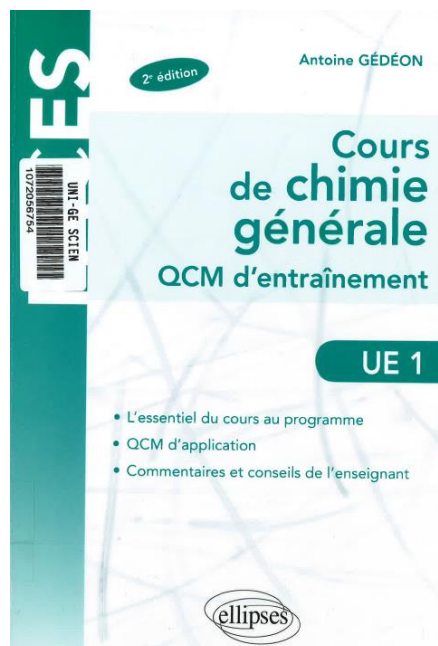
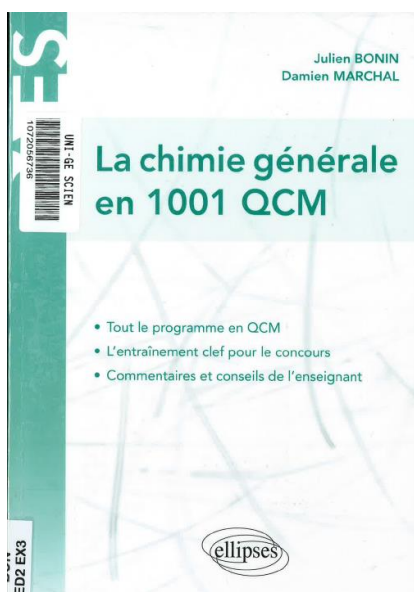


# Oxydo-réductions et électrochimie

## Buts:

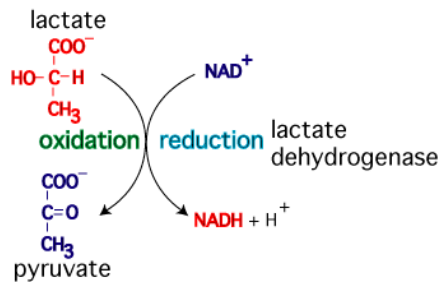
- Connaître et savoir utiliser les termes suivants oxydation, réduction, potentiels standards
- Savoir déterminer le nombre d'oxydation
- Savoir utiliser l'équation de Nernst

1

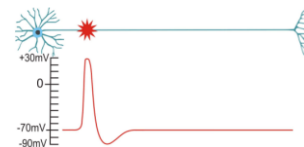
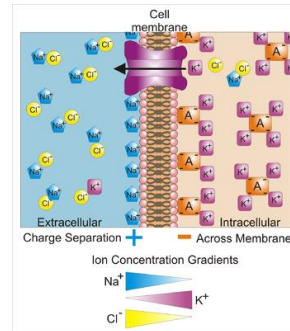


2

## Motivation



Réactions



Impulsions nerveuses

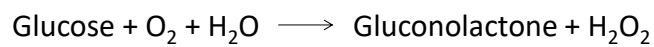
3

## Motivation

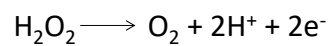
### Capteurs électrochimiques en médecine

Détection ampérométrique du glucose

Glucoseoxidase



Electrode



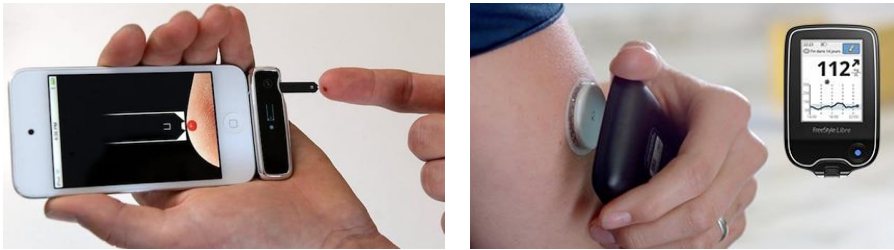
On mesure le **courant** généré qui est proportionnel à la concentration du glucose

4

## Motivation

Capteurs électrochimiques en médecine

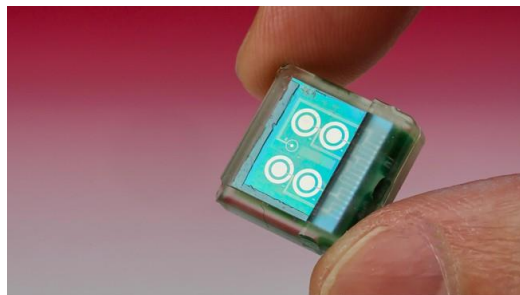
Détection ampérométrique du glucose



<https://www.type1runningteam.org/abbott-france-partenaire-officiel-de-la-boucle-du-diabete-2016/>

5

## Motivation



Une puce sous la peau pour une médecine plus précise.

Capable de surveiller simultanément la concentration de plusieurs molécules, glucose ou cholestérol par exemple, et de certains médicaments.

