaction globale ($\varepsilon \approx 1.5 \text{ V}$) est
$$\text{Zn(s)} + 2 \text{MnO}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{Zn(OH)}_2 (\text{s}) + \text{Mn}_2\text{O}_3 (\text{s})$$
- la pile sèche alcaline est une amélioration de la pile Leclenché car la tension est plus constante (il n'y a pas de soluté impliqué dans la réaction globale qui peut affecté la tension)

La pile au mercure

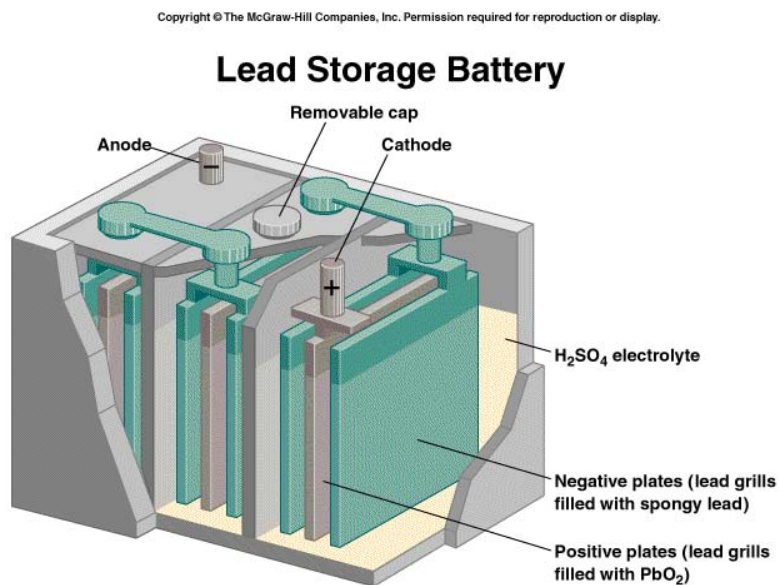
- cette pile est utilisée dans les montres, les régulateurs cardiaques, les prothèses auditives...

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



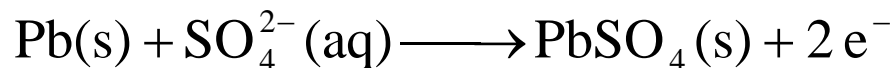
- à l'anode:
$$\text{Zn(Hg)} + 2 \text{OH}^- (\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{e}^-$$
- à la cathode:
$$\text{HgO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Hg(l)} + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$$
- la réaction globale (avec une tension d'environ 1.35 V) est:
$$\text{Zn(Hg)} + \text{HgO(s)} \longrightarrow \text{ZnO(s)} + \text{Hg(l)}$$
- la tension demeure constante car il n'y a pas de soluté impliqué dans la réaction globale

L'accumulateur au plomb

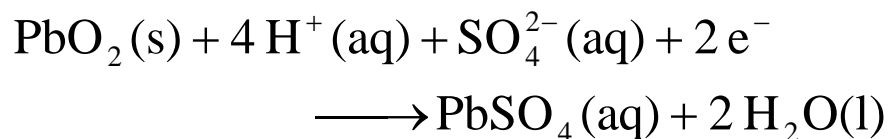


- une batterie est un assemblage de plusieurs piles raccordées en série

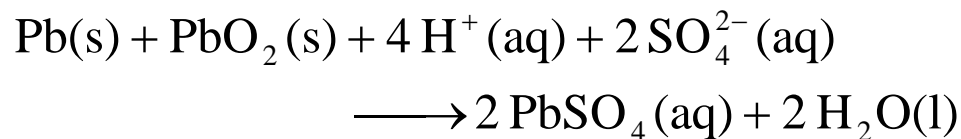
- à l'anode:



- à la cathode:



- la réaction globale (avec une tension d'environ 2 V par pile) est:

