
Partie 1 de l'APP : les piles électrochimiques

1 Une expérience

Une expérience très simple permet d'introduire **les réactions d'oxydo-réduction : l'arbre de Diane**. Les images suivantes montrent une version simplifiée de l'expérience de l'arbre de Diane. Un fil de cuivre est plongé dans une solution de nitrate d'argent. On observe que le fil de cuivre se recouvre progressivement d'argent métallique tandis que la solution se colore en bleu ce qui traduit la présence d'ions Cu^{2+} en solution.

La réaction suivante se produit au niveau du fil de cuivre :

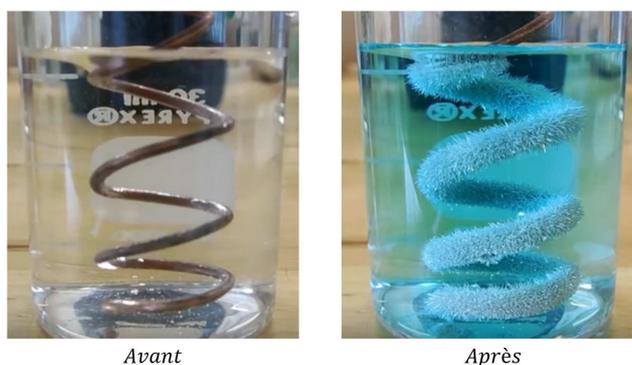
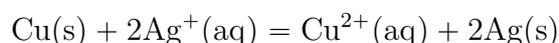
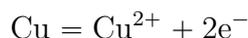


FIGURE 1 – Un fil de cuivre dans une solution de nitrate d'argent. La réaction chimique qui se produit est une réaction d'oxydoréduction.

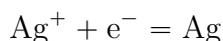
Au niveau microscopique, les ions Ag^+ présents en solution entrent en contact avec la surface du cuivre. Deux électrons d'un atome de cuivre le quittent et sont captés par deux ions Ag^+ . L'ion Cu^{2+} ainsi créé passe en solution tandis que les deux atomes d'argent se déposent sur la surface du cuivre. Cette réaction d'oxydoréduction se poursuit jusqu'à ce que l'un des deux réactifs soit totalement consommé.

La description microscopique de l'expérience montre que l'équation bilan se compose de deux demi-équations : les atomes Cu qui perdent deux électrons pour donner des ions Cu^{2+} et les ions

Ag^+ qui captent les électrons pour donner les atomes Ag. Nous écrivons ces demi-équations :



et



2 Définitions

2.1 Couple redox

Le vocabulaire utilisé pour décrire les équations d'oxydoréduction peut-être difficile à mémoriser. Le plus simple est d'apprendre par cœur la demi-équation générale, les autres définitions en découlent.

- A tout oxydant correspond un réducteur selon la demi-équation :



- L'oxydant et le réducteur forment un **couple noté Ox/Red**.
- Un oxydant est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.
- Un réducteur est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs électrons

2.2 Oxydation et réduction

L'oxydation est la réaction dans le sens indirect (lire la demi-équation de la droite vers la gauche). **L'oxydation d'une espèce chimique consiste en une perte d'électrons par cette espèce**. La réduction est la réaction dans le sens direct (lire la demi-équation de la gauche vers la droite) **La réduction d'une espèce chimique consiste en un gain d'électrons par cette espèce**.

Attention, les termes peuvent sembler contradictoires si nous adoptons le point de vue des électrons. Vous aurez beaucoup moins de difficultés avec le vocabulaire (voir le point notation) si vous adoptez le point de vue de la charge (ou plus généralement du nombre d'oxydation que nous allons introduire dans une section suivante).

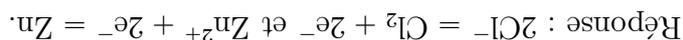
- Un élément est réduit si sa charge diminue (l'oxydant est donc réduit). Un réducteur est un élément susceptible de réduire la charge d'un autre élément et donc de céder des électrons à autre élément.
- Un élément est oxydé si sa charge augmente (le réducteur est donc oxydé). Un oxydant est un élément susceptible d'augmenter la charge d'un autre élément et donc de capter les électrons d'un autre élément.

Exemple

$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e^-$ est une oxydation de Cu. $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$ est une réduction de Ag. Ainsi, dans la réaction qui conduit à la formation de l'arbre de Diane, le cuivre est oxydé par l'argent tandis que l'argent est réduit par le cuivre.