<https://actu.epfl.ch/news/une-puce-sous-la-peau-pour-une-medecine-plus-precise/>

6

# Oxydo-réductions et électrochimie

- Ions, valence
- Définitions oxydation, réduction
- Réactions d'oxydo-réduction
- Potentiels standards
- Electrochimie et oxydo-réductions
- Equation de Nernst
- Applications

7

## Ions, valences

Tableau périodique des éléments

Numéro atomique: **6** C Symbole de l'élément  
 Principaux nombres d'oxydation: (Le plus fréquent est en gras)  
 Nom: Carbone  
 Masse atomique: 12,01  
 Electrochimique  
 (2s) deux électrons orbitales  
 (2s) trois paires d'électrons

1 1A 2 10 VIII A  
 1 H 2 He  
 3 Li 4 Be 13 B 14 C 15 N 16 O 17 F 18 Ne  
 11 Na 12 Mg 13 Al 14 Si 15 P 16 S 17 Cl 18 Ar  
 19 K 20 Ca 21 Sc 22 Ti 23 V 24 Cr 25 Mn 26 Fe 27 Co 28 Ni 29 Cu 30 Zn 31 Ga 32 Ge 33 As 34 Se 35 Br 36 Kr  
 37 Rb 38 Sr 39 Y 40 Zr 41 Nb 42 Mo 43 Tc 44 Ru 45 Rh 46 Pd 47 Ag 48 Cd 49 In 50 Sn 51 Sb 52 Te 53 I 54 Xe  
 55 Cs 56 Ba 57 La 72 Hf 73 Ta 74 W 75 Re 76 Os 77 Ir 78 Pt 79 Au 80 Hg 81 Tl 82 Pb 83 Bi 84 Po 85 At 86 Rn  
 87 Fr 88 Ra 89 Ac 104 Rf 105 Db 106 Sg 107 Bh 108 Hs 109 Mt 110 Ds 111 Rg  
 108 Hs 109 Mt 110 Ds 111 Rg  
 112 Cn 113 Nh 114 Fl 115 Mc 116 Lv 117 Ts 118 Og

Métaux Métaux de transition Non-métaux Gaz rares et halogènes

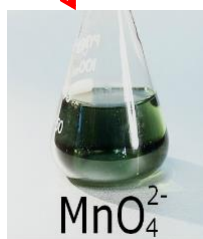
\* Signifie élément radioactif (instable)

8

## Ions, valences

22,99 Sodium 1,0	24,31 Magnésium 1,4	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	I B	II B		
19 +1 K 39,10 Potassium 0,7	20 +2 Ca 40,08 Calcium 1,0	21 +3 Sc 44,96 Scandium 1,3	22 +2 +3 +4 Ti 47,87 Titane 1,5	23 +3 +4 +5 V 50,94 Vanadium 1,6	24 +2 +3 +4 +5 Cr 52,00 Chromé 1,6	25 +2 +3 +4 +6 Mn 54,94 Manganèse 1,5	26 +2 +3 Fe 55,85 Fer 1,8	27 +2 +3 Co 58,93 Cobalt 1,8	28 +2 +3 Ni 58,69 Nickel 1,8	29 +1 +2 Cu 63,55 Cuivre 1,9	30 +2 Zn 65,41 Zinc 1,6

Certains ions métalliques peuvent avoir des charges différentes.



Mn: +VI



MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>

<http://www.potassium-permanganate-online.com/images/layout/potassium-permanganate-1.jpg> (2.12.2015)

<http://static.memrise.com/uploads/mems/output/3078596-130517162058.png> (2.12.2015)

[http://oxfordchemserve.com/wp-content/uploads/products\\_img/MnCl2.jpg](http://oxfordchemserve.com/wp-content/uploads/products_img/MnCl2.jpg) (2.12.2015)

9

## Nombre d'oxydation

Éléments	Nombre d'oxydation principal	Commentaires
Li, Na, K, Rb, Cs	+1	
Mg, Ca, Sr, Ba	+2	
Al	+3	
O, S	-2	On peut aussi avoir -1 pour O, +2,+4 et +6 pour S
F, Cl, Br, I	-1	Pour Cl, Br, I on a aussi +1,+3,+5 et +7

**Les couches complètes sont stables →  
nombre d'oxydation préféré**

10

## Règles pour déterminer les nombres d'oxydation

- **Molécules neutres**: la somme de tous les nombres d'oxydation est égale à zéro.
- **Ions monoatomiques**: le nombre d'oxydation correspond à la charge de l'ion (ex 2 pour  $\text{Mg}^{2+}$ )
- Un **atome dans sa forme élémentaire** a un nombre d'oxydation égal à zéro (p.ex. dans  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ )
- Les **ions alcalins** ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  et  $\text{Cs}^+$ ) ont un nombre d'oxydation égal à +1.
- Les **ions alcalino-terreux** ont un nombre d'oxydation égal à +2.
- Les **halogènes** ont souvent un nombre d'oxydation égal à -1 (mais d'autres valeurs sont possibles)

