

## 5. Les Réactions de transfert d'électrons

### *Sommaire*

- 5.1 Les notions d'oxydation et de réduction
- 5.2 Le concept des couples rédox
- 5.3 L'état d'oxydation
- 5.4 La stoechiométrie des réactions rédox
- 5.5 Dismutation et commutation
- 5.6 La cellule électrochimique
- 5.7 Le potentiel d'oxydoréduction
- 5.8 La loi de Nernst
- 5.9 Le métabolisme de l'oxygène

Les réactions d'oxydoréduction sont des **processus de transfert d'électrons** . Elles constituent une famille de réactions très importantes, elles interviennent non seulement dans les phénomènes de corrosion, dans les procédés métallurgiques et dans le fonctionnement des piles électriques mais aussi dans les processus vitaux. Au cours de ce chapitre, vous allez apprendre les bases chimiques nécessaires à la compréhension des processus de transfert d'électrons qui sont à l'origine des phénomènes de la vie tel que la respiration aérobie et la photosynthèse.

## 5.1 Les notions d'oxydation et de réduction

Comme les réactions acido-basiques, les réactions d'oxydoréductions forment une grande catégorie de réactions chimiques. Les termes "oxydation" et "réduction" sont très anciens mais, comme dans le cas des acides et des bases, leurs définitions ont évolué.

Le terme "**oxydation**" remonte à Lavoisier qui a découvert l'élément oxygène en 1774. Dans sa définition initiale, l'oxydation signifie : **combinaison d'un élément avec l'oxygène**.

Le terme "**réduction**", tiré de la métallurgie, signifie à l'origine : **extraction d'un métal de son oxyde**.

Notions historiques	
Oxydation $\text{Hg} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{HgO}$ Combinaison d'un élément avec l'oxygène	Réduction $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{Fe}$ Extraction d'un métal de son oxyde

Pendant longtemps, les chimistes ont utilisé ces termes selon leurs significations originelles mais il est apparu que, du point de vue de la théorie réactionnelle, les combinaisons d'un élément avec l'oxygène et les extractions d'un métal de son oxyde ne constituent pas de catégories à part de réactions chimiques.

Ainsi, par exemple, le cuivre réagit de façon comparable avec l'oxygène, le chlore et le soufre. Ces réactions ont toutes un point commun : Le métal se lie à un élément plus électronégatif que lui, auquel il cède des électrons. C'est pourquoi le terme "oxydation" a pris une signification plus étendue.

$\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$ $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2$ $\text{Cu} + \frac{1}{8} \text{S}_8 \rightarrow \text{CuS}$	<p>Ces réactions sont strictement analogues : Dans ces trois cas, l'atome de cuivre perd 2 électrons pour former le cation <math>\text{Cu}^{2+}</math>, tandis que les atomes non-métalliques acceptent des électrons pour donner les anions <math>\text{O}^{2-}</math>, <math>\text{Cl}^-</math> et <math>\text{S}^{2-}</math>.</p>
---	--

Le terme "oxydation" a été généralisé en le rendant indépendant de l'élément oxygène et en le basant sur la **perte d'électrons**. Réciproquement, le terme "réduction" est devenu indépendant des métaux et signifie : **gain d'électrons**.

## 5.2 Le concept de couples rédox

Redéfinit sur une base électronique, l'oxydation est associée à une perte d'électrons, alors que la réduction est associée à un gain d'électrons. Les réactifs qui subissent une perte ou un gain d'électron s'appellent alors, respectivement, réducteurs et oxydants.

<p><b>Oxydant (ox) : réactif capable de recevoir un ou plusieurs électrons</b></p> <p>Exemple : <math>\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-</math></p> <p style="margin-left: 100px;">(ox)                      (red)</p>
<p><b>Réducteur (red) : réactif capable de céder un ou plusieurs électrons</b></p> <p>Exemple : <math>\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-</math></p> <p style="margin-left: 100px;">(red)      (ox)</p>

Ainsi définit, les réactions d'oxydoréduction (réactions rédox) se présentent comme des processus de transfert électronique. Un oxydant qui reçoit des électrons devient un réducteur et un réducteur qui cède des électrons devient un oxydant. Oxydant et réducteur forment un couple dit couple rédox.

## Oxydoréduction : processus de transfert d'électrons

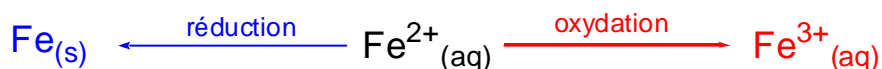


Ces pertes ou gains d'électrons sont des processus réversibles. Toutes les transformations qui viennent d'être données comme exemples peuvent être prises à l'envers, autrement dit, à chaque réducteur correspond un oxydant et vice-versa.

Certaines espèces peuvent se comporter, selon les circonstances (c'est-à-dire vis-à-vis du partenaire réactionnel), soit comme réducteur, soit comme oxydant. De telles espèces sont appelées ampholytes redox.

**Ampholytes rédox** : espèces pouvant fonctionner soit comme réducteur soit comme oxydant

Exemple :  $Fe^{2+}_{(aq)}$



Ainsi le cation ferreux,  $Fe^{2+}_{(aq)}$ , se comporte comme un oxydant vis-à-vis d'une espèce facilement oxydable comme l'anion I, qu'il transforme en  $I_2$ , devenant lui-même du fer métallique. Mais vis-à-vis de l'oxygène, qui est lui-même un oxydant puissant, le cation ferreux se comporte en tant que réducteur en donnant l'anion  $OH^-$  et subissant lui-même une oxydation en cation ferrique,  $Fe^{3+}_{(aq)}$ .

### 5.3 L'état d'oxydation

Dans un composé, chaque élément se trouve dans un état d'oxydation bien défini. Cet état est caractérisé par le nombre d'oxydation ou degré d'oxydation qui sont deux termes synonymes.

#### Nombre d'oxydation (ou degré d'oxydation)

Le nombre d'oxydation caractérise l'état d'oxydation d'un élément dans un composé. C'est un nombre entier, positif ou négatif, qui indique l'importance de la perte ou du gain d'électrons de cet élément dans le composé considéré par rapport à l'atome neutre.

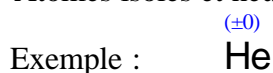
*Convention d'écriture* : En cas de nécessité, le nombre d'oxydation doit être indiqué **entre parenthèses et au-dessus du symbole de l'élément** dans une formule brute ou développée.