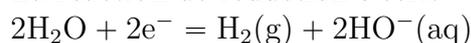
Exercice d'application immédiat

Écrire les demi-équations des couples Cl_2/Cl^- et Zn^{2+}/Zn .

**Exemple**

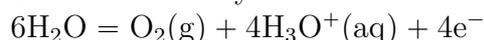
La molécule peut jouer le rôle d'oxydant dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ou de réducteur dans le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

La réaction de réduction s'écrit :



qui devient $2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2e^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$ en milieu acide.

La réaction d'oxydation s'écrit :



qui devient $4\text{HO}^-(\text{aq}) = \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$ en milieu basique.

Les électrons (sauf cas exceptionnel de l'électron solvaté dans l'ammoniaque que nous ne verrons pas) n'existent pas en solution. Une équation d'oxydo-réduction est donc une réaction d'échange d'électron entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.

Pour aller plus loin

Il est très courant d'avoir à équilibrer une réaction d'oxydo-réduction en milieu acide. La procédure à suivre est la suivante :

- On écrit de part et d'autre du signe = les deux partenaires du couple.
- On assure la conservation des éléments autres que H et O .
- On assure la conservation de O avec des molécules d'eau.
- On assure la conservation de H avec des protons H^+ .
- On assure la conservation de la charge avec des e^- .

Ainsi, la demi-équation redox du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ en milieu acide s'écrit $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$.

Notons que les définitions de réducteur et d'oxydant font appel au qualificatif mal défini "susceptible". Cela sous-entend que **tous les réducteurs et oxydants n'ont pas la même "qualité". Nous allons donc pouvoir les "classer"**.

3 Prédiction du caractère oxydant et réducteur d'un élément

Nous venons de voir que le caractère oxydant est défini comme la capacité à capter un électron tandis que le caractère réducteur est l'aptitude à en céder.

- L'électronégativité χ d'un élément caractérise sa capacité à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique. Globalement, dans la classification périodique, l'électronégativité augmente en partant du coin en bas à gauche vers le coin en haut à droite (en excluant les gaz nobles).
- Si un élément est situé dans un environnement constitué d'atomes électronégatifs ou de groupements électroattracteurs, il est alors plus avide d'électrons et il possède un fort

caractère oxydant.

- Si un élément est situé dans un environnement constitué d'atomes électropositifs ou de groupements électrodonneurs, il est alors très enrichi en électrons et il possède un fort caractère réducteur.

Nous allons rendre cette classification quantitative en introduisant **le nombre d'oxydation**.

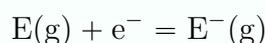
Pour aller plus loin

Il existe plusieurs possibilités de calculer une quantité qui a les propriétés de l'électronégativité.

Voici comment définir l'électronégativité dite de Mulliken. Nous notons EI la variation d'enthalpie associée à la réaction d'ionisation



Nous notons AE la variation d'enthalpie associée à la réaction



L'électronégativité de Mulliken est donnée par $\chi_M = \frac{EI+AE}{2}$. Le caractère réducteur de E est d'autant plus marqué que la réaction d'ionisation se fait facilement. Le caractère oxydant de E est d'autant plus marqué que la réaction de capture d'un électron se fait facilement.

L'électronégativité de Mulliken est définie pour un élément à l'état gazeux, il faut donc construire un cycle pour se ramener à un autre état physique et pouvoir l'utiliser avec un élément dans un autre état.

4 Nombre d'oxydation

Il est possible de prévoir le caractère oxydo-réducteur d'un élément donné dans un édifice polyatomique en tenant compte du caractère plus ou moins électronégatif de l'environnement de l'atome (exemple N dans NO_2). Ainsi, un élément entouré d'atomes plus électronégatifs que lui-même aura un caractère oxydant. Il est possible de quantifier cette notion grâce au nombre d'oxydation.

- **Le nombre d'oxydation (n.o.)** d'un élément chimique est le reflet de son état d'oxydation. Il représente la charge fictive portée par l'élément en attribuant tous les électrons de liaison aux atomes les plus électronégatifs. C'est une grandeur algébrique notée en chiffres romains pour éviter toute confusion avec une charge réelle.

Le nombre d'oxydation d'un ion est égal à la charge de l'ion. Le nombre d'oxydation d'un édifice polyatomique est égal à la charge globale de l'édifice.

Exemple

Le nombre d'oxydation de Zn^{2+} est de +II.

Le nombre d'oxydation de H_2O est de 0.

- Quand deux éléments sont unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués à l'élément le plus électronégatif.

