

UE 3B - Organisation des appareils et des systèmes : Aspects fonctionnels

ACTUALISATION

Fiche de cours **n°7**

Potentiel électrochimique

- ★ Notion tombée 1 fois au concours
- ★★ Notion tombée 2 fois au concours
- ★★★ Notion tombée 3 fois ou plus au concours

- F Notion présente dans le formulaire du concours

OXYDANTS ET REDUCTEURS, COUPLE REDOX	
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ C'est une espèce chimique susceptible de capter des électrons. ▪ L'oxydant qui capte des électrons est réduit : <ul style="list-style-type: none"> ○ il devient réducteur selon l'équation : $\text{Ox} + n e \rightarrow \text{Red}$
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ C'est une espèce chimique susceptible de céder des électrons. ▪ Le réducteur qui cède des électrons est oxydé : <ul style="list-style-type: none"> ○ il devient oxydant selon l'équation : $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n e$
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Il est aussi appelé couple redox (Ox/Red) : $\begin{array}{c} \xleftarrow{\text{oxydation}} \\ \text{Ox} + n e \rightleftharpoons \text{Red} \\ \xrightarrow{\text{réduction}} \end{array}$

REACTIONS D'OXYDOREDUCTION	
	<ul style="list-style-type: none"> La réaction d'oxydoréduction implique nécessairement 2 couples redox.
	<ul style="list-style-type: none"> Le nombre d'électrons cédés par le réducteur est exactement égal au nombre d'électrons captés par l'oxydant. $\begin{array}{c} (1) \\ n_2 \text{ Ox1} + n_1 \text{ Red2} \rightleftharpoons n_2 \text{ Red1} + n_1 \text{ Ox2} \quad \ominus \\ (2) \end{array}$ <ul style="list-style-type: none"> n_1 est le nombre d'électrons captés pour réduire Ox1. n_2 est le nombre d'électrons cédés pour oxyder Red2. le produit $n_1 \cdot n_2$ est le nombre total d'électrons échangés lors de la réaction de n_2 Ox1 avec n_1 Red2.
	<ul style="list-style-type: none"> Pour équilibrer une réaction redox, il faut : <ul style="list-style-type: none"> écrire les 2 demi-équations redox pour chaque couple. comparer le nombre d'électrons échangés dans chaque demi-équation redox \ominus.
	<ul style="list-style-type: none"> Réaction entre le Zn métallique et les ions Ag^+ : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \quad \text{et} \quad \text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ $\text{Zn} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Ag}$ Oxydation du fer métallique Fe par le chlore Cl_2 : formation du chlorure ferrique FeCl_3 : $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- \quad \text{et} \quad \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^-$ $3 \text{Cl}_2 + 2 \text{Fe} \rightarrow 6 \text{Cl}^- + 2 \text{Fe}^{3+}$

NOMBRE D'OXYDATION : DEGRE D'OXYDATION				
	▪ Un élément peut se trouver dans divers états d'oxydation.			
	▪ Le fer Fe :			
	○ Etats	Fe (métal)	Fe ²⁺ (ion ferreux)	Fe ³⁺ (ion ferrique)
	○ Degré d'oxydation : DO	0	+II	+III

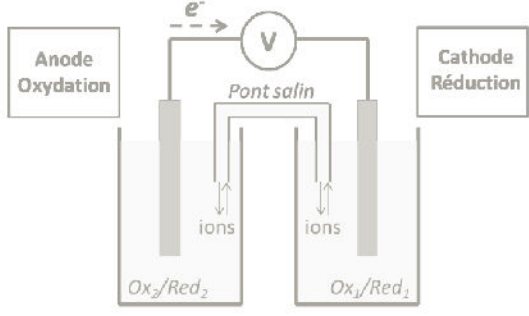
NOMBRE D'OXYDATION : DEGRE D'OXYDATION	
VARIATION DU DEGRE D'OXYDATION AU COURS D'UNE REACTION REDOX	
	<ul style="list-style-type: none"> Pour l'élément oxydé, le DO augmente.
	<ul style="list-style-type: none"> Pour l'élément réduit, le DO diminue.
	$\text{Zn} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Ag}$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> 0 +II </div> <div style="text-align: center;"> +I 0 </div> <div style="text-align: left;"> Zn est oxydé. Ag est réduit. </div> </div>