Le concept de l'état d'oxydation est très utile pour l'établissement des équations stœchiométriques des processus rédox. Cependant, ce concept n'est qu'un formalisme. L'état d'oxydation n'étant pas une propriété intrinsèque de l'atome, il faut, par conséquent, appliquer des règles strictes pour attribuer le nombre d'oxydation à un élément dans un composé donné.

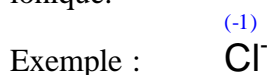
### Règles pour l'attribution du nombre d'oxydation selon la définition

S'appliquant sur les formules développées des composés

- 1) Atomes isolés et neutres : leur nombre d'oxydation est nul par définition.

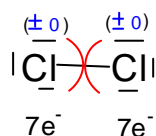


- 2) Ions mono-atomiques : leur nombre d'oxydation est égal à la valeur algébrique de leur charge ionique.



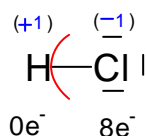
- 3) Molécules et ions complexes : le nombre d'oxydation de chaque élément est égal à la charge qu'il porterait par comparaison avec l'atome, si on lui attribuait arbitrairement les électrons des liaisons selon le critère d'électronégativité :

- a) Entre deux atomes identiques, on attribue à chacun l'un des électrons du doublet liant.



Selon cette répartition, chacun des 2 atomes aurait 7 électrons comme dans l'atome neutre, donc le nombre d'oxydation est nul.

- b) Entre deux atomes différents, on attribue tous les électrons de liaison à l'atome le plus électronégatif.



Selon cette répartition, l'atome d'hydrogène n'a pas d'électrons, alors que l'atome d'hydrogène neutre en possède un, donc le nombre d'oxydation est +1. En suivant le même raisonnement, l'atome de chlore possède 8 électrons au lieu de 7 dans le cas de l'atome neutre, donc le nombre d'oxydation est -1.

**CONTRÔLE :** La somme de tous les nombres d'oxydation dans une molécule doit être nulle et celle d'un ion complexe doit être égale à la valeur algébrique de sa charge ionique.

En appliquant ces règles aux composés moléculaires, on peut attribuer sans ambiguïté un nombre d'oxydation à chaque atome constituant la molécule à la condition unique de connaître sa formule développée (schéma de Lewis-Langmuir).

Pour les composés moléculaires ou non-moléculaires dont on ne connaît pas la formule développée mais uniquement la formule brute, on peut accéder aux nombres d'oxydation des éléments constitutifs par une méthode indirecte.

### Détermination indirecte du nombre d'oxydation

S'appliquant sur la formule brute des composés

- 1) Le nombre d'oxydation de l'hydrogène dans les composés à l'exception des hydrures métalliques est égal à +1.
- 2) Le nombre d'oxydation de l'oxygène dans les composés à l'exception des peroxydes, superoxydes et hyperoxydes est égal à -2.
- 3) Le nombre d'oxydation des métaux alcalins dans leurs composés est égal à +1 et celui des métaux alcalino-terreux à +2.
- 4) La somme des nombres d'oxydation de tous les éléments étant nulle ou égale à leur charge ionique, on peut calculer le nombre d'oxydation de tous les autres éléments dans une combinaison avec de l'hydrogène, de l'oxygène, des métaux alcalins ou alcalino-terreux par différence.

Exemple : Détermination du degré d'oxydation,  $x$ , du soufre dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$

- a) A partir de la formule brute (détermination indirecte):

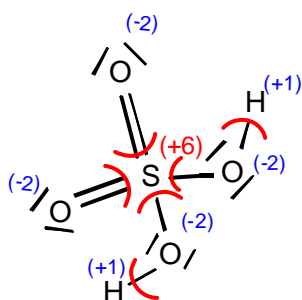
Molécule neutre, donc la somme des nombres d'oxydation dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est nulle.

Or, H : +1 ; O : -2,

donc  $2(+1) + x + 4(-2) = 0$  soit  $x = 6$ .

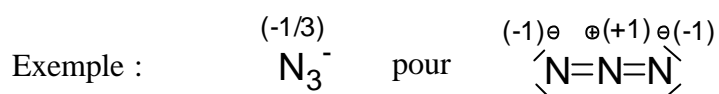
Le nombre d'oxydation du soufre est donc de +6 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

- b) A partir de la formule développée (selon la définition):



Selon l'électronégativité, il faut attribuer la totalité des électrons liants entre le soufre et l'oxygène aux atomes d'oxygène, par conséquent le soufre n'a plus d'électrons alors que l'atome neutre en possède 6. Donc son nombre d'oxydation est +6.

Il est quelques fois possible d'obtenir des nombres d'oxydation fractionnaires dans les cas où un élément est présent dans un composé dans des états d'oxydation différents.



En appliquant les règles selon la définition, les deux atomes d'azote terminaux sont à l'état d'oxydation de  $-1$ , tandis que l'atome d'azote central se trouve à l'état d'oxydation de  $+1$ . La détermination indirecte donnerait un état d'oxydation de  $-1/3$  (qui correspondrait à la moyenne) pour les trois atomes d'azote.

#### 5.4 La stœchiométrie des réactions rédox

Les électrons sont des particules élémentaires qui existent comme telles seulement en phase gazeuse dans le vide. Dans la matière condensée, les électrons ont une durée de vie très courte (quelques millisecondes). C'est pourquoi ni une oxydation ni une réduction isolée ne sont réalisables dans la matière condensée. Il se produit nécessairement, de façon simultanée, une **oxydation** et une **réduction** qui sont **couplées**. La réduction doit forcément consommer les électrons produits par l'oxydation.

Exemple : réaction d'oxydoréduction entre le zinc métallique et un acide

Oxydation :	$\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$	Demi-réaction
Réduction :	$2 \text{H}^+_{(aq)} + 2 e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)}$	Demi-réaction
Réaction rédox :	$\text{Zn}_{(s)} + 2 \text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$	Réaction globale

Il n'existe donc ni de réactions d'oxydation isolées, ni de réactions de réduction isolées, mais seulement des réactions d'oxydoréduction où oxydation et réduction sont couplées. Le langage courant semble parfois contredire ceci : Ainsi l'on parle de la réduction de l'oxyde ferrique dans les hauts-fourneaux. Mais, il n'y a pas d'exception à la règle : la réduction de l'oxyde ferrique pour donner le fer métallique s'accompagne de l'oxydation du carbone (utilisé sous forme de charbon comme réducteur) pour fournir du dioxyde de carbone. Le langage que l'on tient dans de tels cas

provient simplement de l'intérêt que l'on porte à l'une des demi-réactions qui est malgré tout, couplée à une autre.

