



Partie 1 : Outils pour l'oxydo-réduction

Chapitre 1.1 : Outils thermodynamiques

Après avoir étudié l'application du deux principes de la thermodynamique à des systèmes chimiques, ce chapitre s'intéresse à l'étude particulière des réactions d'oxydo-réduction.

Problématiques

- La thermodynamique permet-elle de quantifier le travail électrique reçu ou fourni lors d'une transformation chimique d'oxydo-réduction ?
- Comment les outils de la thermodynamique permettent-ils de lier potentiels standard d'oxydo-réduction et constante d'équilibre ?

Objectifs du chapitre

→ Notions à connaître :

- Relation entre affinité chimique d'une réaction et potentiels de Nernst des couples mis en jeu.
- Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard des couples impliqués.
- Irréversibilité et travail électrique maximum récupérable.

→ Capacités minimales :

- Énoncer la relation entre l'affinité chimique et les potentiels de Nernst des couples en jeu.
- Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.
- Etablir les expressions de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ et de la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction à partir des potentiels standard des couples, grâce à la loi de Hess.
- Déterminer la valeur d'un potentiel standard d'oxydoréduction inconnu à partir de données thermodynamiques (constantes d'équilibre, potentiels standard), grâce à la loi de Hess.

1. Affinité chimique pour l'oxydoréduction

1.1. Outils liés aux demi-équations électroniques

- Formule de Nernst :
 - Ecrire la relation de Nernst associée à une demi-équation électronique.
 - Forme littérale à une température T quelconque
 - Forme semi-numérique à 25 °C
 - L'appliquer au couple $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$.
- Enthalpie libre de demi-réaction :
 - Ecrire l'enthalpie libre de demi-réaction associée à une demi-équation électronique.
 - Application aux demi-équations suivantes :
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
 - $2 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$

1.2. Affinité chimique

- Exprimer l'affinité chimique associée à l'équation de réaction mettant en jeu les ions Ag^+ et Fe^{2+} (couples $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$ et $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$).
- Généralisation : relier affinité chimique et potentiel de Nernst.
- En déduire le sens d'évolution d'un système d'oxydo-réduction.
- Quand un système d'oxydo-réduction s'arrête-t-il d'évoluer ? Qu'en déduit-on concernant la situation d'équilibre chimique ?

1.3. Enthalpie libre standard de réaction

- Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction pour la réaction entre les ions Ag^+ et Fe^{2+} (potentiels standard : $E_1^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})) = 0,80 \text{ V}$ et $E_2^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = 0,77 \text{ V}$).
- En déduire l'expression de la constante d'équilibre K° . Généraliser la formule obtenue.
- Mesure des grandeurs thermodynamiques standard : montrer que la mesure, en fonction de la température, de la tension à vide standard de la pile mettant en jeu les couples $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$ et $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ permet d'accéder aux valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$, en les supposant constantes.

2. Transformation redox et travail électrique

- En appliquant les deux principes de la thermodynamique, relier la variation d'enthalpie libre au travail électrique reçu par un système redox dans les hypothèses suivantes :
 - *Température constante* : $T = T_{\text{ext}} = \text{cte}$
 - *Pression constante* : $P = P_{\text{ext}} = \text{cte}$
 - *Travail reçu algébriquement par le système chimique* : $W = W_{\text{pression}} + W_{\text{utile}}$
- Quelle différence entre une pile et une électrolyse.
- Quantifier la travail électrique maximal que peut fournir une pile pendant son fonctionnement.
- Montrer qu'un apport d'énergie peut permettre de forcer un système chimique à réagir dans le sens opposé au sens naturel d'évolution.

3. Détermination d'un potentiel standard inconnu grâce aux $\Delta \frac{1}{2}G^\circ$

Par application de la loi de Hess, calculer les potentiels standard suivants :

- Exemple 1 : Calculer $E_3^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$ à partir de $E_1^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $E_2^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$.
- Exemple 2 :
 - Calculer $E_4^\circ(\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s}))$ à partir de $E_5^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})) = 0,80 \text{ V}$ et $\text{pKs}(\text{AgCl}) = 9,8$.
 - Commenter l'évolution du potentiel standard. Généraliser ce résultat.
 - Comment fabriquer une électrode de référence à partir du couple $\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$?