

χ3. Thermodynamique de l'oxydo-réduction

I. Rappels

I.1. Réaction rédox

Une oxydation est une perte d'électrons. Une réduction est un gain d'électrons.

Une demi-équation rédox est de la forme :



Dans une solution aqueuse il n'y a pas d'électrons libres. Les transferts électroniques se font soit au sein de la solution en impliquant deux couples rédox, soit via un circuit électrique. Une réaction d'oxydo-réduction est la combinaison de deux demi-équations rédox.

I.2. Nombres d'oxydation

- Définition du nombre d'oxydation : nombre qui décrit conventionnellement l'état d'oxydation d'un élément. Les conventions sont les suivantes :

- ion : n.o. = nombre de charge de l'ion

- molécule: $\sum \text{n.o.} = 0$, avec sauf exception n.o.(O)=-II et n.o.(H)=+I

- ion moléculaire: $\sum \text{n.o.} =$ nombre de charge de l'ion

- Exemples : $Cr_2O_7^{2-}$ n.o.(Cr)=+III, MnO_4^- n.o.(Mn)=+VII. Les exceptions sont le n.o. de *O* dans les peroxydes comme H_2O_2 (n.o.(O)=-I), le n.o. de *H* dans les hydrures comme LiH (n.o.(H)=I)
- Utilisation pour l'équilibrage des réactions rédox en solution aqueuse:

- équilibrage des éléments autres que *H* et *O*

- équilibrage des n.o. avec les électrons

- équilibrage des charges avec H^+ (représentant H_3O^+) en milieu acide ou HO^- en milieu basique

- équilibrage des *H* et *O* avec H_2O

- Exemples

I.3. Cellules électrochimiques: piles (générateurs) ou électrolyseurs (récepteurs)

I.3.a. Réactions aux électrodes

Une demi-pile correspond à un système siège d'une demi-équation rédox, Elle comporte une électrode conductrice reliée à un circuit électrique. L'électrode est :

- soit un métal en contact avec l'un de ses ions en solution (exemple Zn^{2+}/Zn)
- soit un conducteur électrique qui ne participe pas à la demi-réaction (exemple: lame de platine)

Dans la demi-pile peut se produire une oxydation ou une réduction. Par définition:

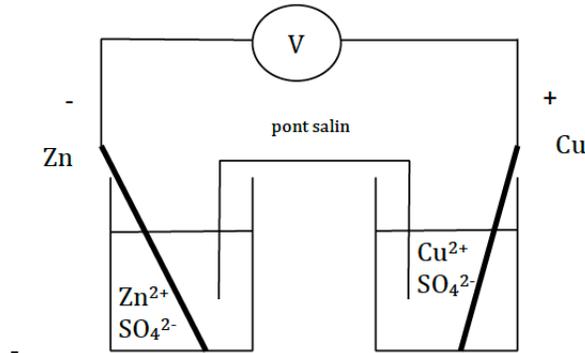
Une *anode* est une électrode où se produit une oxydation : $\beta Red \rightarrow \alpha Ox + n e^-$

Une *cathode* est une électrode où se produit une réduction : $\alpha Ox + n e^- \rightarrow \beta Red$

I.3.b. Cellule électrochimique

Il s'agit de deux demi-piles reliées par une jonction électrique des solutions soit par une paroi poreuse, soit par un pont salin (tube en U contenant un gel électrolytique dans lequel des ions (type K^+ , Cl^-) peuvent se déplacer). Une cellule permet une conversion d'énergie chimique en énergie électrique ou vice-versa.

Exemple : la pile Daniell $Zn|ZnSO_4||CuSO_4|Cu$: Une lame de zinc plonge dans une solution Zn^{2+}, SO_4^{2-} , elle même reliée par un pont salin à une solution (Cu^{2+}, SO_4^{2-}), dans laquelle plonge une lame de cuivre. Un voltmètre dont les bornes sont reliées aux lames de cuivre et de zinc, mesure la f.é.m.
 $e = V_{Cu} - V_{Zn} > 0$. L'électrode en cuivre constitue le pôle +, l'électrode en zinc le pôle -.