### Bilan électronique des réactions rédox

Dans une équation rédox, le bilan des électrons doit être équilibré. Par conséquent, les électrons ne figurent ni comme réactifs, ni comme produits dans une réaction rédox (globale).

L'oxydation doit alors produire autant d'électrons que la réduction peut en consommer. Ainsi, les couples rédox mis en jeu, se mettent en de telles proportions que le bilan électronique soit équilibré.

Autrement dit, le transfert électronique dicte la stœchiométrie d'une réaction rédox. Ce principe nous permet d'établir la stœchiométrie d'une réaction d'oxydoréduction très facilement.

### Méthode pour équilibrer l'équation bilan des réactions rédox

L'équilibrage des équations rédox est fondé sur l'application séquentielle des étapes indiquées ci-dessous. La réaction du cuivre métallique (Cu) avec l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>), fournissant Cu<sup>2+</sup> et NO en solution aqueuse, sera traitée à titre d'exemple.

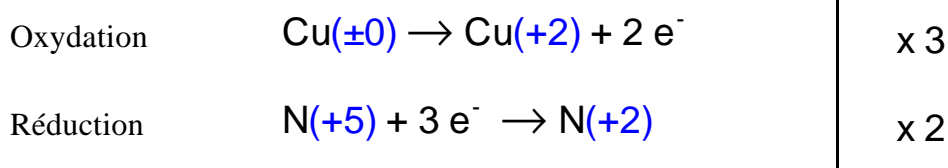
*1<sup>ère</sup> étape : Identifier les agents réducteurs et oxydants en déterminant les nombres d'oxydation des éléments concernés dans les réactifs et les produits de la réaction étudiée*

Réactifs : Cu(±0), N(+5) ; Produits : Cu(+2), N(+2).

Le cuivre passe de l'état d'oxydation ±0 à l'état +2, donc il est oxydé par perte de deux électrons. L'acide nitrique se transforme en gaz nitreux, l'élément concerné par ce transfert d'électrons est l'azote : il passe de l'état d'oxydation +5 à l'état +2, il est donc réduit par la consommation de trois électrons.

Agent réducteur : Cu ; agent oxydant : HNO<sub>3</sub>

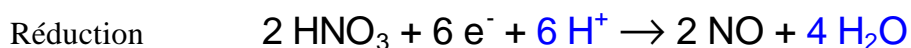
*2<sup>ème</sup> étape : Etablir les demi-réactions d'oxydation et de réduction puis, les mettre en rapport de façon à consommer lors de la réduction tous les électrons formés par l'oxydation.*





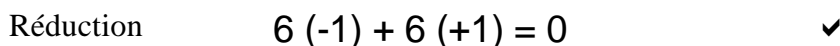
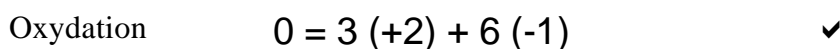
Explication : Le principe d'équilibrage des électrons dans une réaction rédox exige de multiplier la demi-réaction d'oxydation par 3 et la demi-réaction de réduction par 2. Par conséquent, les 6 électrons produits par l'une sont consommés par l'autre.

**3<sup>ème</sup> étape :** Utiliser les composés réels et faire le bilan de matière en équilibrant avec  $H^+$  et  $H_2O$  (en milieu acide) ou  $H_2O$  et  $OH^-$  (en milieu basique)



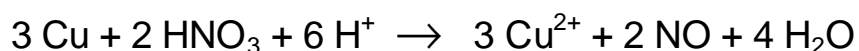
Il est essentiel que, dans  $HNO_3$ , les atomes autres que l'azote retiennent leur degré d'oxydation (H : +1 et O : -2). Afin d'équilibrer le bilan de matière, on peut compenser, en solution aqueuse, avec  $H_2O$  ou ses fragments  $OH^-$  et  $H^+$ . Remarque : Les ions  $O^{2-}$  n'existent pas en solution aqueuse mais uniquement à l'état solide ou en fusion ; on peut alors les considérer seulement pour des réaction de type fusion alcaline.

**4<sup>ème</sup> étape :** Faire le bilan des charges (contrôle)



Si les électrons (étape 2) et les atomes (étape 3) ont été correctement équilibrés, alors les charges doivent être automatiquement équilibrées. Ainsi, cette étape 4 permet de contrôler l'exactitude des démarches précédentes.

**5<sup>ème</sup> étape :** Combiner les deux demi-réactions pour obtenir la réaction globale dans laquelle ne figure plus les électrons mis en jeu au cours des étapes précédentes



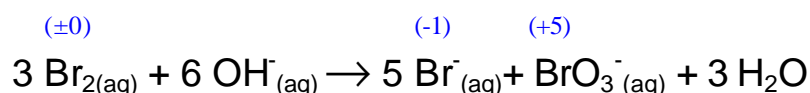
Ainsi, on obtient l'équation bilan de la réaction rédox globale sous sa forme ionique. On pourrait remplacer les  $6 H^+$  par  $6 HNO_3$  ce qui donnerait  $3 Cu(NO_3)_2$  au lieu de  $3 Cu^{2+}$  ; une telle représentation est également correcte.

## 5.5 Dismutation et commutation

On entend par dismutation et commutation des cas spéciaux d'une réaction d'oxydoréduction où un élément joue le rôle à la fois d'oxydant et de réducteur.

## Dismutation

Exemple :



Dans cette réaction, le brome se dismute car il réagit de façon à ce que son degré d'oxydation augmente pour un produit ( $\text{BrO}_3^-$ ) et diminue pour l'autre ( $\text{Br}^-$ ). Par conséquent, la molécule de dibrome joue un double rôle, elle est oxydante et réductrice.

## Commutation

Le cas inverse, où deux réactifs comportant le même élément dans des états d'oxydation différents réagissent pour former un produit dans lequel cet élément se trouve à un état d'oxydation intermédiaire, s'appelle : commutation.