11

## Règles pour déterminer les nombres d'oxydation (la suite)

- **Composés avec H**: le nombre d'oxydation de H est égal à +1 (p.ex. dans  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ).
- Dans la plupart des cas, le nombre d'oxydation de l'**oxygène** est égal à -2 ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).
- Pour un **ion complexe**, la somme de tous les nombres d'oxydations donne la valeur de la charge
- exemple :  $\text{SO}_4^{-2}$  : **S** : N.O. = 6    **O** : N.O. = (-2)  
 $\rightarrow 6 + 4 \times (-2) = -2$

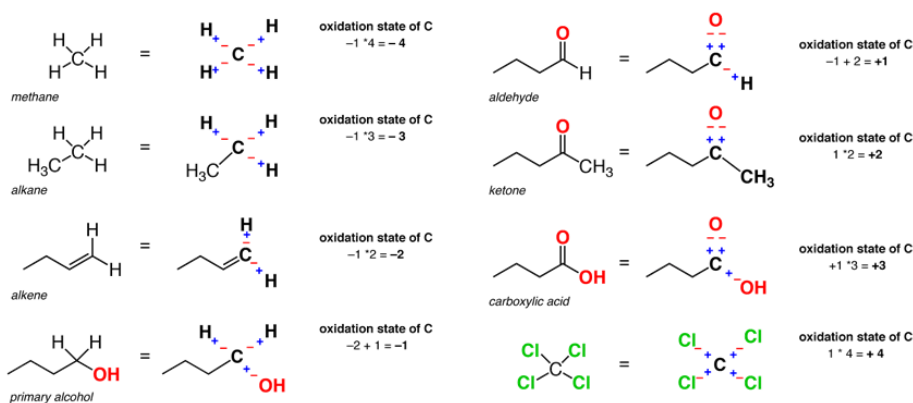
12

## Exemples de déterminations de nombre d'oxydation

	Règle(s) appliquée(s)	
$\text{BF}_3$	$\text{F} = -1$	$0 = \text{B} + 3(-1) \rightarrow \text{B} = 3$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{O} = -2, \text{H} = +1$	$0 = \text{S} + 4(-2) + 2(+1) \rightarrow \text{S} = 6$
$\text{SO}_2\text{ClF}$	$\text{O} = -2, \text{F} = -1, \text{Cl} = -1$	$0 = \text{S} + 2(-2) + (-1) + (-1) \rightarrow \text{S} = 6$
$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{O} = -2, \text{H} = +1$	$-2 = \text{P} + 4(-2) + (+1) \rightarrow \text{P} = 5$
$\text{IO}_2\text{F}_2^-$	$\text{O} = -2, \text{F} = -1$	$-1 = \text{I} + 2(-2) + 2(-1) \rightarrow \text{I} = 5$

13

## Nombres d'oxydation des composés au carbone



Dans  $\text{CO}_2$ , le nombre d'oxydation du carbone devient égal à +4.

<http://www.masterorganicchemistry.com/2011/07/25/calculating-the-oxidation-state-of-a-carbon/> 8.12.2016;  
[http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/section\\_28/adc196b30a58161040dd8d0780406ccb.jpg](http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/section_28/adc196b30a58161040dd8d0780406ccb.jpg) 8.12.2016

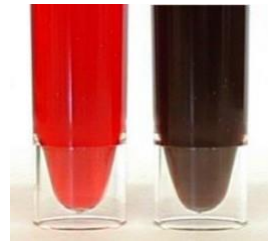
14

## Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> dans l'hémoglobine

La méthémoglobine correspond à l'hémoglobine où les ions de fer sont dans l'état Fe<sup>3+</sup> au lieu de l'état Fe<sup>2+</sup>.

Contrairement à l'hémoglobine, la méthémoglobine ne peut pas fixer l'oxygène.

Normalement, environ 1-2% de l'hémoglobine dans le sang se trouve sous la forme de méthémoglobine. Une enzyme (méthémoglobine réductase) permet de réduire le Fe<sup>3+</sup> et de régénérer l'hémoglobine.



<http://www.huidziekten.nl/afbeeldingen/illustraties/methb.jpg> 6.6.2015

15

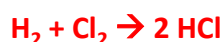
## Oxydo-réductions et électrochimie

- Ions, valence
- **Définitions oxydation, réduction**
- Réactions d'oxydo-réduction
- Potentiels standards
- Electrochimie et oxydo-réductions
- Equation de Nernst
- Applications

16

## Oxydation, réduction

Les différents éléments peuvent posséder différents nombres d'oxydation.



Dans la molécule de  $\text{H}_2$ , le nombre d'oxydation de l'hydrogène est égal à 0. Dans la molécule de  $\text{Cl}_2$ , le nombre d'oxydation du chlore est égal à 0.

Dans la molécule de  $\text{HCl}$ , le nombre d'oxydation de l'hydrogène est formellement égal à +1 et celui du chlore à -1.

Donc, dans cette réaction, un électron a été transféré de l'hydrogène vers le chlore.