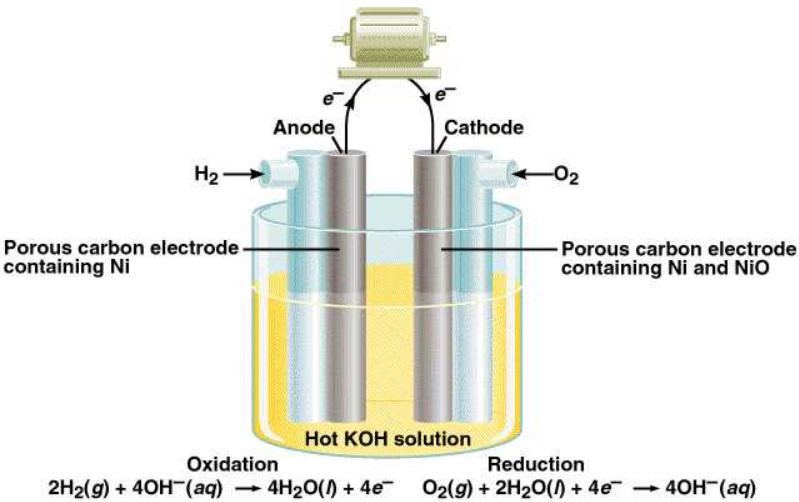


- N.B. Pb est le réducteur, Pb⁴⁺ est l'oxydant, et Pb²⁺ est le produit de chaque demi-réaction

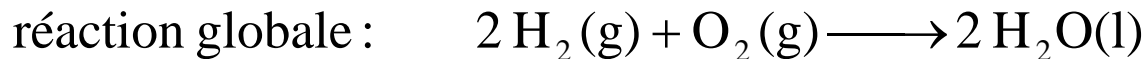
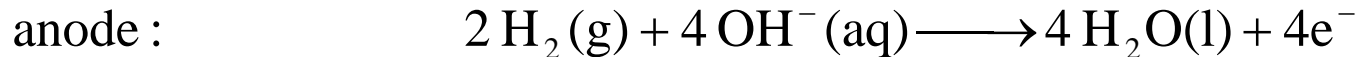
La pile à combustible

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

Hydrogen-Oxygen Fuel Cell



- on peut convertir la chaleur libérée par une réaction exothermique telle que $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ à une station génératrice, mais cette approche n'est pas très efficace
- dans une pile à combustible (prenant $\text{H}_2(\text{g})$ comme exemple):

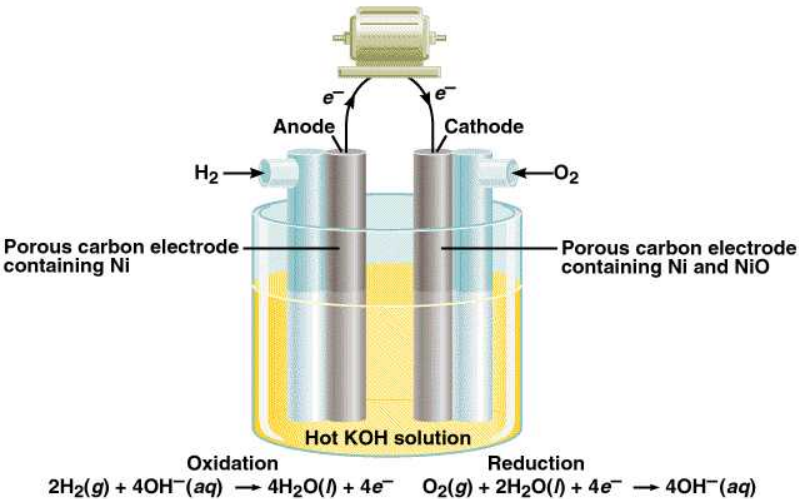


fem : $\varepsilon = \varepsilon_{\text{ox}}^{\circ} + \varepsilon_{\text{red}}^{\circ} = 0.83\text{ V} + 0.40\text{ V} = +1.23\text{ V}$