Exemple :

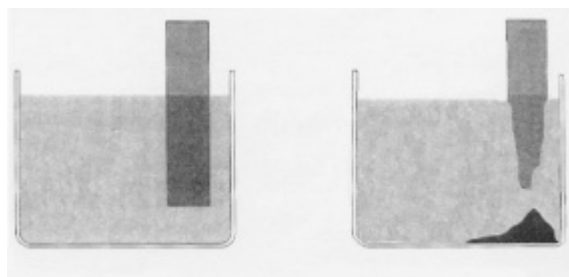


Les réactions de dismutation sont appelées également réactions auto-rédox car elles n'ont pas besoin de réducteur ou d'oxydant externes.

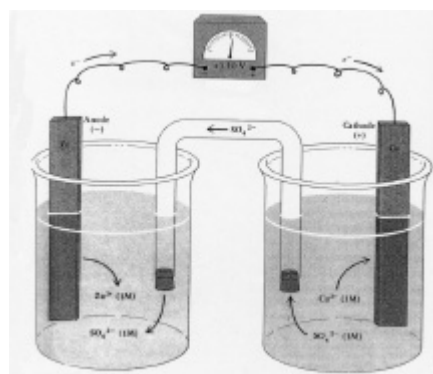
## 5.6 La cellule électrochimique

Une réaction rédox peut se dérouler de façon réversible ou irréversible.

S'il l'on plonge une tôle en zinc métallique dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre, une réaction rédox se produit entre Zn et  $\text{Cu}^{2+}$  : le zinc métallique se dissout en fournissant des cations  $\text{Zn}^{2+}$  qui passent en solution, alors que les cations  $\text{Cu}^{2+}$  se déchargent pour donner un dépôt de cuivre métallique sur la tôle. L'énergie libérée apparaît sous forme de chaleur, et la réaction est irréversible.



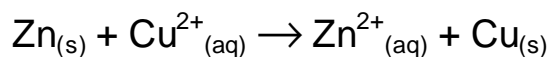
Il y a une alternative pour réaliser cette réaction de manière réversible. Malgré l'impossibilité de réaliser indépendamment l'oxydation ou la réduction, il est quand même possible de séparer les deux demi-réactions dans l'espace. Ceci se fait dans une cellule électrochimique.



Une cellule électrochimique est constituée de deux chambres qui s'appellent **demi-piles** et qui sont équipées chacune d'une électrode plongeant dans une solution. L'oxydation réside dans l'une des chambres (**chambre anodique**), alors que la réduction se situe dans l'autre (**chambre cathodique**). Dans le symbole utilisé pour la cellule électrochimique, un trait vertical représente la jonction entre deux phases, et deux traits verticaux la séparation entre les deux électrodes.

Il faut que les deux chambres soient en double contact pour former un circuit fermé. Les deux électrodes sont liées par un **fil métallique** qui assure le transfert des électrons et les deux solutions par un **pont salin** (ou **jonction ionique**) qui assure l'équilibrage des anions. Le pont salin peut-être remplacé par une paroi semi-perméable (ou diaphragme) entre les deux solutions.

Prenons la pile Daniell comme exemple : un bâton de zinc métallique (anode) plonge dans une solution aqueuse de  $\text{ZnSO}_4$  et un bâton de cuivre métallique (cathode) dans une solution aqueuse de  $\text{CuSO}_4$ . Les deux bâtons sont reliés par un fil métallique (en argent par exemple) et les deux solutions par un pont salin (par exemple une solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  visqueuse grâce à un gel quelconque). Dès le moment où le double contact est établi, il se produit la réaction rédox thermodynamiquement favorable :



L'enthalpie réactionnelle est libérée sous forme d'énergie électrique qui peut être utilisée pour alimenter un appareil électrique de voltage adéquat ( $\approx 1 \text{ V}$ ).

La réaction rédox est maintenant réversible car la voie électrochimique permet d'inverser la réaction en appliquant une contre-tension qui force la réaction dans l'autre sens. Ceci est utilisé pour recharger une pile épuisée.

### Réversibilité de la cellule électrochimique

a) générateur d'énergie électrique : **cellule voltaïque** (pile)

Exemple :  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  (pile Daniell)

b) récepteur d'énergie électrique : **cellule galvanique** (électrolyse)

Exemple :  $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$  (contre tension)

Pourquoi se produit-il un courant électrique dans une cellule voltaïque ? Pourquoi un courant électrique imposé peut-il provoquer une réaction à l'encontre de la thermodynamique dans une cellule galvanique ?

A l'origine des courants électriques, il y a toujours une différence de potentiels (tension), c'est-à-dire que l'énergie potentielle d'un électron aux deux électrodes est différente. Cette différence de potentiels est mesurable et se nomme : **force électromotrice**.

### Force électromotrice

La force électromotrice (symbole  $\Delta E$ ) est la différence de potentiels qui existe entre deux électrodes dans une cellule électrochimique. La force électromotrice est mesurée en volt.

Dans les conditions standard (température  $25^\circ\text{C}$ , concentration  $1 \text{ mol/l}$ , pression  $1 \text{ atm}$ ), la force électromotrice mesurée est appelée **force électromotrice standard** et notée  $\Delta E^0$ .

La relation entre la force électromotrice et l'enthalpie libre (fonction de Gibbs) pour toutes les réactions redox est donnée par :

$\Delta G = - n \cdot F \cdot \Delta E$		$\Delta G^0 = - n \cdot F \cdot \Delta E^0$
---	--	---

avec  $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ [J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$  (constante de Faraday)

$n$  : nombre d'électrons échangés au cours de la réaction considérée

La force électromotrice ( $\Delta E$ ) est la force qui pousse les électrons dans une cellule électrochimique. Clairement, elle mesure la spontanéité de la réaction d'oxydoréduction correspondante. Puisque la spontanéité d'une réaction chimique est généralement exprimée par l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ), les deux grandeurs ( $\Delta E$  et  $\Delta G$ ) doivent être proportionnelles. Si dans une réaction électrochimique, l'énergie de chaque électron varie de  $-eE$ , la variation globale pour  $n$  moles d'électrons est de  $-nFE$ .

Cette variation d'énergie est égale à l'enthalpie libre soit :  $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$

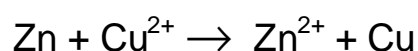
Une réaction rédox est spontanée lorsque la force électromotrice est positive, elle est non-spontanée lorsque la force électromotrice est négative.