**L'hydrogène a perdu un électron, il a été oxydé pour former  $\text{H}^+$ .**

**Le chlore a gagné un électron, il a été réduit pour former  $\text{Cl}^-$ .**

17

## Oxydation, réduction

Oxydation = perte d'électron(s)  
Le nombre d'oxydation augmente

Réduction = gain d'électron(s)  
Le nombre d'oxydation diminue

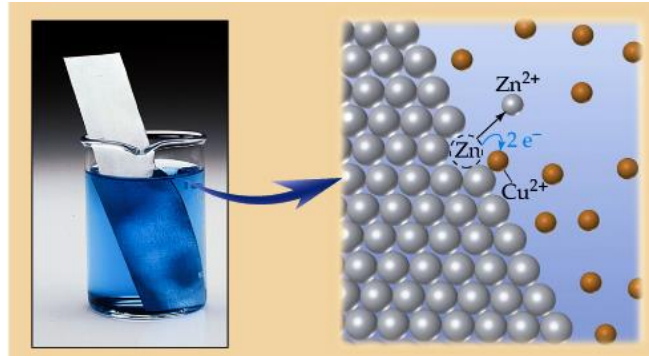


**Pour chaque élément (ou ion) on peut écrire une réaction partielle qui implique explicitement le nombre d'électrons échangés entre la forme oxydée et réduite.**

18

## Demi-réaction d'oxydation

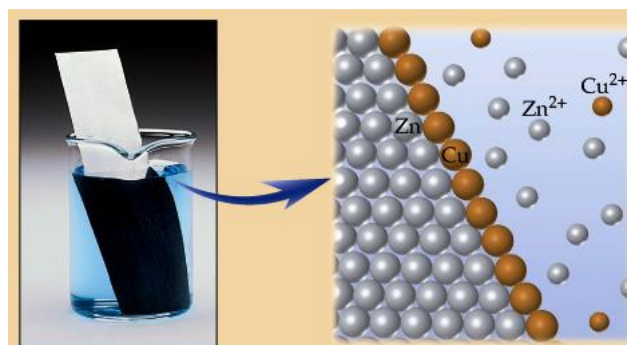
- **Oxydation:**  $\text{Zn}(s) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^{-}$ .
- Le Zn perd 2 électrons pour former  $\text{Zn}^{2+}$ .



19

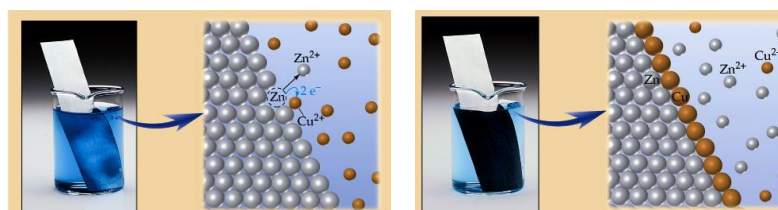
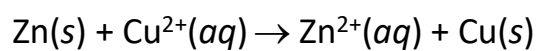
## Demi-réaction de réduction

- **Réduction :**  $\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}(s)$
- Le  $\text{Cu}^{2+}$  gagne 2 électrons pour former  $\text{Cu}(s)$



20

## Réaction redox globale



**L'oxydation et la réduction se passent ensemble !**

21

## Oxydants et réducteurs

- Les **oxydants** permettent de capter des électrons.  
Exemples :  **$\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$**
- Les **réducteurs** sont des espèces qui peuvent donner des électrons. Exemple: **Na(métal), glucose**

22

## Oxydo-réductions et électrochimie

- Ions, valence
- Définitions oxydation, réduction
- **Réactions d'oxydo-réduction**
- Potentiels standards
- Electrochimie et oxydo-réductions
- Equation de Nernst
- Applications

23

### Réactions d'oxydo-réduction

Les réactions de combustion sont des réactions d'oxydo-réduction.

Combustion de l'hydrogène:

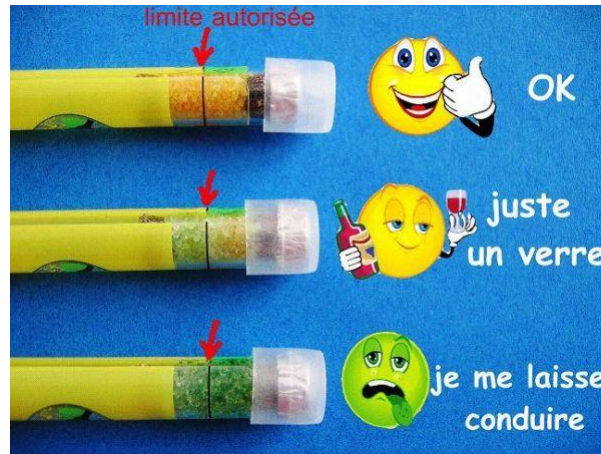


Pour l'hydrogène, le nombre d'oxydation passe de 0 à +1  
(il est oxydé).

Pour l'oxygène, le nombre d'oxydation passe de 0 à -2  
(il est réduit)

24

## Alcooltest



Le dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ , orange) réagit avec l'éthanol (il l'oxyde) pour former du  $Cr_2O_3$  (vert) et l'acétaldéhyde.

25

## Désinfection avec agents oxydants

On peut utiliser des oxydants comme l'**iode** comme désinfectant. Le permanganate ( $MnO_4^-$ ) oxyde directement les microorganismes.