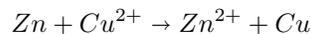


Fonctionnement en générateur (pile) : si on place aux bornes de la cellule une résistance, un courant positif circule dans la résistance depuis la borne reliée au cuivre jusqu'à la borne reliée au zinc. Les électrons circulent en sens inverse dans la résistance, se déplaçant du zinc vers le cuivre. Cela correspond aux demi-réactions:

Oxydation anodique : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Réduction cathodique : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

Équation-bilan :



Dans la pile, la circulation du courant est assurée par les ions

Fonctionnement en récepteur (électrolyseur) : si on place un générateur de f.é.m. supérieure à la f.é.m. de la pile et monté en opposition, on force la circulation du courant électrique dans le circuit extérieur depuis le zinc vers le cuivre. On a alors les demi-réactions :

Oxydation anodique: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2 e^-$

Réduction cathodique: $Zn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Zn$

Équation-bilan: $Zn^{2+} + Cu \rightarrow Zn + Cu^{2+}$

I.4. Potentiel d'électrode

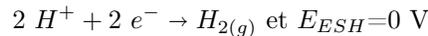
À chaque électrode est associé un potentiel d'électrode. La f.é.m. d'une pile s'exprime comme la différence des potentiels du pôle + et du pôle -.

$$e = E_+ - E_- \quad (2)$$

Pour un couple rédox donné,

$$E_{Ox/Red} = V_{m\acute{e}tal} - V_{solution} \quad (3)$$

Convention : l'origine des potentiels est celui d'une électrode de référence ESH (électrode standard à hydrogène) associée au couple rédox $H^+/H_{2(g)}$, constituée par une électrode de platine plongeant dans une solution de H_3O^+ de concentration $[H_3O^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, soumise à un courant gazeux avec $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$:



II. Étude thermodynamique. Formule de Nernst

II.1. Enthalpie libre

Le système étudié est une pile fonctionnant en générateur. Le cours de thermodynamique a montré que pour une transformation isotherme isobare d'un système fermé:

$$\Delta G \leq W'$$

où W' est le travail autre que celui des forces de pression reçu par le système.

Dans le cas d'une pile, un travail électrique est fourni au circuit extérieur. Pendant dt , une quantité de charge infinitésimale $dq > 0$ circulant dans le circuit extérieur à la pile, du pôle \oplus vers le pôle \ominus , reçoit le travail électrique $dq \int_{\oplus}^{\ominus} \vec{E} \cdot d\vec{l} = dq(V_+ - V_-) = dq.e_{pile}$, donc la pile a reçu

$$\delta W' = -dq.e_{pile} \quad (4)$$

Pour une transformation infinitésimale, on a donc: $dG \leq \delta W' = -dq.e_{pile}$ avec pour une transformation réversible: $dG = -dq.e_{pile}$. Dans la suite on considèrera sauf mention explicite un fonctionnement réversible de la pile.

Soit la réaction bilan se produisant dans la pile à T, P constantes :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

Pour l'espèce i , $dn_i = \nu_i d\xi$. Dans le système "pile", le seul changement dans l'état du système est la variation du nombre de moles due à la réaction, donc

$$dG = \Delta_r G d\xi$$

La charge dq débitée correspondant à un avancement $d\xi$ est $dq = \mathcal{N}_A(ne)d\xi$, n étant le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction.

D'où, par identification, avec $F = \mathcal{N}_A e = 96500 \text{ C}$:

$$\Delta_r G = -nF e_{pile} \quad (5)$$

II.2. F.é.m.