Exemple

L'atome d'oxygène dans la molécule d'eau récupère les deux e^- des liaisons (un e^- par liaison). Le nombre d'oxydation de l'atome d'oxygène est donc de -II. Le nombre d'oxydation de chaque atome d'hydrogène est donc de +I. Le n.o. de la molécule d'eau vaut donc bien $-II + 2 \times (+I) = 0$.

Le n.o. de Mn dans la molécule MnO_4^- vaut +VII.

Le n.o. de Cr dans la molécule $Cr_2O_7^{2-}$ vaut +VI.

Il est ainsi possible de suivre l'évolution du caractère oxydant ou réducteur d'un élément dans différents composés.

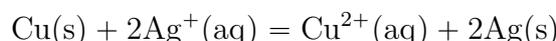
	NH_3	NH_2NH_2	NH_2OH	N_2	NO	NO_2^-	NO_2	NO_3^-
n.o.	-III	-II	-I	0	+II	+III	+IV	+V

TABLE 1 – Nombre d'oxydation de l'élément azote.

- Nous pouvons maintenant **classer l'oxydant et le réducteur entre deux espèces chimiques qui contiennent le même élément**.
- Nous ne pouvons pas classer des couples redox entre eux avec le nombre d'oxydation (nous allons voir comment répondre à ce problème dans la suite).

Par exemple, le n.o. de Cr dans la molécule $Cr_2O_7^{2-}$ vaut +VI alors que le n.o. de Cr dans Cr^{3+} vaut +III. $Cr_2O_7^{2-}$ peut donc céder des électrons et est l'oxydant du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$.

Si nous reprenons la réaction d'oxydoréduction de l'arbre de Diane



Nous constatons que le cuivre, qui est oxydé, passe du n.o. 0 au n.o. +II tandis que l'argent, qui est réduit, passe du n.o. +I au n.o. 0. On remarque que le nombre d'oxydation d'un élément augmente lors d'une oxydation. Nous avons donc la règle suivante :

- Oxydation = augmentation du nombre d'oxydation.
- Réduction = diminution du nombre d'oxydation.

Lorsqu'un élément est oxydé, il perd un ou plusieurs des électrons les plus facilement arrachés, c'est-à-dire les électrons de valence. Ainsi, le plus grand nombre d'oxydation accessible correspond au nombre d'électrons de valence de l'atome.

Lorsqu'un élément est réduit, il gagne un ou plusieurs électrons jusqu'à potentiellement atteindre la configuration électronique du gaz noble le plus proche.

5 Transfert direct d'électrons : les réactions d'oxydoréduction

Lorsqu'un oxydant Ox_1 et un réducteur Red_2 sont mis en solution, il s'établit un équilibre redox qui se traduit par l'équation :



Dans ce cas, il y a transfert d'électrons d'une espèce à l'autre. C'est par exemple le cas dans la réaction $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$.

Notons qu'il peut y avoir seulement une mise en commun des électrons dans une liaison. Dans ce cas, il n'y a uniquement un transfert "partiel" d'électron (exemple : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$).

Dans tous les cas, **le n.o. d'un élément doit changer au cours de la réaction, s'il participe à une réaction d'oxydo-réduction.**

6 Transfert indirect d'électrons : pile électrochimique

6.1 Qu'est-ce qu'une pile ?

Nous allons maintenant étudier les réactions d'oxydoréduction indirectes. C'est à dire que le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire d'un fil électrique dans ce type de réaction. Nous allons notamment utiliser ces réactions pour classer les couples d'oxydo-réduction.

Pour forcer les électrons à circuler dans un circuit extérieur, les réactifs de chaque demi-réaction sont placés dans des bechers séparés. **Une pile est ainsi constituée de deux demi-piles.**

- Une demi-pile est constituée **des deux espèces Ox et Red d'un couple rédox**. Concrètement, c'est une électrode en contact avec une solution électrolytique.

La figure 2 montre la pile constituée des couples mis en jeu dans l'expérience de l'arbre de Diane.

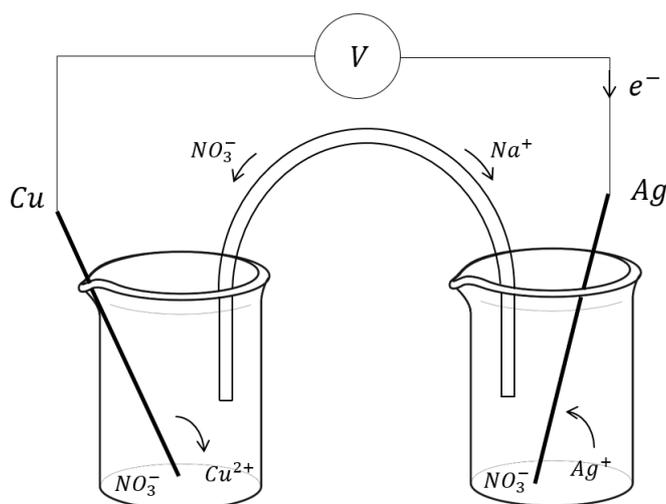


FIGURE 2 – Pile constituée des couples mis en jeu dans l'expérience de l'arbre de Diane.