Définition : **exergonique** (spontanée) :  $\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta E > 0$

**endergonique** (non-spontanée) :  $\Delta G > 0 \Rightarrow \Delta E < 0$

*Michael Faraday (1791-1867). Naturaliste anglais, relieur puis assistant et enfin professeur à la Royal Institution de Londres. Il découvre le benzène (1824) et l'électrolyse (1834) et forge les termes « anode », « cathode », « anion » et « cation ». Il trouve également l'induction électromagnétique (1831), la rotation du plan de polarisation optique (1845) et l'effet Tyndall-Faraday (1857). L'équivalent électrochimique,  $F$ , porte son nom en son honneur.*

Pour la réaction prise comme exemple :



$\Delta E^0$  a été mesurée à 1,1 V. Or,  $\Delta G^0$  est égale à  $-2 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \cdot 1.1 = -212 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , donc la réaction est spontanée dans les conditions standard.

Les cellules électrochimiques exergoniques (**cellules voltaïques**) sont utilisées comme source d'électricité (**piles et batteries**), alors que les cellules électrochimiques endergoniques (**cellules galvaniques**) sont utilisées pour les synthèses électrochimiques (**électrolyses**).

## 5.7 Le potentiel d'oxydoréduction

Dans une cellule électrochimique, nous pouvons mesurer la force électromotrice  $\Delta E$ , c'est-à-dire la différence de potentiels entre les deux électrodes. En revanche, la valeur absolue du potentiel de chacune des électrodes n'est pas déterminable expérimentalement car les deux demi-réactions ne sont pas indépendantes l'une de l'autre.

**Pile Daniell** (conditions standard : température 25°C, concentration 1 mol/l, pression 1 atm)

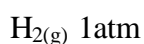
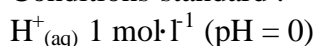


Il serait pourtant intéressant de connaître les potentiels individuels de chaque électrode afin de comparer le pouvoir oxydant du couple rédox concerné à celui d'autres couples. Pour palier ce dilemme, on choisit une électrode particulière dont le potentiel  $E^0$ , dans les conditions standard (température 25°C, concentration 1 mol/l, pression 1 atm), est défini comme étant nul.

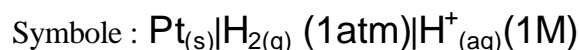
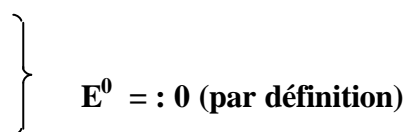
### Electrode standard à hydrogène (ESH)



Conditions standard :



$T = 25^\circ\text{C}$



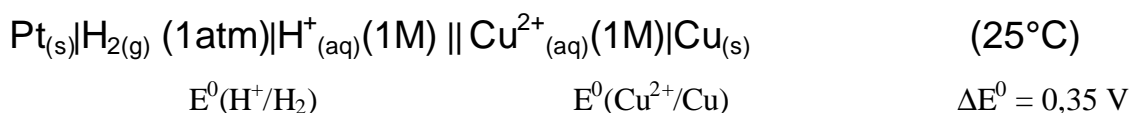
Dans l'électrode à hydrogène, on fait barboter de l'hydrogène gazeux sur du platine immergé dans une solution contenant des cations hydroniums. Le platine est un métal précieux inerte qui ne sert qu'à établir le contact électrique avec la solution. Le couple rédox concerné est seulement  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . Pour maintenir la saturation de la couche en hydrogène adsorbé sur la surface de platine, un courant continu d'hydrogène gazeux est entretenu autour de l'électrode. La pression du gaz est maintenue à 1 atmosphère et la concentration en cations  $\text{H}^+$  (en réalité  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) dans la solution à  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (pH = 0). La température est fixée à 25°C afin de respecter les conditions

standard. Par conséquent, le potentiel de cette électrode est le potentiel standard, ce potentiel standard est défini comme référence et il est égal à zéro volt.

Si cette électrode standard à hydrogène est couplée avec une autre électrode (également dans les conditions standard), on peut déterminer le potentiel d'oxydoréduction standard du couple rédox constituant la seconde électrode.

### Détermination du potentiel standard d'un système d'oxydoréduction

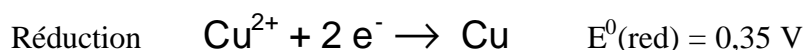
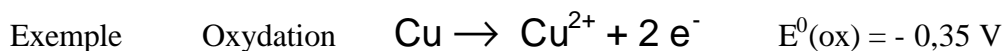
Pour déterminer le potentiel standard d'un système d'oxydoréduction donné, par exemple le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , une électrode  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  est couplée, dans les conditions standard, à une électrode à hydrogène, également dans les conditions standard. La différence de potentiels, mesurée dans ces conditions, est prise comme potentiel rédox standard du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .



Grandeur mesurable : force électromotrice  $\Delta E^0 = 0,35\text{V} = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$

Or  $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$  (par définition), donc  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \Delta E^0 = 0,35 \text{ V}$

Les réactions rédox étant réversibles, le signe du potentiel rédox du couple considéré pose problème. Oxydation et réduction ont un potentiel dont la valeur numérique est identique mais dont le signe est opposé.



C'est pourquoi, il est important de comparer toutes les réactions dans le même sens pour éviter les confusions. Ce problème a été surmonté par la convention de Stockholm (IUPAC 1953).

### Convention de Stockholm (IUPAC 1953)

En suivant cette convention, on entend par potentiel rédox, le potentiel de réduction, et les demi-réactions rédox sont lues dans le sens de la réduction.

