

## 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

- Notion présente dans le formulaire du concours

## OXYDANTS ET REDUCTEURS, COUPLE REDOX

	<ul style="list-style-type: none"><li>■ C'est une espèce chimique susceptible de capter des électrons.</li><li>■ L'oxydant qui capte des électrons est réduit :<ul style="list-style-type: none"><li>○ il devient réducteur selon l'équation :<math display="block">\text{Ox} + n \text{ e} \rightarrow \text{Red}</math></li></ul></li></ul>
	<ul style="list-style-type: none"><li>■ C'est une espèce chimique susceptible de céder des électrons.</li><li>■ Le réducteur qui cède des électrons est oxydé :<ul style="list-style-type: none"><li>○ il devient oxydant selon l'équation :<math display="block">\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n \text{ e}</math></li></ul></li></ul>
	<ul style="list-style-type: none"><li>■ Il est aussi appelé couple redox (Ox/Red) :<math display="block">\begin{array}{c} \xleftarrow{\text{oxydation}} \\ \xrightleftharpoons[\text{réduction}]{\text{Ox} + n \text{ e} \rightleftharpoons \text{Red}} \end{array}</math></li></ul>

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

NOMBRE D'OXYDATION : DEGRE D'OXYDATION									
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Un élément peut se trouver dans divers états d'oxydation.</li> </ul>								
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Le fer Fe : <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;">Etats</td> <td style="width: 30%;">Fe (métal)</td> <td style="width: 30%;">Fe<sup>2+</sup> (ion ferreux)</td> <td style="width: 30%;">Fe<sup>3+</sup> (ion ferrique)</td> </tr> <tr> <td>Degré d'oxydation : DO</td> <td>0</td> <td>+II</td> <td>+III</td> </tr> </table> </li> </ul>	Etats	Fe (métal)	Fe <sup>2+</sup> (ion ferreux)	Fe <sup>3+</sup> (ion ferrique)	Degré d'oxydation : DO	0	+II	+III
Etats	Fe (métal)	Fe <sup>2+</sup> (ion ferreux)	Fe <sup>3+</sup> (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"> <li>Pour l'élément oxydé, le <i>DO</i> augmente.</li> </ul>						
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pour l'élément réduit, le <i>DO</i> diminue.</li> </ul>						
	$\text{Zn} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Ag}$ <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">+II</td> <td style="text-align: right;">Zn est oxydé.</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">+I</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: right;">Ag est réduit.</td> </tr> </table>	0	+II	Zn est oxydé.	+I	0	Ag est réduit.
0	+II	Zn est oxydé.					
+I	0	Ag est réduit.					

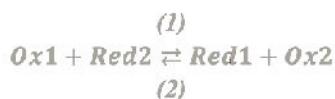
**NOMBRE D'OXYDATION : DEGRE D'OXYDATION**  
**DETERMINATION DU NOMBRE D'OXYDATION OU DEGRE D'OXYDATION**

Atome isolé, neutre (exemple : Fe)	<ul style="list-style-type: none"> <li><i>DO</i> = 0</li> </ul>
Atomes de même nature combinés au sein d'une même molécule (exemple : O <sub>2</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li><i>DO</i> = 0</li> </ul>
Ion simple (exemple : Fe <sup>2+</sup> )	<ul style="list-style-type: none"> <li><i>DO</i> = valeur algébrique de la charge</li> </ul>
Dans une molécule neutre (exemple : CO <sub>2</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\sum(\text{DO}) = 0</math></li> </ul>
Dans un ion polyatomique (exemple : MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\sum(\text{DO}) = \text{charge de l'ion } \oplus</math></li> </ul>
Cas particulier : hydrogène	<ul style="list-style-type: none"> <li><i>DO(H) = +I</i>,</li> <li>sauf dans les combinaisons avec des métaux (-I).</li> <li>sauf dans H<sub>2</sub> (0).</li> </ul>
Cas particulier : fluor	<ul style="list-style-type: none"> <li><i>DO(F) = -I</i>,</li> <li>sauf dans F<sub>2</sub> (0).</li> </ul>
Cas particulier : oxygène	<ul style="list-style-type: none"> <li><i>DO(O) = -II</i>,</li> <li>sauf dans O<sub>2</sub> (0).</li> <li>sauf dans les peroxydes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CaO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (-I).</li> <li>sauf dans le fluorure d'oxygène OF<sub>2</sub> (+II).</li> </ul>

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

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

### REACTION D'OXYDO-REDUCTION SIMPLE ET ENTHALPIE LIBRE DE REACTION



- Elle est donnée par la loi de Hess :

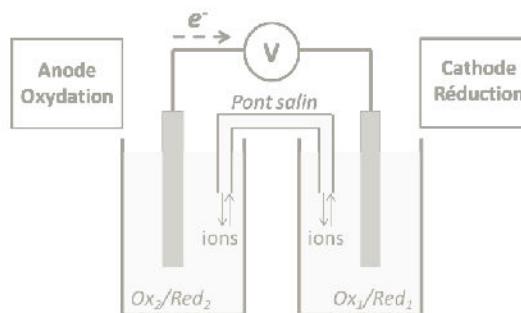
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{[Red_1][Ox_2]}{[Ox_1][Red_2]}$$

- $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$  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.
- $Q = \frac{[Red_1][Ox_2]}{[Ox_1][Red_2]}$  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

- 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  $E$ .