Exemple

Dans une pile Daniel, une demi-pile peut être réalisée avec une électrode de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre II et l'autre demi-pile peut être constituée par une électrode de zinc dans une solution de sulfate de zinc II.

- L'électrode où se produit la demi-réaction d'oxydation est l'anode et l'oxydation est dite anodique. L'électrode où se produit la demi-réaction de réduction est la cathode et la réduction est dite cathodique.
- Un pont salin permet de garder les solutions dans les béchers neutres. Elle contient des ions qui ne réagissent pas avec les réactifs des demi-cellules. Sans pont salin, une demi-pile deviendrait positive et l'autre négative ce qui empêcherait la circulation des ions.
- Le pôle + de la pile correspond au potentiel le plus élevé. Le pôle - au potentiel le moins

élevé.

La tension V est la différence de potentiel qui existe entre les électrodes de la pile. La tension de la pile lorsque la pile débite un courant très petit tend vers une valeur égale à la force électromotrice f.e.m.

Point notation

La f.e.m. est une grandeur mal nommée. Sa valeur s'exprime en volt, ce n'est donc pas une force au sens de la mécanique. La f.e.m correspond au rapport $\frac{E}{q}$ où E est l'énergie gagnée par une charge électrique q qui "traverse" la pile.

6.2 Les électrodes inertes

Dans la description précédente d'une pile, le métal utilisé comme électrode est aussi un réactif ou un produit de la réaction d'oxydoréduction. Cela ne constitue qu'un cas particulier, car toutes les demi-réactions n'impliquent pas forcément un métal. Dans ce cas, on utilise des électrodes inertes capables de conduire l'électricité mais qui ne peuvent être réduites ou oxydées en fonctionnement normal. Le graphite est par exemple fréquemment employé à cette fin. En laboratoire, on utilise en général des électrodes de platine.

7 Potentiel Redox et équation de Nernst

L'électrode à hydrogène est choisie comme référence en électrochimie. C'est-à-dire que le potentiel d'électrode d'un couple est défini comme une mesure de la différence de potentiel de la demi-pile du couple considéré par rapport au potentiel de la demi-pile à hydrogène.

$$E(Ox/Red) = V_{Ox/Red} - V_{ESH}$$

Le saviez-vous ?

Une demi-pile à hydrogène est constituée d'une électrode à hydrogène qui baigne dans une solution d'ions H^+ . L'électrode à hydrogène est constituée d'une électrode de platine placée dans un tube saturé en $H_2(g)$ à pression constante.

La valeur en volt de ce potentiel d'électrode dépend de la concentration des constituants et de la température.

Le potentiel mesuré lorsque les concentrations ont une valeur de 1 mol L^{-1} sous une pression de 1 bar est par convention nommé **le potentiel standard de l'électrode et est noté E^0** .

Il existe une relation, nommée **équation de Nernst**, qui permet de calculer le potentiel d'électrode à une autre température et/ou concentration des réactifs. Voici comment s'écrit cette relation. Nous considérons la réaction redox :



où α et β sont les coefficients stœchiométriques. Le potentiel d'électrode E est donné par la loi de Nernst :

$$E(Ox/Red) = E^0(Ox/Red) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$$

où F , le faraday, vaut $96\,500 \text{ C}$, n est le nombre d'électrons échangés, T est la température en Kelvin.

a_i est l'activité de l'espèce i et dépend de la nature de l'espèce.

- Pour un solvant, $a = 1$
- Pour un solide $a = 1$
- Pour un gaz $a_i = \frac{P_i}{P_0}$ où P_0 est la pression standard.
- Pour un soluté dilué $a_i = \frac{C_i}{C_0}$ où $C_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

- A 298 K, cette relation devient :

$$E(Ox/Red) = E^0(Ox/Red) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right) \quad (2)$$

- La **tension** V aux bornes de la pile a donc pour expression $V = E_+ - E_-$ où E_+ est le potentiel d'électrode à la cathode donnée par Nernst et E_- est le potentiel d'électrode à l'anode donné par Nernst

Exercice d'application immédiat

Calculer le potentiel d'électrode du couple Ni^{2+}/Ni à 25°C . La solution de $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ a une concentration de 0.5 mol L^{-1} sachant que le potentiel standard $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.25 \text{ V}$.