La pile à combustible

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

Hydrogen-Oxygen Fuel Cell

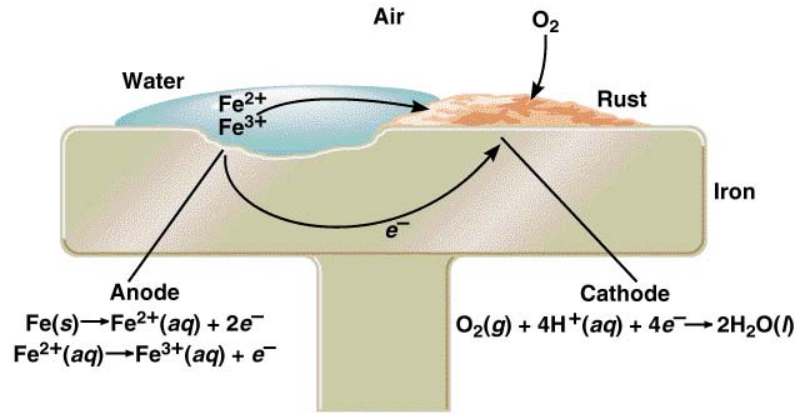


- la réaction globale est identique à la combustion directe du $H_2(g)$, mais dans la pile à combustible, le $H_2(g)$ et le $O_2(g)$ n'entre pas en contact
- les électrodes de Ni et de NiO sont nécessaires car elles servent de conducteurs électriques et, en plus, le $H_2(g)$ et le $O_2(g)$ se dissocient en atomes sur leurs surfaces (le Ni et le NiO sont des électrocatalyseurs)
- N.B. contrairement à une pile ordinaire qui stockent de l'énergie chimique, une pile à combustible demandent une source continue de $O_2(g)$ et de combustible ($H_2(g)$ dans notre exemple)

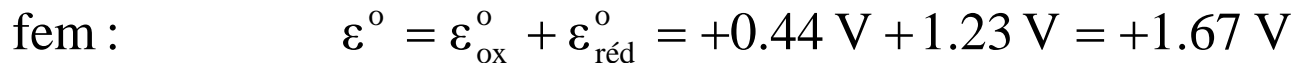
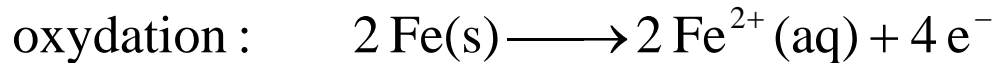
La corrosion

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

Rust Formation



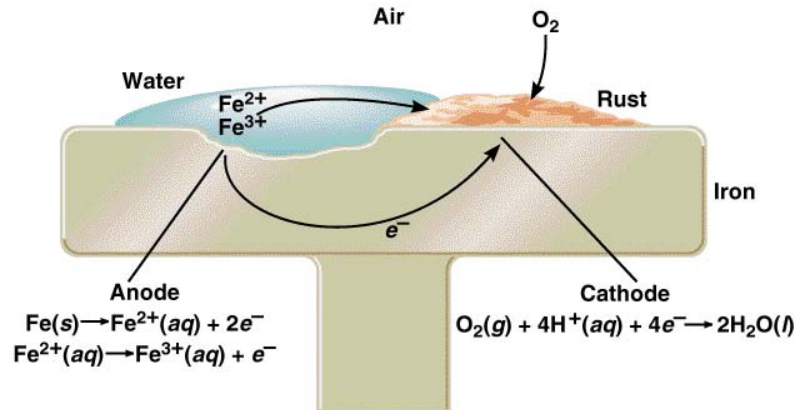
- la corrosion est la détérioration d'un métal par un processus électrochimique
- exemples: la rouille, la ternissure de l'argent (pour produire Ag_2S) et la patine verte (CuCO_3) qui se forme sur le cuivre
- pour la rouille:



La corrosion

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

Rust Formation



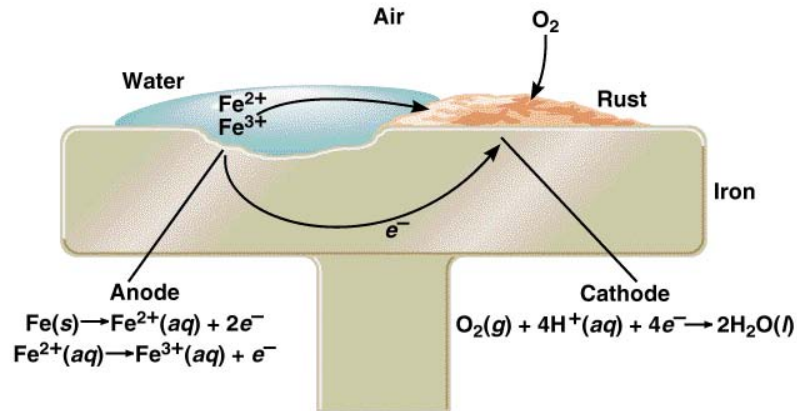
- les H⁺ viennent de l'acide carbonique (H₂CO₃) qui vient du CO₂ dissout dans l'eau
- le Fe²⁺(aq) est ensuite oxydé par l'oxygène
$$4 \text{Fe}^{2+}(aq) + \text{O}_2(g) + (4 + 2x)\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(s) + 8 \text{H}^+(aq)$$
où Fe₂O₃ • xH₂O(s) est la rouille (la quantité d'eau associée à Fe₂O₃ est variable)
- la formation de la rouille est accélérée avec la présence d'un sel car la migration des ions est nécessaire pour compléter le circuit électrique