1) potentiel d'oxydoréduction       $E = E_{\text{red}}, E^0 = E^0_{\text{red}}$

2) force électromotrice       $\Delta E = E_B - E_A$  pour  $E_A < E_B$

3) symbole de la cellule



Si l'on mesure les potentiels standard de tous les couples rédox par rapport à l'électrode standard à hydrogène, et qu'on regroupe leurs valeurs de  $E^0$  dans l'ordre décroissant, on obtient la **série électrochimique**.

ox		red	$E^0$ [V]	
<i>La forme oxydée est un oxydant fort.</i>				
$\text{MnO}_4^-$ (aq) + 5 e <sup>-</sup> + 8 H <sup>+</sup> (aq)	⇌	$\text{Mn}^{2+}$ (aq) + 4 H <sub>2</sub> O	+ 1,51	
$\text{Ag}^+$ (aq) + e <sup>-</sup>	⇌	$\text{Ag}$ (s)	+ 0,81	métaux précieux
$\text{Cu}^{2+}$ (aq) + 2 e <sup>-</sup>	⇌	$\text{Cu}$ (s)	+ 0,35	
$\text{H}^+$ (aq) + e <sup>-</sup>	⇌	$\frac{1}{2}$ H <sub>2(g)</sub>	0,00	standard
$\text{Zn}^{2+}$ (aq) + 2 e <sup>-</sup>	⇌	$\text{Zn}$ (s)	- 0,76	
2 SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq) + 2 H <sub>2</sub> O + 2 e <sup>-</sup>	⇌	S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq) + 4 OH <sup>-</sup> (aq)	- 1,12	métaux communs
$\text{Na}^+$ (aq) + e <sup>-</sup>	⇌	$\text{Na}$ (s)	- 2,71	
<i>La forme réduite est un réducteur fort.</i>				

Les termes métaux communs et métaux précieux sont plus anciens que la notion de potentiel rédox. L'électrode à hydrogène a été choisie comme référence car cette électrode se situe sur l'échelle des potentiels de telle façon qu'elle sépare les métaux communs des métaux précieux. Son choix, bien qu'arbitraire en principe, a été motivé par la nécessité de mettre en accord le nouveau système rigoureux fondé sur les potentiels rédox avec l'ancienne terminologie dite des métaux précieux et communs.

## 5.8 La loi de Nernst

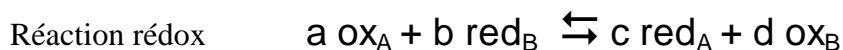
Jusqu'ici, nous n'avons considéré les potentiels rédox et les forces électromotrices (différence de potentiels) que dans les conditions standard (25°C, 1 atm, 1M). Ceci n'est pas très réaliste pour une réaction chimique car les concentrations des réactifs et des produits varient au cours de la réaction. Il faut donc trouver la relation qui décrit la variation du potentiel rédox en fonction des variations des concentrations. De plus, les réactions chimiques sont souvent réalisées à des



températures différentes de 25°C, il faut donc connaître la dépendance du potentiel vis-à-vis de la température. La relation qui décrit ses dépendances a été trouvée par W. Nernst en 1889.

### L'équation de Nernst

L'équation de Nernst est obtenue simplement en appliquant la loi d'action de masse (loi des équilibres) sur une réaction d'oxydoréduction.



Constante d'équilibre 
$$K = \frac{[\text{red}_A]^c [\text{ox}_B]^d}{[\text{ox}_A]^a [\text{red}_B]^b}$$

Les [] symbolisent les concentrations molaires (plus exactement les activités), l'unité étant la mol/l. La thermodynamique enseigne, pour un équilibre régi par une constante K, que l'enthalpie libre peut être exprimée par un terme constant et un terme variable, fonction de la température et des concentrations.

Thermodynamique :  $\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K$

Electrochimie :  $\Delta G = -n \cdot F \cdot E$ ,  $\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0$

Donc	$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln K$	$R = 8,31 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$ $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ [J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$
------	---	---

Pour T = 298 K (température ambiante), on obtient après transformation du logarithme naturel en logarithme décimal,

	$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log K$	(à T = 25°C)
--	--	--------------

Nous pouvons maintenant appliquer la loi de Nernst aux cellules électrolytiques entières (réactions rédox) afin d'obtenir la relation entre la force électromotrice et les concentrations et la température. Cette loi est également applicable aux couples rédox (demi-réactions) ce qui fournit la dépendance du potentiel rédox avec la température et les concentrations.

### Variation du potentiel rédox avec les concentrations à 25°C

La loi de Nernst est appliquée au couple rédox considéré en tenant compte des situations particulières dans lesquelles l'un des deux partenaires a une concentration constante car il est peu soluble (par exemple métal qui précipite ou gaz qui s'échappe).

Exemples



Les deux partenaires rédox sont solubles dans l'eau, leurs concentrations varient au cours de la réaction. Le potentiel standard de ce couple est 0,75 V, donc

$$E^0 = 0,75 \text{ V}, \quad E = 0,75 - 0,059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$



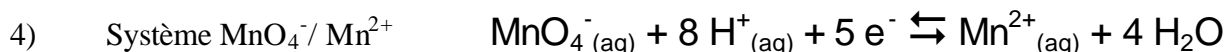
Dans ce cas, seul  $\text{Ag}^+$  est soluble dans l'eau, donc sa concentration varie au cours de la réaction. En revanche, l'argent métallique est insoluble et précipite dans l'eau. Par conséquent, sa concentration est très faible et reste constante. Elle est considérée contenue dans le terme constant ( $E^0$ ) du potentiel. Sa valeur est fixée à 1 dans le terme variable (car  $\log 1 = 0$ ). Le potentiel standard de ce couple est 0,81 V, donc

$$E^0 = 0,81 \text{ V}, \quad E = 0,81 + 0,059 \cdot \log [\text{Ag}^+]$$



Dans ce cas, les ions  $\text{H}^+$  sont solubles dans l'eau, donc leur concentration varie au cours de la réaction. En revanche, l'hydrogène moléculaire est peu soluble dans l'eau et s'échappe de la phase aqueuse. Par conséquent, sa concentration est très faible et reste constante. Elle est considérée contenue dans le terme constant ( $E^0$ ) du potentiel. Sa valeur est fixée à 1 dans le terme variable (car  $\log 1 = 0$ ). Le potentiel standard de ce couple est 0,00V, donc

$$E^0 = 0,00 \text{ V}, \quad E = - 0,059 \cdot \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = - 0,059 \cdot \text{pH}$$



Dans ce cas, les deux partenaires rédox  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{Mn}^{2+}$  sont solubles dans l'eau, donc leurs concentrations respectives varient au cours de la réaction. En plus, les ions  $\text{H}^+$  et l'eau apparaissent dans la demi-équation. Il faut alors tenir compte aussi de la variation de la concentration de ces ions  $\text{H}^+$ . En revanche, les variations de la concentration de l'eau due à sa formation durant la réaction rédox sont négligeables car l'eau est également le solvant de la réaction, donc sa concentration est constante. Le potentiel standard de ce couple est 1,51 V, donc

$$E^0 = 1,51 \text{ V}, \quad E = 1,51 - \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

$$= 1,51 - 0,012 \cdot \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} - 0,012 \cdot 8 \cdot \text{pH}$$

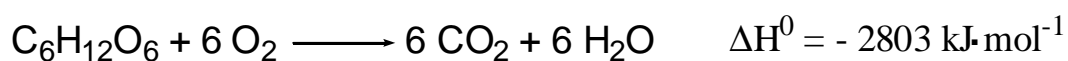
On peut conclure que le potentiel du système  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  en solution aqueuse est fortement dépendante du pH car la concentration en ions  $\text{H}^+$  intervient à la puissance 8 dans l'équation de Nernst associée à ce système.