Réponse : $E_{\text{Ni}^{2+}} = -0.259 \text{ V}$.

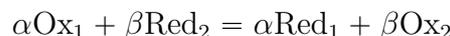
Concept mathématique utilisé

Attention au passage du log (logarithme décimal) au ln (logarithme népérien). On a $\ln x^n = n \ln x = \log(10^n) \ln x$. Nous avons donc en particulier $\ln 10^n = n \ln 10 = 2.3 \log(10^n)$.

Il nous reste maintenant à prévoir quelle réaction va se faire lorsque nous créons une pile à partir de deux demi-piles. Nous allons repasser par les réactions d'oxydoréduction.

8 Prédiction des réactions d'oxydoréduction

Considérons la réaction d'oxydoréduction :



La constante d'équilibre K^0 de cette réaction a pour expression :

$$K^0 = \frac{a(\text{Red}_1)_{eq}^\alpha a(\text{Ox}_2)_{eq}^\beta}{a(\text{Ox}_1)_{eq}^\alpha a(\text{Red}_2)_{eq}^\beta}$$

Il est possible de déterminer à partir de la valeur de K^0 la position de l'équilibre :

- Si $K^0 > 1$, la réaction est dite en faveur des produits.
- Si $K^0 < 1$, la réaction est dite en faveur des réactifs.
- Si $K^0 \gg 1$, la réaction peut être considérée comme quantitative dans le sens direct.
- Si $K^0 \ll 1$, la réaction peut être considérée comme quantitative dans le sens indirect.

A l'équilibre, tous les couples ont le même potentiel d'oxydoréduction. L'équation de Nernst implique alors :

$$E_{eq} = E_1^0 + \frac{0,06}{\alpha} \log \left(\frac{a(Ox_1)_{eq}}{a(Red_1)_{eq}} \right) = E_2^0 + \frac{0,06}{\beta} \log \left(\frac{a(Ox_2)_{eq}}{a(Red_2)_{eq}} \right)$$

Nous en déduisons que la constante d'équilibre a pour expression :

$$K^0 = 10^{\frac{\alpha\beta(E_1^0 - E_2^0)}{0.06}} \quad (3)$$

L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort afin que $E_1^0 - E_2^0$ soit le plus grand possible.

- La réaction thermodynamiquement favorable peut être obtenue grâce à **la règle du gamma et une échelle de potentiel standard**. La figure 3 montre le principe de cette règle. La réaction **thermodynamiquement favorisée** est la réaction entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort.
- Nous pouvons utiliser cette règle pour savoir quelle réaction sera thermodynamiquement favorisée lors de la réalisation d'une pile chimique.

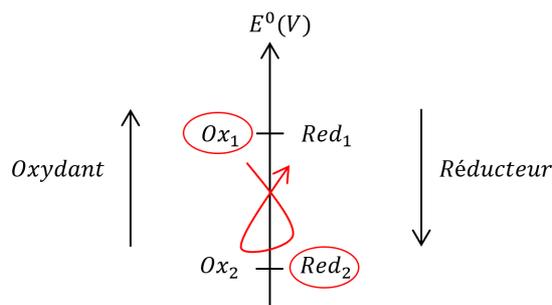


FIGURE 3 – Règle du gamma : la réaction thermodynamiquement favorisée est la réaction de l'oxydant le plus fort avec le réducteur le plus fort.

L'échelle des potentiels standards est disponible à l'adresse suivante :

https://fr.wikipedia.org/wiki/Liste_de_potentiels_standard

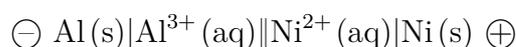
Exercice d'application immédiat

Quels métaux parmi Cu, Al, Ag, Fe et Zn réagissent spontanément avec $H^+(aq)$.

Réponse : Fe, Zn et Al.

Exercice d'application immédiat

1. Calculer la f.e.m de la pile suivante à 25 °C :



La concentration de chaque solution est de 1 mol L⁻¹.

2. Équilibrer la réaction lorsque la pile débute du courant électrique.

Réponse : 1) $V = 1.41 \text{ V}$. 2) $3\text{Ni}^{2+}(aq) + 2\text{Al}(s) = 3\text{Ni}(s) + 2\text{Al}^{3+}(aq)$.