[https://www.google.ch/search?q=medicine+iodine+désinfection+picture&client=firefox-b&dcr=0&tbn=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKewiwy\\_olu7XAhXivRQKHd3lCBQQsAQIKQ&biw=1341&bih=924#imgrc=j43qnD2lrfX1zM:](https://www.google.ch/search?q=medicine+iodine+désinfection+picture&client=firefox-b&dcr=0&tbn=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKewiwy_olu7XAhXivRQKHd3lCBQQsAQIKQ&biw=1341&bih=924#imgrc=j43qnD2lrfX1zM:)

26

# Oxydo-réductions et électrochimie

- Ions, valence
- Définitions oxydation, réduction
- Réactions d'oxydo-réduction
- **Potentiels standards**
- Electrochimie et oxydo-réductions
- Equation de Nernst
- Applications

27

## Oxydo-réductions

La facilité avec laquelle une espèce peut être oxydée ou réduite est indiquée par **le potentiel standard** associé à cette réaction.

**Les potentiels standard sont des potentiels de réduction**

Les potentiels standards sont définis relatifs à **l'électrode normale à hydrogène** pour laquelle  $E^\circ = 0.00V$  à toutes les températures.

28

## Les potentiels standards

**TABLE 18.1 Standard Reduction Potentials at 25°C**

Reduction Half-Reaction	$E^\circ$ (V)
$F_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 F^-(aq)$	2.87
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O(l)$	1.78
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51
$Cl_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O(l)$	1.23
$Br_2(l) + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77
$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	0.70
$I_2(s) + 2 e^- \rightarrow 2 I^-(aq)$	0.54
$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cu(s)$	0.34
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15
$2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.13
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.26
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.45
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76
$2 H_2O(l) + 2 e^- \rightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.04

↑ Stronger oxidizing agent  
↓ Weaker reducing agent  
 Weaker oxidizing agent ↓ Stronger reducing agent

29

## Les potentiels standards

Reduction Half-Reaction	$E^\circ$ / volt
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2.71
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.76
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.13
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.00
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.34
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0.53
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.07
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.36
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2.87

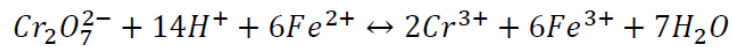
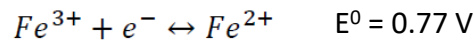
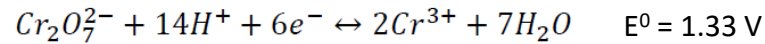
**L'acide va attaquer le Zinc, mais pas le Cuivre (métal noble!)**

R 07 AGFA

<http://old.iupac.org/didac/Pictures/Didac%2003/R07-Pict.htm> (6.12.2015)

30

## Les potentiels standards



$$E^\theta(\text{réaction}) = E^\theta(\text{réduction}) - E^\theta(\text{oxydation})$$

$$E^\theta = E^\theta(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - E^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 1.33 - 0.77 = 0.56[\text{V}]$$

31

## Potentiel standard et spontanéité

$$\Delta G^\theta = -nFE^\theta$$

n: nombre d'électrons échangées

F : constante de Faraday = 96485 Coulomb/mole;  $F = N_a \times e$   
( $N_a$ : nombre d'Avogadro, e: charge élémentaire)

Les potentiels standard sont reliés à la variation d'énergie libre de la réaction d'oxydo-réduction correspondante.

Rappel : l'état standard des ions correspond à la solution infiniment diluée extrapolée à 1mol/l (ou 1 mol/kg).

Si  $E^0 > 0 \rightarrow \Delta G^0 < 0$ : La réaction est spontanée

La connaissance des potentiels standards impliqués dans la réaction permet de voir si la réaction est spontanée ou non.  
( $\Delta G$ : énergie libre pour fournir du travail électrique)

32

## Oxydo-réductions et électrochimie

- Ions, valence
- Définitions oxydation, réduction
- Réactions d'oxydo-réduction
- Potentiels standards
- **Electrochimie et oxydo-réductions**
- Equation de Nernst
- Applications

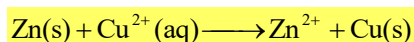
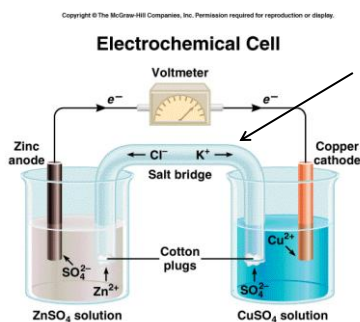
33

### Electrochimie

*"L'électrochimie est la science qui étudie les **changements chimiques** qui accompagnent le passage d'un **courant électrique** ou bien le processus inverse dans lequel une **réaction chimique** est utilisée comme **source d'énergie** pour produire un **courant électrique**."*

34

## Les cellules galvaniques



$$E^0(\text{réaction}) = E^0(\text{réduction}) - E^0(\text{oxydation})$$

$$E^0(\text{réaction}) = 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.1 \text{ V}$$

(spontanée)

Si on met un morceau de Zn dans une solution contenant du  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ , une réaction d'oxydoréduction se produit 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 (travail électrique)**.

35

## Potentils standard pour les piles galvaniques

**Le potentiel standard** d'une pile galvanique est donné par la différence des **potentiels standard des demi piles (exprimés comme potentiels de réduction)**.