- 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

- Les cellules galvaniques : pile.
- Les cellules d'électrolyse : tension extérieure imposée pour provoquer la réaction redox inverse.
- Les cellules à circuit ouvert : courant nul.
  - 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"> <li>C'est l'électrode où a lieu la réaction d'oxydation :</li> </ul> $\text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$
	<ul style="list-style-type: none"> <li>C'est l'électrode où a lieu la réaction de réduction :</li> </ul> $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$
Schéma conventionnel de la pile	<ul style="list-style-type: none"> <li>Exemple de la pile <b>Daniell</b> :</li> </ul> <p style="text-align: center;"><b>anode ⊖ Zn Zn<sup>2+</sup>(c<sub>1</sub>)  Cu<sup>2+</sup>(c<sub>2</sub>) Cu ⊕ cathode</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>où c<sub>1</sub> et c<sub>2</sub> sont les concentrations en ions.</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Libérés au niveau de l'anode.</li> <li>Captés au niveau de la cathode.</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Le courant est orienté de la cathode vers l'anode.</li> </ul>

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

ENTHALPIE LIBRE ET FORCE ELECTROMOTRICE	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>On considère l'équation bilan d'une réaction redox générale :</li> </ul> $n_2 \text{ Ox1} + n_1 \text{ Red2} \rightleftharpoons n_2 \text{ Red1} + n_1 \text{ Ox2}$ <ul style="list-style-type: none"> <li>La relation entre l'enthalpie libre de réaction et la <i>fem</i> est :</li> </ul> $\Delta_r G = -n \cdot F \cdot \mathbb{E}$ <ul style="list-style-type: none"> <li>La relation entre l'<b>enthalpie libre standard de réaction</b> et la <i>fem</i> standard est :</li> </ul> $\Delta_r G^\circ = -n \cdot F \cdot \mathbb{E}^\circ \textcircled{+}$
	<ul style="list-style-type: none"> <li>La relation entre la <i>fem</i> et la <i>fem</i> standard est :</li> </ul> $\mathbb{E} = \mathbb{E}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red1]^{n2} [Ox2]^{n1}}{[Ox1]^{n2} [Red2]^{n1}} \textcircled{+} \textcircled{+}$ $\mathbb{E} = \mathbb{E}^\circ - \frac{0,059}{n} \log Q$ <ul style="list-style-type: none"> <li><math>Q = \frac{[Red1]^{n2} [Ox2]^{n1}}{[Ox1]^{n2} [Red2]^{n1}}</math> est le <b>quotient réactionnel de la réaction générale</b>.</li> </ul>

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

ECHELLE DES POTENTIELS STANDARD $E^\circ$	
	<ul style="list-style-type: none"><li>■ 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"><li>○ Les potentiels standard sont exprimés en V et déterminés à <math>pH = 0</math>.</li></ul></li></ul>
	<ul style="list-style-type: none"><li>■ Plus <math>E^\circ</math> est élevé :<ul style="list-style-type: none"><li>○ plus le pouvoir oxydant de la forme Ox est grand.</li><li>○ plus le pouvoir réducteur de la forme Red est faible.</li></ul></li><li>■ Plus <math>E^\circ</math> est bas :<ul style="list-style-type: none"><li>○ plus le pouvoir réducteur de la forme Red est grand.</li><li>○ plus le pouvoir oxydant de la forme Ox est faible.</li></ul></li></ul>

**PREVISION QUALITATIVE DES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION**

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

LIEN ENTRE <i>pH</i> ET POTENTIEL REDOX	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Le <i>pH</i> influence le potentiel redox d'un couple Ox/Red si le transfert d'électrons s'accompagne d'un échange de protons H<sup>+</sup> .</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Le potentiel du couple redox peut s'exprimer en fonction du potentiel standard apparent <math>E'^\circ</math> qui dépend du <i>pH</i> :</li> </ul> $E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$
	$Ox + m H^+ + n e \rightleftharpoons Red$ <ul style="list-style-type: none"> <li>Le potentiel standard apparent est alors donné par la relation :</li> </ul> $E'^\circ = E^\circ - \frac{0,059 \times m}{n} pH$
	$Ox + n e \rightleftharpoons Red + m H^+$ <ul style="list-style-type: none"> <li>Le potentiel standard apparent est alors donné par la relation :</li> </ul> $E'^\circ = E^\circ + \frac{0,059 \times m}{n} pH$
	<ul style="list-style-type: none"> <li>La variation d'enthalpie libre standard apparente est reliée au potentiel standard apparent du couple redox par la relation :</li> </ul> $\Delta_r G'^\circ = -n.F.E'^\circ$ <ul style="list-style-type: none"> <li>La réaction entre deux couples redox à un <i>pH</i> donné dépend de la différence de potentiels standard apparents :</li> </ul> $\Delta_r G'^\circ = -n.F.\Delta E'^\circ = -n.F.(E_1^\circ - E_2^\circ) \oplus$

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