La corrosion

- d'autres métaux s'oxydent aussi
- l'Al s'oxyde très rapidement pour former le Al_2O_3

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

Rust Formation



- cependant, le Al_2O_3 se forme à la surface et ensuite forme une couche qui protège le Al qui reste à l'intérieur
- la rouille ne fait pas ceci car elle est poreuse et l'oxygène réussit à venir en contact avec le Fe

La corrosion

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

Iron Nail with Zinc



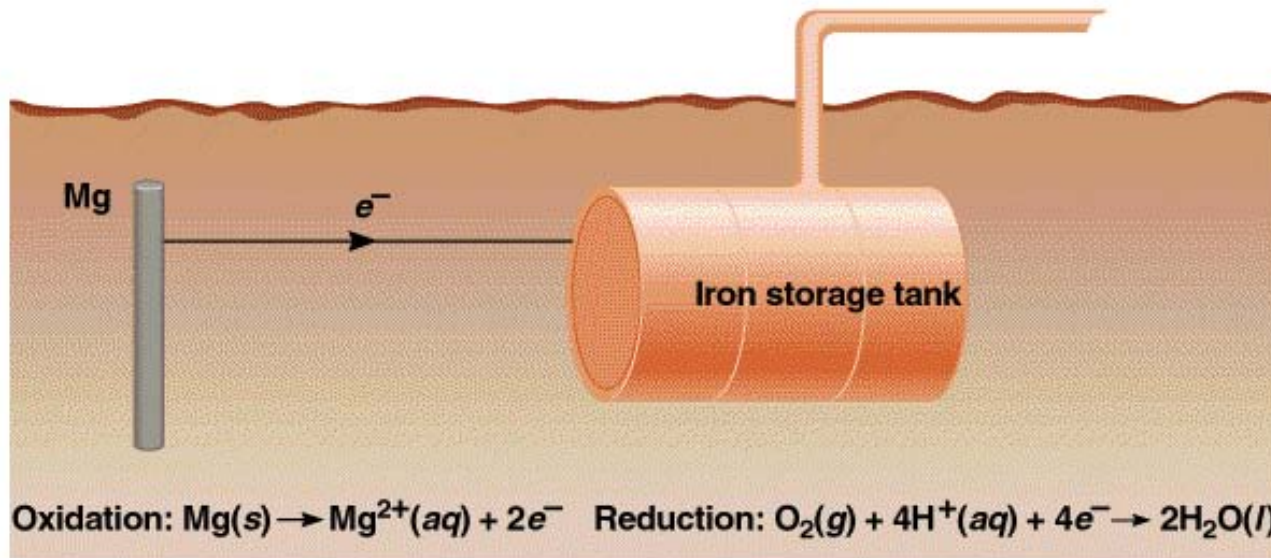
Photo by Ken Karp

- on peut protéger un métal contre la corrosion avec la peinture (le $O_2(g)$ n'entre pas en contact avec le métal), la passivation (une mince couche de l'oxyde est formé sur la surface), ou en formant des alliages (par exemple, l'acier inoxydable)
- dans la protection cathodique du Fe, un métal qui est même plus facilement oxydé que le Fe est mis en contact avec le Fe
 - ce métal devient l'anode "sacrificielle" et s'oxyde plutôt que le Fe