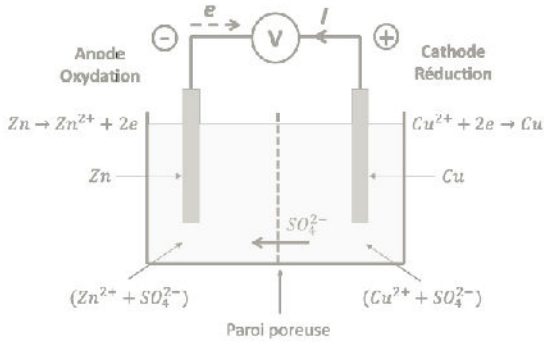
NOMBRE D'OXYDATION : DEGRE D'OXYDATION	
DETERMINATION DU NOMBRE D'OXYDATION OU DEGRE D'OXYDATION	
Atome isolé, neutre (exemple : Fe)	<ul style="list-style-type: none"> $DO = 0$
Atomes de même nature combinés au sein d'une même molécule (exemple : O ₂)	<ul style="list-style-type: none"> $DO = 0$
Ion simple (exemple : Fe ²⁺)	<ul style="list-style-type: none"> $DO =$ valeur algébrique de la charge
Dans une molécule neutre (exemple : CO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> $\sum(DO) = 0$
Dans un ion polyatomique (exemple : MnO ₄ ⁻)	<ul style="list-style-type: none"> $\sum(DO) =$ charge de l'ion \oplus
Cas particulier : hydrogène	<ul style="list-style-type: none"> $DO(H) = +I$, <ul style="list-style-type: none"> sauf dans les combinaisons avec des métaux (-I). sauf dans H₂ (0).
Cas particulier : fluor	<ul style="list-style-type: none"> $DO(F) = -I$, <ul style="list-style-type: none"> sauf dans F₂ (0).
Cas particulier : oxygène	<ul style="list-style-type: none"> $DO(O) = -II$, <ul style="list-style-type: none"> sauf dans O₂ (0). sauf dans les peroxydes H₂O₂, CaO₂, Na₂O₂ (-I). sauf dans le fluorure d'oxygène OF₂ (+II).

NOMBRE D'OXYDATION : DEGRE D'OXYDATION APPLICATIONS : STœCHIOMETRIE D'UNE REACTION REDOX ENTRE Fe^{2+} ET MnO_4^-	
	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Equilibrer l'oxygène en ajoutant des molécules H_2O ☼☼ ▪ Equilibrer l'hydrogène en ajoutant des protons H^+ ☼☼☼ ▪ Nombre d'électrons échangés = variation de DO ☼☼☼ $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sens de chaque demi-réaction. ▪ Equilibrer le nombre d'électrons échangés : $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

REACTION D'OXYDO-REDUCTION DIRECTE EN SOLUTION LA CELLULE ELECTROCHIMIQUE A UN SEUL COMPARTIMENT	
Cellule électrochimique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Système dans lequel a lieu une réaction d'oxydoréduction entre une électrode (conducteur métallique M) immergée dans une solution conductrice contenant le cation M^{z+}.
Exemple	<ul style="list-style-type: none"> ▪ On considère un système fermé, à pression et température constantes, composé d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre CuSO_4 et de grenaille de zinc. ▪ On observe l'oxydation du zinc par les ions Cu^{2+}.
Demi-équations	$\text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 e \quad \text{et} \quad \text{Cu}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Cu}$
Réaction redox	$\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + \text{Cu}_{(s)} + \text{SO}_4^{2-}{}_{(aq)} \quad \text{☼☼}$ <ul style="list-style-type: none"> ▪ Cette réaction est spontanée : on observe une libération d'énergie sous forme de chaleur. ▪ $\text{SO}_4^{2-}{}_{(aq)}$ n'est pas modifié lors de la réaction : c'est un ion spectateur.

REACTION D'OXYDO-REDUCTION SIMPLE ET ENTHALPIE LIBRE DE REACTION	
	$\text{Ox1} + \text{Red2} \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} \text{Red1} + \text{Ox2}$
	<ul style="list-style-type: none"> Elle est donnée par la loi de Hess : $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{[\text{Red1}][\text{Ox2}]}{[\text{Ox1}][\text{Red2}]}$ <ul style="list-style-type: none"> $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ est l'enthalpie libre standard de réaction. R est la constante des gaz parfaits. T est la température. K est la constante d'équilibre de la réaction. $Q = \frac{[\text{Red1}][\text{Ox2}]}{[\text{Ox1}][\text{Red2}]}$ est le quotient réactionnel de la réaction simple. Pour les métaux solides, la concentration est remplacée par la valeur 1.