En posant $\Delta_r G^\circ = -nF e^\circ$, et en utilisant $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$,

$$e(T) = e^\circ(T) - \frac{RT}{nF} \ln Q = e^\circ(T) - \frac{2,3RT}{nF} \log Q$$

À 298K,

$$e = e^\circ(298) - \frac{0,06}{n} \log Q \quad (6)$$

- Exemple de la pile Daniell de réaction bilan $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$,

$$e = e^\circ(298) - \frac{0,06}{n} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

- L'étude d'une pile permet de déterminer les grandeurs standard de réaction:

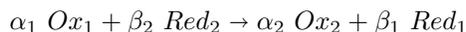
$$\Delta_r G^\circ(T) = -nF e^\circ(T) \quad (7)$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = -\frac{d}{dT}(\Delta_r G^\circ) = nF \frac{de^\circ}{dT} \quad (8)$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ = nF \left(T \frac{de^\circ}{dT} - e^\circ \right) \quad (9)$$

II.3. Formule de Nernst

Pour la pile de réaction bilan



$$e = e^\circ(T) - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Il est alors possible de définir pour chaque couple rédox une enthalpie libre standard de la demi-réaction associée à $\alpha Ox + n e^- \rightarrow \beta Red$, par la relation :

$$\Delta_r G^\circ_{Ox/Red} = \beta \mu^\circ_{Red} - \alpha \mu^\circ_{Ox} = -nF E^\circ_{Ox/Red}$$

de telle sorte que l'enthalpie libre standard de la réaction bilan soit :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ_{Ox1/Red1} - \Delta_r G^\circ_{Ox2/Red2}$$

Alors $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = -nFe(T)$ avec

$$e(T) = E_+ - E_- = E_{Ox1/Red1} - E_{Ox2/Red2}$$

et

$$e^\circ(T) = E^\circ_{Ox1/Red1} - E^\circ_{Ox2/Red2}$$

le potentiel rédox $E_{Ox/Red}$ obéissant à la loi de Nernst

$$E_{Ox/Red} = E^\circ_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \quad (10)$$

Pour assurer la cohérence de cette définition, on pose $\Delta_r G^\circ_{H^+/H_2} = 0$ pour l'ESH (électrode de référence) pour laquelle $E^\circ = 0$.

II.4. Expression de la constante d'équilibre en fonction des potentiels d'électrode

Pendant la réaction rédox $\alpha_1 Ox_1 + \beta_2 Red_2 \rightarrow \alpha_2 Ox_2 + \beta_1 Red_1$, la pile débite. Lorsque l'équilibre est atteint, les quantités de matière n'évoluent plus et $e = 0$ (la pile ne débite plus). Alors

$Q = K^\circ(T)$ et $e = 0 = E^\circ_+ - E^\circ_- - \frac{RT}{nF} \ln K^\circ$, soit

$$RT \ln K^\circ = nF(E^\circ_+ - E^\circ_-) \quad \log K^\circ = \frac{n}{0,06}(E^\circ_+ - E^\circ_-) \text{ à } 298 \text{ K} \quad (11)$$

Exemple : Pile Daniell $E^\circ_+ = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 \text{ V}$ et $E^\circ_- = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ V}$. D'où $\log K^\circ =$

II.5. Capacité d'une pile

La capacité d'une pile est la charge qu'elle est susceptible de débiter. On l'exprime en général en A.h plutôt qu'en Coulomb (1 A.h = 3600 C).

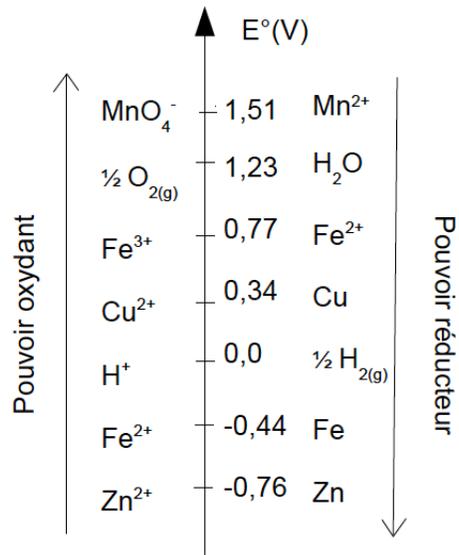
Exemple : Considérons une pile Daniell avec une solution de sulfate de cuivre correspondant à un nombre total de moles de Cu^{2+} de 0,1 mol et du zinc en excès. La réaction est totale. Exprimer l'avancement final et la capacité de la pile.