On appelle le potentiel électrique la "**force électromotrice**" (fem).

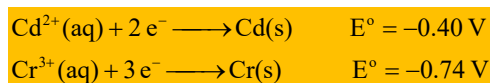
Exemple:

Quelle est la fem standard d'une cellule galvanique constituée d'une électrode de Cd dans une solution de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  et d'une électrode de Cr dans une solution de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ?

36

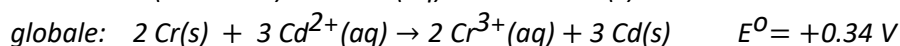
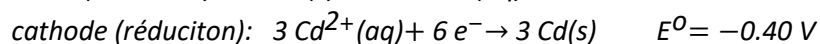
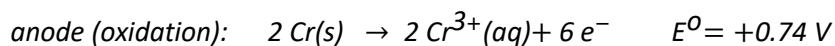
## Les potentiels standard d'électrode

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



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

donc



Remarques:

-On ne change pas la valeur de  $E^{\circ}$  lorsqu'on multiplie la réaction par un facteur afin d'équilibrer ( **$E^{\circ}$  est une propriété intensive**)

-Une pile galvanique possède une fem positive

37

## Oxydo-réductions et électrochimie

- Ions, valence
- Définitions oxydation, réduction
- Réactions d'oxydo-réduction
- Potentiels standards
- Electrochimie et oxydo-réductions
- **Equation de Nernst**
- Applications

38

## L'équation de Nernst

Les concentrations des produits et réactifs **correspondent rarement aux valeurs de l'état standard** (1 mol/l pour des ions en solution).

Les potentiels dans ce cas peuvent être calculés par

**l'équation de Nernst.** Pour une réaction (demi-réaction):



on a un potentiel (en Volt, n: nombre d'électrons transférés):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Zn}^{2+}]$$

39

## L'équation de Nernst



à 25 °C:

$$E = E^0 + \frac{0.059V}{n} \log_{10} \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = \frac{8.314 \cdot 298}{n \cdot 96485} \ln[10] \log_{10} \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = \frac{0.059V}{n} \log_{10} \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

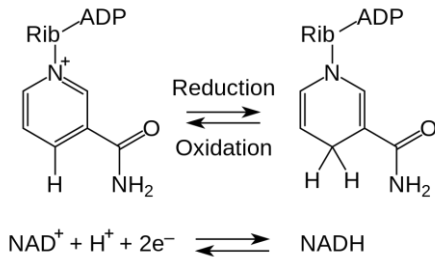
Pour une demi-pile avec une concentration de  $[\text{Zn}^{2+}] = 0.1 \text{ mol/l}$

$$E = E^0 + \frac{0.059V}{2} \log_{10}[0.1] = -0.76V - 0.0295V = -0.7895V$$

Le potentiel de réduction a augmenté.

40

## NADH/NAD<sup>+</sup>: Un couple d'oxydo-réduction



NAD (nicotinamide-adénine-dinucléotide) intervient dans le métabolisme comme transporteur d'électrons dans les réactions d'oxydoréduction.

Forme oxydée : NAD<sup>+</sup> (oxydant)

Forme réduite: NADH (réducteur)

Le NAD<sup>+</sup> oxydé et le NADH réduit constituent le NAD<sup>+</sup>/NADH. Le potentiel standard de ce couple est de **-320 mV**.

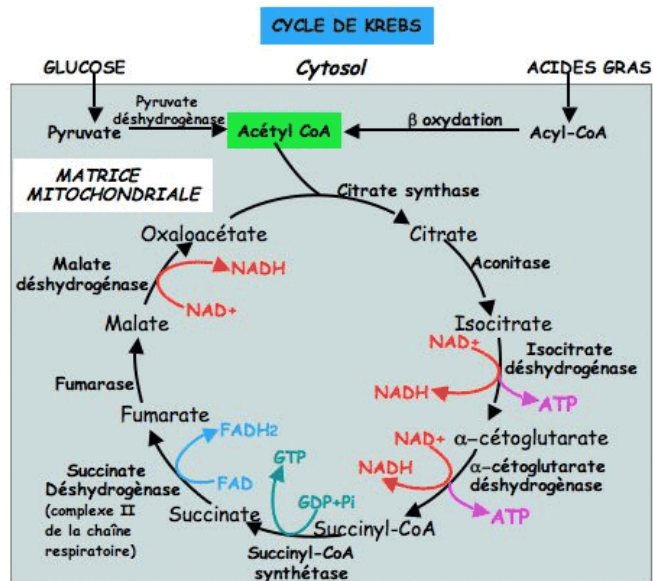
Dans les cellules vivant en aérobiose, le coenzyme est le plus souvent très oxydé : **[NAD<sup>+</sup>]/[NADH] = 8 à 10**. Le potentiel réel d'oxydoréduction est donc plus élevé : **-250 à -290 mV**.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[NAD^+]}{[NADH]}$$

<http://www.chups.jussieu.fr/polys/biochimie/RMbioch/POLY.Chp.5.4.html> 6.12.2015