## 5.9 Le métabolisme de l'oxygène

L'oxygène joue un rôle important dans la nature : la respiration aérobie (combustion du glucose) est la source principale de l'énergie des organismes vivants. Au cours de ce processus, l'oxygène moléculaire (état d'oxydation 0) est réduit au niveau de l'oxyde (état d'oxydation -2). Lors de la photosynthèse, cette réaction est inversée grâce à l'énergie solaire et l'oxygène moléculaire est recyclé.

### 5.9.1 La respiration aérobie

La principale source d'énergie vitale est la combustion du glucose lors de la respiration aérobie selon :



Cette réaction est exothermique et se déroule dans les organismes vivants en utilisant un chemin réactionnel compliqué qui permet de stocker l'énergie libérée sous forme de molécules (ATP).

L'hypothèse que l'énergie des organismes vivants provient d'un processus de combustion a été prononcé la première fois par Lavoisier en 1780. Cette combustion biologique nécessite de l'oxygène moléculaire et produit du dioxyde de carbone et de l'eau. Le substrat le plus important de cette combustion est le glucose. Contrairement à son analogue technique, la combustion biologique se déroule en 3 étapes bien précises :

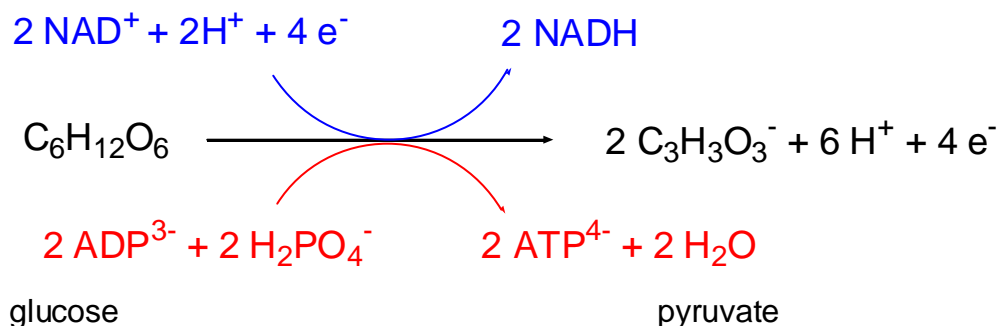
1) **la glycolyse** qui transforme le glucose (sucre à 6 atomes de carbone) en 2 molécules de pyruvates (3 atomes de carbone),

2) **le cycle de l'acide citrique** qui transforme les deux pyruvates en 6 molécules de dioxyde de carbone,

3) **la chaîne de transfert électronique** où l'oxygène moléculaire est réduit en eau.

### Première étape : la glycolyse

La glycolyse a lieu dans le cytoplasme et ne nécessite pas d'oxygène. Une molécule de glucose est transformée en deux molécules pyruvates grâce à l'oxydant biologique  $\text{NAD}^+$  qui subit une réduction en  $\text{NADH}$ .



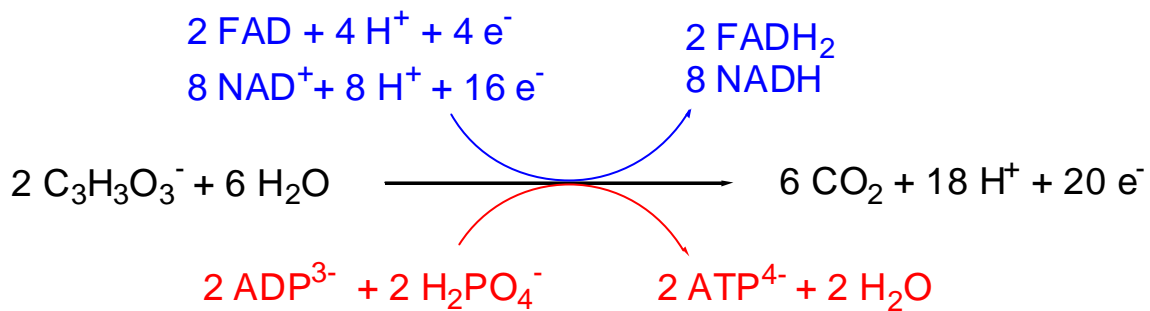
L'énergie réactionnelle libérée par la glycolyse est stockée sous forme chimique car, grâce à cette énergie, 2 molécules d'ADP réagissent avec deux molécules d'acide phosphorique pour donner deux molécules d'ATP, riches en énergie.

Le mécanisme de ce processus est plus détaillé au deuxième niveau.

### Deuxième étape : le cycle de l'acide citrique

Le cycle de l'acide citrique a lieu dans les mitochondries. Dans ce cycle, le dioxyde de carbone, qui est le produit principal de la combustion organique, est formé. Le pyruvate est décomposé en  $\text{CO}_2$  grâce aux oxydants biologiques  $\text{NAD}^+$  et  $\text{FAD}$  qui se transforment en  $\text{NADH}$  et  $\text{FADH}_2$

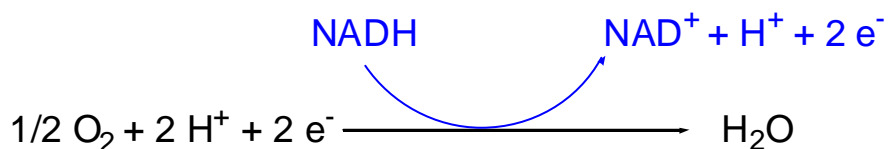
respectivement.