III. Équilibres rédox en solution

III. 1. Potentiels standard

III.1.a. Échelle des potentiels standard

On classe les couples rédox en fonction de leur E° .



Utilisation des $\Delta_r G^\circ$ pour le calcul de E° : Calculer $E^\circ_3 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$

Données : $E^\circ_1 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$ et $E^\circ_2 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$

III.1.b. Potentiel apparent

- Cas où H^+ apparaît dans la demi-équation rédox

Exemples :

- couples de l'eau. Écrire les demi-équations rédox et les potentiels d'électrode en fonction du pH pour des pressions standard.

- exprimer le potentiel d'électrode du couple HClO/Cl^- en utilisant la formule de Nernst et mettre en évidence l'influence du pH.

- Cas d'un équilibre de précipitation

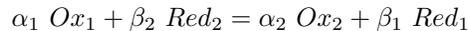
Exemple : en présence d'ions Cl^- , l'argent au n.o. (+I) est très majoritairement sous forme de $AgCl$. Exprimer le potentiel d'électrode du couple $AgCl/Ag$ en fonction de $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80\text{ V}$ et $pK_S(AgCl) = 9,8$.

III.1.c. Choix du couple rédox quand l'oxydant ou le réducteur fait partie d'un couple acido-basique

Exemple : $pK_A(HClO/ClO^-) = 7,5$. Écrire la demi-équation rédox entre Cl au n.o. (+I) et Cl au n.o. (-I) en fonction du pH. Calculer $E^\circ_2(ClO^-/Cl^-)$ en fonction de $E^\circ_1(HClO/Cl^-)$ de deux manières.

III.2. Réactions rédox en solution. Règle du γ

Le sens d'évolution à T, P constants, de la composition chimique d'une solution dans laquelle peut se produire la réaction



est donné par

$$dG = \Delta_r G . d\xi \leq 0 \iff -nF(E_1 - E_2) . d\xi \leq 0$$

Si $E_1 - E_2 > 0, d\xi \geq 0$

Si $E_1 - E_2 < 0, d\xi \leq 0$

Pour des concentrations équivalentes des différentes espèces, l'ordre des E est celui des E° . La réaction qui se produit correspond à celui de l'oxydant le plus fort sur le réducteur le plus fort (règle du γ).

L'équilibre chimique est atteint lorsque $E_1 = E_2$. On retrouve $\Delta_r G = 0$, soit $RT \ln K^\circ = -\Delta_r G^\circ$.

III.3. Application aux diagrammes potentiel-pH. Exemples

III.3. a. Construction du diagramme

Un diagramme potentiel-pH donne les domaines de prépondérance ou d'existence des différentes espèces associées à un élément chimique en fonction du pH (en abscisse) et du potentiel (en ordonnée) d'une solution aqueuse. Schématiquement :

- les domaines des différentes espèces correspondent à des n.o. coissants quand le potentiel augmente. Les frontières entre espèces de n.o. différents sont horizontales si les ions de l'eau n'interviennent pas dans la demi-réaction rédox mettant en jeu les deux espèces, sinon elles ont une pente qui est donnée par la dépendance vis-à-vis du pH du potentiel d'électrode.

- pour un même n.o., les espèces les plus basiques se trouvent du côté des forts pH. Les frontières entre espèces de même n.o. sont verticales.

Les frontières dépendent des conventions de l'énoncé. La frontière entre deux espèces solubles correspond en général à une égalité des concentrations entre espèces ou à une égalité des concentrations relatives à l'élément étudié. La frontière entre un solide et une espèce soluble est établie pour une concentration de travail de l'espèce soluble imposée.

Le diagramme potentiel-pH permet de prévoir les réactions en solution : deux espèces correspondant à des domaines disjoints ne peuvent coexister et réagissent par conséquent pour former des espèces plus stables. Il est ainsi utile de tracer les couples de l'eau pour prévoir la stabilité des espèces en solution.

III.3.b. Exemples