LA CELLULE ELECTROCHIMIQUE A DEUX COMPARTIMENTS	
Demi-cellule ou Compartiments ou demi-piles	<ul style="list-style-type: none"> Une électrode (conducteur métallique M) est immergée dans une solution conductrice contenant le cation M^{z+} (demi pile = compartiment). Chaque électrode est caractérisée par un potentiel E.
	 <ul style="list-style-type: none"> Lorsqu'un couple redox ne comporte pas de métal, l'électrode est en platine et la solution contient l'oxydant et le réducteur du couple.
4 classes de cellules électrochimiques	<ul style="list-style-type: none"> Les cellules galvaniques : pile. Les cellules d'électrolyse : tension extérieure imposée pour provoquer la réaction redox inverse. Les cellules à circuit ouvert : courant nul. <ul style="list-style-type: none"> Permettent la mesure de la force électromotrice (fem) de la cellule. Les cellules à concentration : potentiel de membrane cellulaire dû à la différence de concentration en ions de part et d'autre de la membrane.

REACTION REDOX DANS UNE CELLULE ELECTROCHIMIQUE	
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ C'est l'électrode où a lieu la réaction d'oxydation ☹☹☹ : $\text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 e^{-}$
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ C'est l'électrode où a lieu la réaction de réduction : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}$
Schéma conventionnel de la pile	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Exemple de la pile Daniell : $\text{anode } \ominus \text{ Zn} \text{Zn}^{2+}(c_1) \text{Cu}^{2+}(c_2) \text{Cu } \oplus \text{ cathode}$ <ul style="list-style-type: none"> ○ où c_1 et c_2 sont les concentrations en ions. 
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Libérés au niveau de l'anode ☹. ▪ Captés au niveau de la cathode ☺.
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Le courant est orienté de la cathode vers l'anode.

FORCE ELECTROMOTRICE D'UNE PILE ELECTROCHIMIQUE : <i>fem</i>	
	<ul style="list-style-type: none"> La <i>fem</i> est la valeur maximale de la différence de potentiel de la pile (<i>ddp</i>) entre le potentiel E_C de la cathode et le potentiel E_A de l'anode, mesurée en circuit ouvert : $\mathbb{E} = E_C - E_A \quad \text{⊗⊗}$ Dans les conditions standard : <ul style="list-style-type: none"> $T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ bar}$ et concentrations = 1 mol.L^{-1} $\mathbb{E}^\circ = E^\circ_C - E^\circ_A \quad \text{⊗⊗}$
	<ul style="list-style-type: none"> Par une charge circulante : $W_e(J) = Q(C) \times \Delta U(V)$ <ul style="list-style-type: none"> Q est la charge en C. ΔU est la <i>ddp</i> en V. Par n moles d'électrons circulants : $W_e = -n \cdot F \cdot \mathbb{E}$ <ul style="list-style-type: none"> $F = N_A \cdot e = 96500 \text{ C}$ est la constante de Faraday.
	<ul style="list-style-type: none"> A température et pression constantes : $\Delta_r G = -n \cdot F \cdot \mathbb{E} = -n \cdot F \cdot (E_C - E_A)$

ENTHALPIE LIBRE ET FORCE ELECTROMOTRICE	
	<ul style="list-style-type: none"> On considère l'équation bilan d'une réaction redox générale : $n_2 \text{ Ox1} + n_1 \text{ Red2} \rightleftharpoons n_2 \text{ Red1} + n_1 \text{ Ox2}$ La relation entre l'enthalpie libre de réaction et la <i>fem</i> est : $\Delta_r G = -n \cdot F \cdot \mathbb{E}$ La relation entre l'enthalpie libre standard de réaction et la <i>fem</i> standard est : $\Delta_r G^\circ = -n \cdot F \cdot \mathbb{E}^\circ \quad \text{⊗}$
	<ul style="list-style-type: none"> La relation entre la <i>fem</i> et la <i>fem</i> standard est : $\mathbb{E} = \mathbb{E}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red1}]^{n_2} [\text{Ox2}]^{n_1}}{[\text{Ox1}]^{n_2} [\text{Red2}]^{n_1}} \quad \text{⊗⊗}$ $\mathbb{E} = \mathbb{E}^\circ - \frac{0,059}{n} \log Q$ <ul style="list-style-type: none"> $Q = \frac{[\text{Red1}]^{n_2} [\text{Ox2}]^{n_1}}{[\text{Ox1}]^{n_2} [\text{Red2}]^{n_1}}$ est le quotient réactionnel de la réaction générale.

LOI DE NERNST ET POTENTIEL D'ÉLECTRODE	
	<ul style="list-style-type: none"> Pour chaque couple (Ox/Red) : $a \text{ Ox} + n e \rightleftharpoons b \text{ Red}$ $E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \text{ ☼☼☼}$ <ul style="list-style-type: none"> E° est le potentiel standard du couple (Ox/Red).
	<ul style="list-style-type: none"> Le potentiel d'électrode n'est pas mesurable directement : <ul style="list-style-type: none"> seule une $d\phi$ est mesurable. La mesure du potentiel d'électrode se fait par rapport au potentiel d'une même électrode de référence dans les conditions standard ($T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ bar}$).
	<ul style="list-style-type: none"> C'est généralement l'électrode standard à hydrogène (ESH) Elle est constituée du couple redox de référence (H^+/H_2), et comporte une électrode en platine : $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 \text{ ☼}$ Par convention : $E^\circ_{\text{ESH}} = 0 \text{ V}$.
	<ul style="list-style-type: none"> Le difluor F_2 est le plus oxydant. Le lithium Li est le plus réducteur.