L'énergie libérée par ce cycle est également stockée chimiquement dans les deux molécules d'ATP formées à partir de deux équivalents d'ADP et d'acide phosphorique.

### Troisième étape : la chaîne de transfert électronique

La chaîne de transfert des électrons produit finalement de l'eau qui est le second produit de la combustion biologique. Cette étape consomme de l'oxygène moléculaire. Les électrons nécessaires proviennent du NADH qui est produit lors des deux étapes précédentes. Ils sont transférés par une chaîne complexe sur le cytochrome-oxydase qui est une enzyme capable de réduire l'oxygène moléculaire. Sa structure a été définitivement établie en 1995.

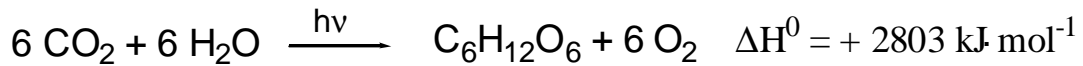


Le passage des électrons du NADH vers l'oxygène se fait par 3 paliers. L'énergie libérée par chaque palier correspond à la formation d'une molécule d'ATP.

L'oxygène aérobie consommé dans la chaîne respiratoire est recyclé par la photosynthèse grâce à l'énergie solaire.

### 5.9.2 La photosynthèse

Au niveau du bilan, la photosynthèse représente l'inversion de la combustion du glucose. Cette réaction est endothermique et nécessite de l'énergie solaire.



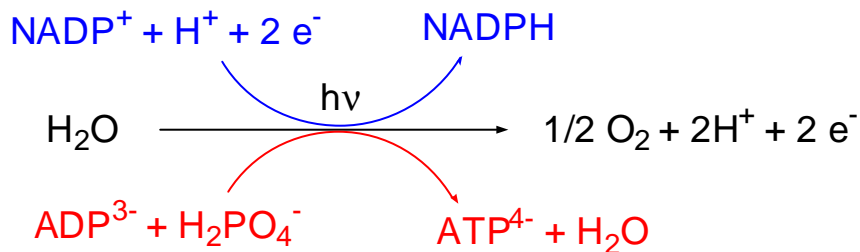
Dans ce processus, le dioxyde de carbone est assimilé de l'air puis converti, avec de l'eau, en glucose et en oxygène moléculaire. Cette réaction nécessite un catalyseur : la chlorophylle, qui est présente dans les chloroplastes des cellules des plantes vertes. Ainsi, ces plantes vertes sont des usines à glucose qui recyclent en même temps l'oxygène moléculaire.

La photosynthèse se déroule en deux étapes :

- 1) **la photolyse de l'eau** qui utilise de l'énergie solaire pour former du NADH et ATP,
- 2) **la fixation du CO<sub>2</sub>** qui consomme du NADH et ATP sans lumière.

### Première étape : la photolyse de l'eau

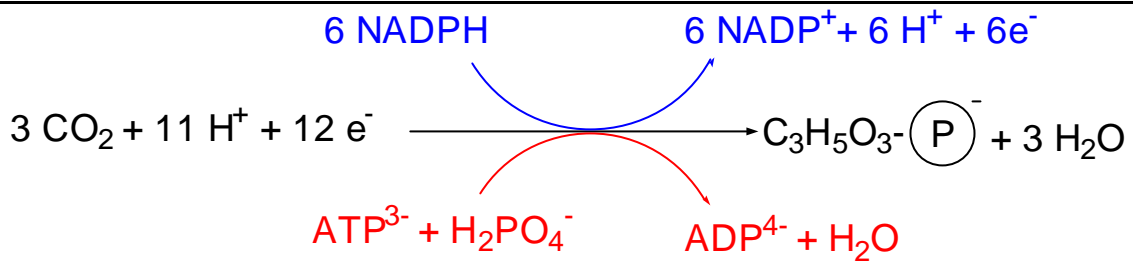
Les deux chlorophylles (a et b) sont les pigments verts des chloroplastes qui se trouvent dans les plantes vertes. Ce sont des photo-catalyseurs d'oxydoréduction car elles absorbent la lumière solaire pour cliver les molécules d'eau.



Les molécules NADPH et ATP formées sont utilisées pour la fixation du CO<sub>2</sub> et sa transformation en sucre.

### Deuxième étape : fixation du CO<sub>2</sub>

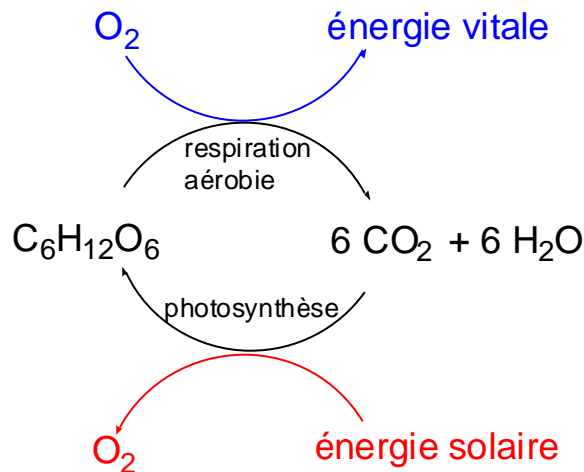
Le dioxyde de carbone est fixé sur le ribulose di-phosphate. Cette réaction est catalysée par l'enzyme carboxy-dismutase pour donner 2 molécules d'acide phospho-glycérinique. Ce composé est ensuite réduit avec du NADPH grâce à de l'ATP pour fournir du triose-phosphate.



Deux molécules de ce triose-phosphate (sucre à 3 atomes de carbone) réagissent ensuite pour donner du fructose diphosphate qui possède 6 atomes de carbone.

### Cycle naturel de l'oxygène

Le cycle naturel de l'oxygène dans la nature est déterminé par la **respiration aérobie** du glucose qui consomme de l'oxygène et fournit du dioxyde de carbone et de l'eau et par la **photosynthèse** qui consomme du dioxyde de carbone et de l'eau pour former de la matière organique (sucres) et de l'oxygène moléculaire.



La photosynthèse se déroule dans les plantes vertes tandis que la respiration aérobie a lieu dans tous les organismes vivants.

Malgré des mécanismes très complexes, toutes ces réactions sont de type rédox très simples qui impliquent des transferts d'électrons.