41

## Cycle de Krebs



Forme oxydée:  
NAD<sup>+</sup>

Forme réduite:  
NADH

[http://www.lookfordiagnosis.com/mesh\\_info.php?term=Cycle+Citrique&lang=4](http://www.lookfordiagnosis.com/mesh_info.php?term=Cycle+Citrique&lang=4) 6.12.2015

42

## Force électromotrice (potentiel) pour une réaction d'oxydo-réduction

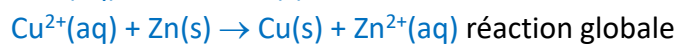
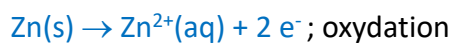
$$\begin{aligned} E(\text{réaction}) &= E(\text{réduction}) - E(\text{oxydation}) \\ &= E(\text{cathode}) - E(\text{anode}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E(\text{réaction}) &= E^0(\text{réd}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} - E^0(\text{ox}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \\ &= E^0(\text{réaction}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_1][Red_2]}{[Red_1][Ox_2]} \end{aligned}$$

$$\Delta G = -nFE(\text{réaction})$$

43

## Force électromotrice (potentiel) pour une réaction d'oxydo-réduction



$$\begin{aligned} E(\text{réaction}) &= E^0(\text{réd}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} - E^0(\text{ox}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \\ &= E^0(\text{réaction}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_1][Red_2]}{[Red_1][Ox_2]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E(\text{réaction}) &= 0.34V + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu(s)}]} - (-0.76)V - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn(s)}]} \\ &= 1.1V + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = 1.1V - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1.1V - \frac{RT}{2F} \ln Q \end{aligned}$$

Q: quotient de réaction

44

## Grandeurs thermodynamiques

Relation entre E et  $\Delta G$  (entre  $E^0$ ,  $\Delta G^0$  et  $K_{eq}$ )

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(Q)$$

Q: Quotient de réaction

A l'équilibre,  $\Delta G = 0$  et  $E = 0$ . On a donc:

$$\left. \begin{aligned} E^0 &= \frac{RT}{nF} \ln(K_{eq}) \\ \Delta G^0 &= -RT \cdot \ln(K_{eq}) \end{aligned} \right\} \Delta G^0 = -nF \cdot E^0$$

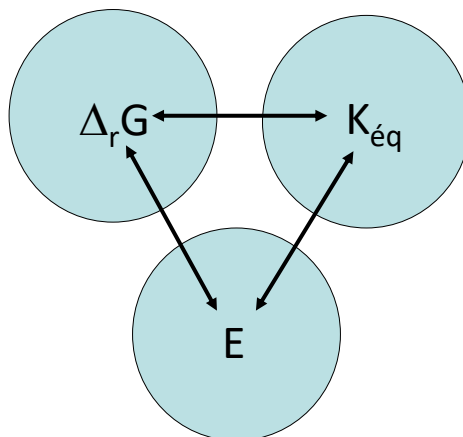
45

## Oxydo-réductions et électrochimie

- Ions, valence
- Définitions oxydation, réduction
- Réactions d'oxydo-réduction
- Potentiels standards
- Electrochimie et oxydo-réductions
- Equation de Nernst
- **Applications**

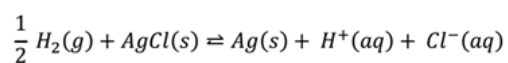
46

# Applications



47

Exemple:  $\Delta G^0 \longleftrightarrow E^0$



Données :

Espèce	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/(mol.K))
$\text{H}_2$ (g)	0	130.59
$\text{Ag}(\text{s})$	0	42.7
$\text{AgCl}(\text{s})$	-127.07	96.11
$\text{H}^+(\text{aq})$	0	0
$\text{Cl}^-(\text{aq})$	-167.4	55.2

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\text{produits}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum S^\circ(\text{produits}) - \sum S^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -40330 - (298 \cdot (-63.5)) = -21407 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -21.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

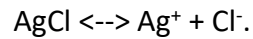
Electrochimie :

$$E^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{nF} = \frac{-21400}{1 \cdot 96485} = 0.222\text{V}$$

48

## Produit de solubilité

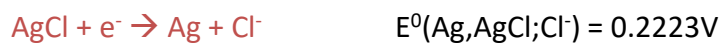
Considérons un sel très peu soluble, p.ex.:



$$K_{eq} = K_s = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

49

## Produit de solubilité



Global:



A l'équilibre:

$$E = 0 \quad \Rightarrow \quad E^0 = \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{Cl}^-} a_{\text{Ag}^+}) = \frac{RT}{F} \ln (K_{sp})$$

En introduisant les valeurs

$$E^0 = 0.2223 - 0.7991 = -0.5768\text{V}$$

$$\Rightarrow K_{sp} \approx 10^{-10} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-5}$$

50

## Piles de concentration

Une pile de concentration est une pile qui implique deux compartiments avec le même potentiel standard mais avec des concentrations d'électrolytes différents. Ainsi:

$$\Delta E = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln[X_1] - \left( E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln[X_2] \right) = \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{X_1}{X_2} \right]$$