ECHELLE DES POTENTIELS STANDARD E°	
	<ul style="list-style-type: none"> Cela permet de comparer les forces oxydantes et réductrices relatives des espèces Ox et Red de couples Ox/Red. <ul style="list-style-type: none"> Les potentiels standard sont exprimés en V et déterminés à $pH = 0$.
	<ul style="list-style-type: none"> Plus E° est élevé : <ul style="list-style-type: none"> plus le pouvoir oxydant de la forme Ox est grand. plus le pouvoir réducteur de la forme Red est faible. Plus E° est bas : <ul style="list-style-type: none"> plus le pouvoir réducteur de la forme Red est grand. plus le pouvoir oxydant de la forme Ox est faible.

PREVISION QUALITATIVE DES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION	
	$n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 \overset{(1)}{\rightleftharpoons} n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2 \quad (2)$ <ul style="list-style-type: none"> Une réaction thermodynamiquement favorable dans le sens (1) est caractérisée par : $\Delta_r G < 0$ Ce qui revient à : $E_1(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) > E_2(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$
	<ul style="list-style-type: none"> Dans les conditions standard : $\Delta_r G^\circ < 0$ Ce qui équivaut à : $E^\circ_1(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) > E^\circ_2(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$ L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort ☹☹.
	<ul style="list-style-type: none"> L'oxydant appartenant au couple de plus haut potentiel est l'oxydant le plus fort ☹. Le réducteur appartenant au couple de plus bas potentiel est le réducteur le plus fort. En plaçant les couples par ordre de potentiel redox, la flèche en forme de lettre γ indique le sens de la réaction spontanée ☹☹☹ : <div style="text-align: center;"> </div>

LIEN ENTRE pH ET POTENTIEL REDOX	
	<ul style="list-style-type: none"> Le pH influence le potentiel redox d'un couple Ox/Red si le transfert d'électrons s'accompagne d'un échange de protons H^+ ☼☼☼.
	<ul style="list-style-type: none"> Le potentiel du couple redox peut s'exprimer en fonction du potentiel standard apparent E'° qui dépend du pH : $E = E'^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$
	$Ox + m H^+ + n e \rightleftharpoons Red$ <ul style="list-style-type: none"> Le potentiel standard apparent est alors donné par la relation : $E'^{\circ} = E^{\circ} - \frac{0,059 \times m}{n} pH$
	$Ox + n e \rightleftharpoons Red + m H^+$ <ul style="list-style-type: none"> Le potentiel standard apparent est alors donné par la relation : $E'^{\circ} = E^{\circ} + \frac{0,059 \times m}{n} pH$
	<ul style="list-style-type: none"> La variation d'enthalpie libre standard apparente est reliée au potentiel standard apparent du couple redox par la relation : $\Delta_r G'^{\circ} = -n \cdot F \cdot E'^{\circ}$ La réaction entre deux couples redox à un pH donné dépend de la différence de potentiels standard apparents : $\Delta_r G'^{\circ} = -n \cdot F \cdot \Delta E'^{\circ} = -n \cdot F \cdot (E'_1{}^{\circ} - E'_2{}^{\circ}) \odot$

INFLUENCE DU pH EXEMPLE : COUPLE $NAD^+/NADH, H^+$	
	<ul style="list-style-type: none"> Demi-équation redox : $NAD^+(aq) + H^+(aq) + 2 e \rightleftharpoons NADH$ Potentiel du couple : $E = E^{\circ} - 0,03 \times pH + 0,03 \times \log \frac{[NAD^+]}{[NADH]}$ Potentiel standard apparent : $E'^{\circ} = E^{\circ} - 0,03 \times pH$
	<ul style="list-style-type: none"> Ce couple redox est impliqué dans les réactions d'oxydoréduction du catabolisme et de dégradation des composés biochimiques (rôle de transducteur d'énergie).
	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e \rightleftharpoons H_2O : E'^{\circ} = +0,82 V$ $NAD^+(aq) + H^+(aq) + 2 e \rightleftharpoons NADH : E'^{\circ} = -0,32 V$ <ul style="list-style-type: none"> La réaction est spontanée entre O_2 et $NADH$, se traduisant par une libération d'énergie.