La corrosion

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

Cathodic Protection of an Iron Storage Tank

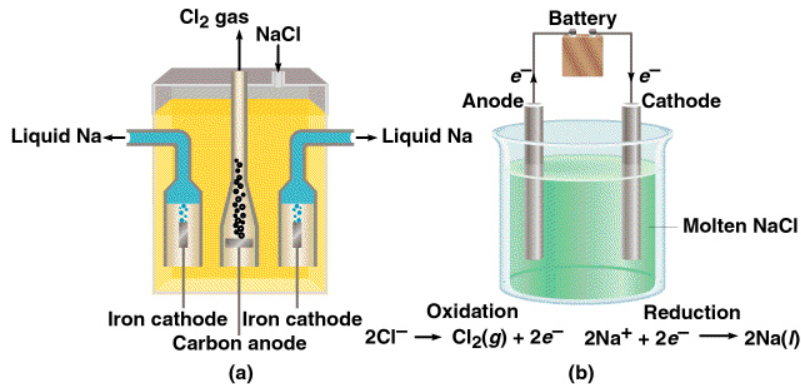


L'électrolyse

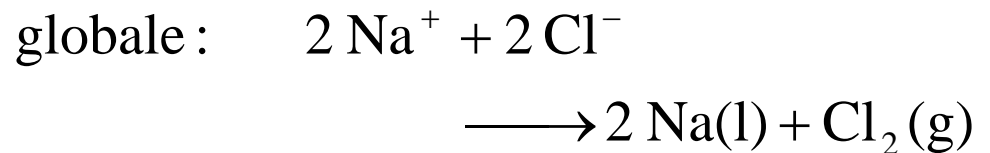
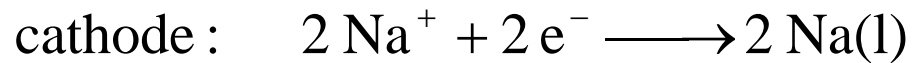
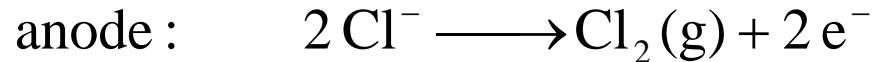
- l'électrolyse est un processus dans lequel on utilise l'énergie électrique pour provoquer une réaction chimique non-spontanée

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

Electrolysis of Molten Sodium Chloride



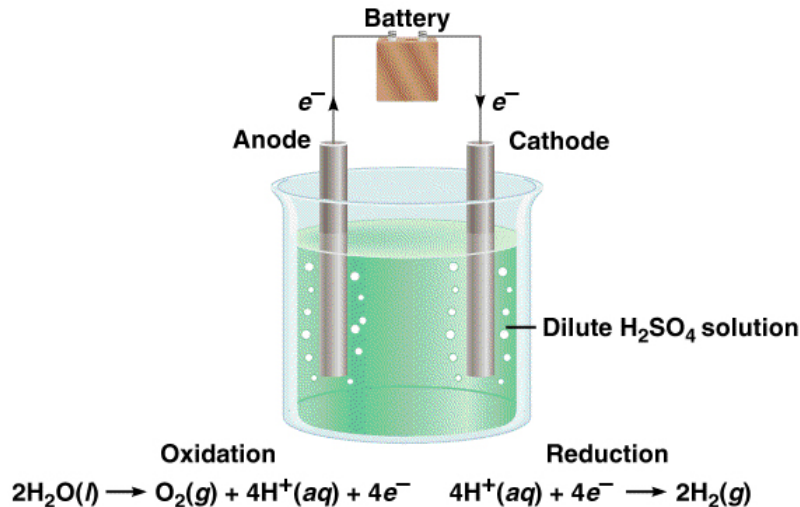
- dans une cellule de Downs, on fait l'électrolyse du NaCl fondu (NaCl demeure un composé ionique lorsqu'il devient un liquide)



L'électrolyse

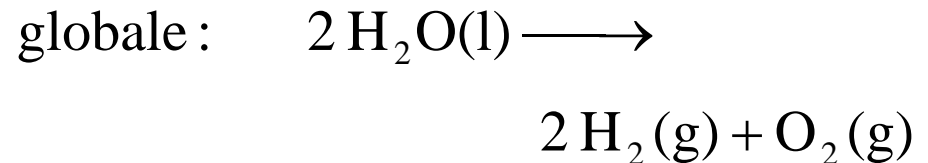
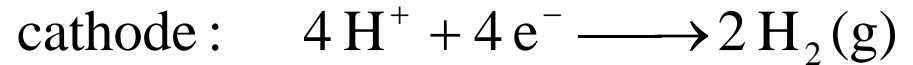
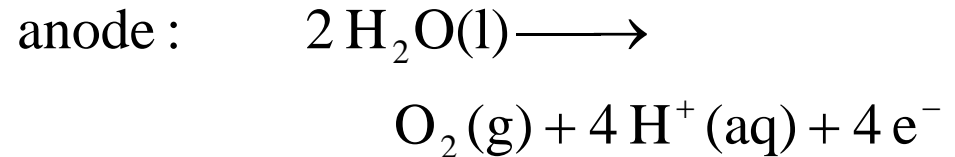
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Electrode Reactions during the Electrolysis of Water



- l'électrolyse de l'eau pure ne fonctionne pas car il n'y a pas assez d'ions pour former un courant électrique ($[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$)