**La différence de potentiel dépend uniquement du rapport des concentrations!**

51

## Piles de concentration

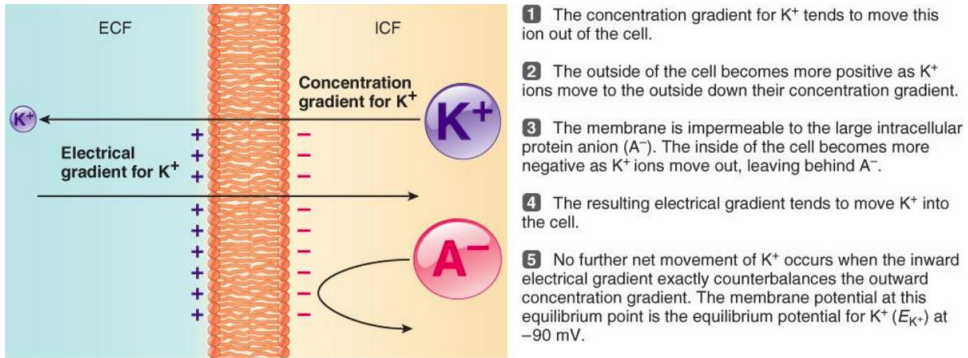
A l'intérieur des cellules, la concentration en  $K^+$  est égale à environ **120 mM**, alors qu'à l'extérieur elle est d'environ 4 mM. On observe ainsi une différence de potentiel égale à:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{K_{out}^+}{K_{in}^+} \right] = \frac{8.3145 \cdot 310}{96485} \ln \frac{4}{120} = -91 mV$$

Un stimulus externe peut modifier drastiquement la perméabilité de la membrane des cellules nerveuse à différents ions. Le sodium diffuse à l'intérieur et le potassium lentement à l'extérieur, d'où un changement de potentiel (impulsion électrique).

52

## Potentiel de membrane (pour K<sup>+</sup>)

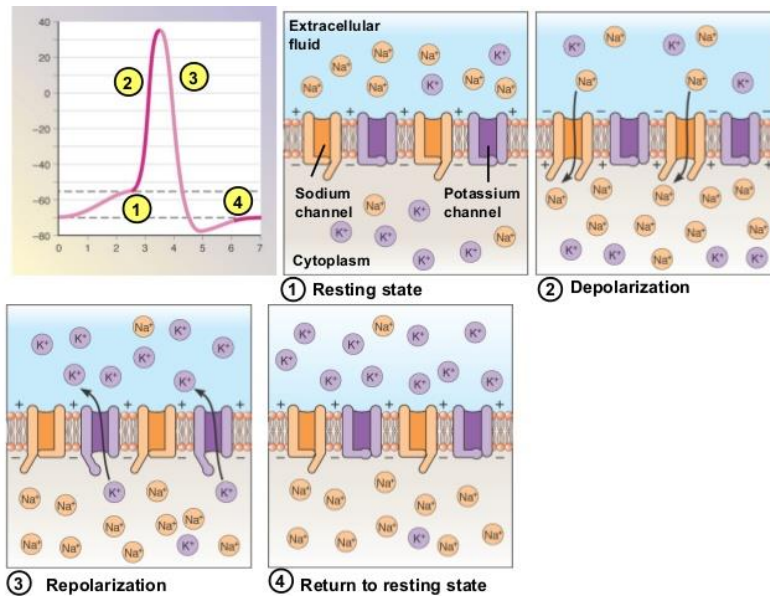


$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{K_{out}^+}{K_{in}^+} \right] = \frac{8.3145 \cdot 310}{96485} \ln \frac{4}{120} = -91mV$$

<https://d1yboe6750e2cu.cloudfront.net/i/2b041b10c42d5be8ce0c93b4a23069e3ca545cfc> 1.12.2016

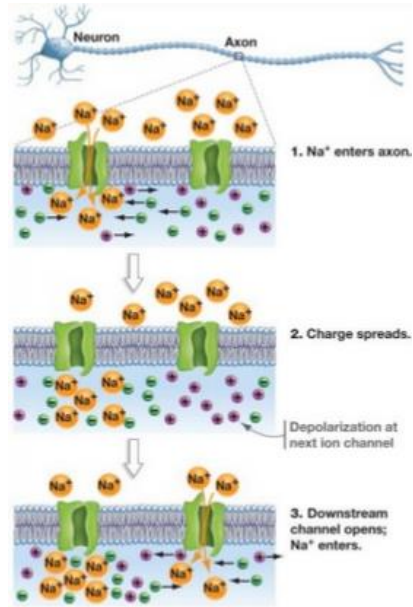
53

## Potentiel de membrane



54

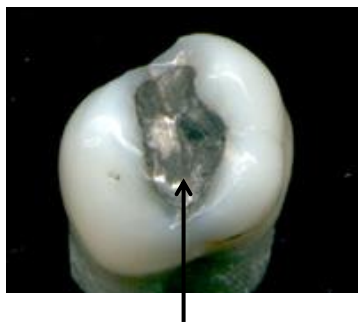
## Propagation du potentiel d'action



<https://www.slideshare.net/MoMohameed/7-neurons>

55

## Electrochimie et médecine dentaire



Sn, Cu, Ag, Hg  
amalgame

56

## Electrochimie et médecine dentaire



Sn, Cu, Ag, Hg  
amalgame

Au