- si on ajoute le H_2SO_4 , le courant peut passer



Les aspects quantitatifs de l'électrolyse

- Faraday a observé que la masse d'un produit formé à une électrode est directement proportionnelle à la quantité d'électricité transférée à l'électrode
- rappelons-nous que la charge d'une mole d'électrons est 1 F (un faraday)
- pour l'électrolyse du NaCl fondu
 - 1 F est stoechiométriquement équivalent à 1 mole de Na
 - 2 F est stoechiométriquement équivalent à 1 mole de Cl₂
- pour l'électrolyse de l'eau
 - 4 F est stoechiométriquement équivalent à 1 mole de O₂
 - 2 F est stoechiométriquement équivalent à 1 mole de H₂
- la charge transférée est donnée par le produit du courant (en ampères, A) et le temps (en secondes, s):
 $1 \text{ C} = (1 \text{ A}) \times (1 \text{ s})$

Les aspects quantitatifs de l'électrolyse

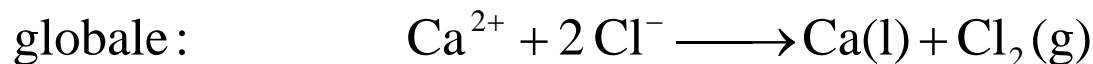
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Steps Involved in Calculating Amounts of Substances Reduced or Oxidized in Electrolysis



Les aspects quantitatifs de l'électrolyse

- Exemple: Un courant de 0.452 A passe durant 1.50 heure dans une cellule électrolytique de CaCl_2 fondu. Ecrivez les réactions aux électrodes et calculez la quantité de produits (en grammes) qui s'y sont formés.
- Solution:



$$\text{charge} = (0.452 \text{ A})(1.5 \text{ h}) \left(\frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \right) = 2.44 \times 10^3 \text{ C}$$

$$\text{masse de Ca} = 2.44 \times 10^3 \left(\frac{1 \text{ F}}{96487 \text{ C}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ca}}{2 \text{ F}} \right) \left(\frac{40.08 \text{ g Ca}}{1 \text{ mol Ca}} \right) = 0.507 \text{ g}$$

$$\text{masse de Cl}_2 = 2.44 \times 10^3 \left(\frac{1 \text{ F}}{96487 \text{ C}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ F}} \right) \left(\frac{70.90 \text{ g Cl}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} \right) = 0.896 \text{ g}$$

Les aspects quantitatifs de l'électrolyse

- Exemple: Un courant constant passe pendant 18 heures dans une cellule électrolytique contenant du MgCl_2 fondu. Si l'on obtient 4.8×10^5 g de $\text{Cl}_2(\text{g})$, quel est le courant (en ampères)?

- Solution:

- 2 F est stoechiométriquement équivalent à 1 mole de $\text{Cl}_2(\text{g})$

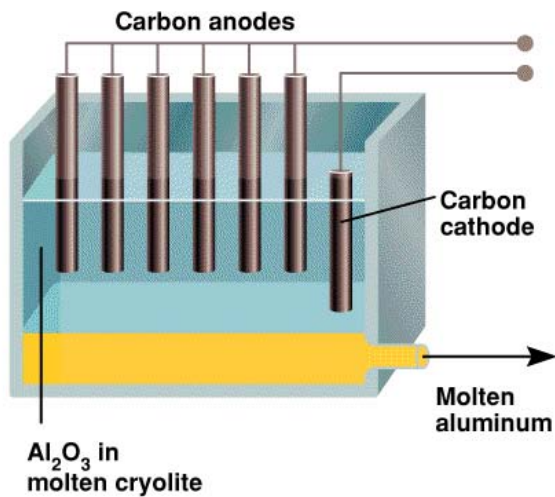


- on a produit 4.8×10^5 g de $\text{Cl}_2(\text{g})$, soit $(4.8 \times 10^5 \text{ g}) / (70.90 \text{ g/mol}) = 6070$ mol de $\text{Cl}_2(\text{g})$
- la charge est donc $(6070 \text{ mol})(2 \text{ F/mol})(96\,487 \text{ C/F}) = 1.31 \times 10^9 \text{ C}$
- le courant est donc $(1.31 \times 10^9 \text{ A s}) / (18 \times 3600 \text{ s}) = 2.0 \times 10^4 \text{ A}$

La production de l'aluminium

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

Hall Electrolytic Cell



- on extrait l'aluminium de la bauxite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- on enlève l'eau du bauxite et on dissout l'oxyde de l'aluminium dans le cryolithe (Na_3AlF_6) liquide

