



B1 – Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction



- Citer et exploiter la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels de Nernst des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.
- Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples mis en jeu.
- Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydo-réduction à partir de données thermodynamiques (constantes d'équilibre, potentiels standard).
- Relier tension à vide d'une pile et enthalpie libre de réaction.
- Décrire et expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique à partir de données sur sa constitution et de tables de potentiels standard.

Les systèmes électrochimiques ont fait l'objet d'une première approche en PCSI avec l'étude des générateurs électrochimiques (piles) et l'introduction de la relation de Nernst. Ces notions peuvent désormais être complétées par les outils issus du cours de thermodynamique appliquée aux systèmes sièges de transformations chimiques.

En particulier, les situations d'évolution et d'équilibre d'un système chimique, ainsi que le travail électrique maximal pouvant être récupéré par le fonctionnement d'une pile, peuvent être déterminés par application du second principe de la thermodynamique.

De manière générale, les systèmes électrochimiques occupent une place centrale dans les technologies des sociétés réclamant un accès permanent à des sources nomades d'énergie. Les accumulateurs équipent tous les dispositifs électriques portables (téléphonie, voitures électriques, ...), des capteurs électrochimiques sont utilisés dans l'analyse « en direct » de l'eau, de l'air ou d'effluents. La protection contre la corrosion est un enjeu économique de premier plan.

1. Outils de description des échanges d'électrons

1.1. NOMBRE D'OXYDATION D'UN ÉLÉMENT CHIMIQUE AU SEIN D'UNE ESPECE CHIMIQUE



Nombre d'oxydation d'un élément chimique

Le nombre d'oxydation d'un élément (NOEL) au sein d'une espèce chimique s'identifie à la charge formelle d'un atome de cet élément après répartition forfaitaire de chaque doublet liant à l'atome le plus électronégatif de la liaison.

Le nombre d'oxydation caractérise l'état d'oxydation d'un élément.

Une oxydation étant par définition la perte d'électron par un atome, un nombre d'oxydation élevé caractérise une situation dans laquelle l'atome a perdu un grand nombre d'électrons : la charge formelle qu'il porte, après répartition des doublets liants, est alors élevée.

Cas des édifices monoatomiques

L'absence de liaison facilite la détermination du nombre d'oxydation puisqu'il n'y a aucun doublet liant à répartir. Le nombre d'oxydation s'identifie alors à la charge de l'édifice.

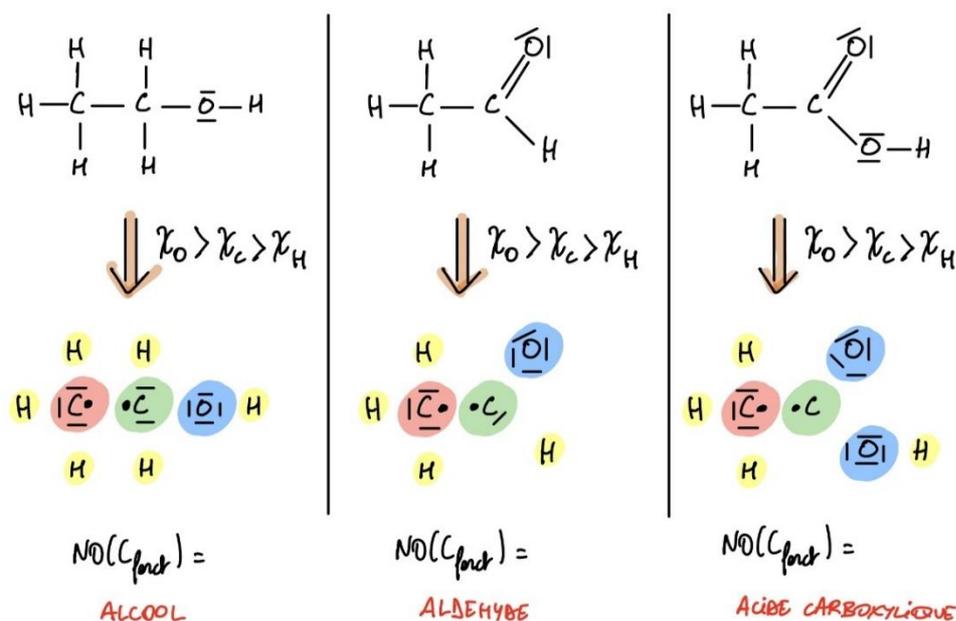
- NO(Na) dans $\text{Na}^+(\text{aq}) = +1$
- NO(Br) dans $\text{Br}^-(\text{aq}) = -1$
- NO(Fe) dans $\text{Fe}(\text{s}) = 0$

Cas des édifices polyatomiques

Les nombres d'oxydation sont déterminés après écriture d'une représentation de Lewis de l'entité chimique (molécule ou ion) et répartition forfaitaire des doublets liants.



Déterminer l'évolution du nombre d'oxydation de l'atome de carbone fonctionnel dans l'éthanol, l'éthanal et l'acide éthanoïque.



Dans ces trois édifices, le nombre d'oxydation de l'oxygène est $\text{NO}(\text{O}) = -II$ et celui de l'hydrogène $\text{NO}(\text{H}) = +I$. Ces nombres d'oxydation sont typiques de ces deux éléments à condition que l'atome d'oxygène soit relié à un (ou des) atome(s) moins électronégatif(s) que lui et que l'atome d'hydrogène soit relié à un atome plus électronégatif que lui.

En pratique, pour l'oxygène, les seuls contre-exemples sont les édifices à liaison O-O ($\chi_{\text{O}} = \chi_{\text{O}}$) et O-F ($\chi_{\text{O}} < \chi_{\text{F}}$). Pour l'hydrogène, les contre-exemples sont le dihydrogène, édifice à liaison H-H ($\chi_{\text{H}} = \chi_{\text{H}}$), et les hydrures métalliques à liaison Métal-H ($\chi_{\text{H}} > \chi_{\text{métal}}$).



Déterminer le nombre d'oxydation de l'oxygène dans le dioxygène O_2 , le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et le fluorure d'oxygène F_2O . Faire de même pour l'hydrogène dans le dihydrogène H_2 et dans l'ion tétrahydruroborate BH_4^- .

Calcul d'un nombre d'oxydation moyen

Les nombres d'oxydation correspondant à des charges formelles fictives au sein d'un édifice, leur somme est égale à la charge totale de l'édifice. Ainsi, en utilisant les valeurs de NO typiques pour l'oxygène et l'hydrogène (penser à vérifier les conditions précédentes), il est possible de déterminer un nombre d'oxydation moyen pour d'autres éléments.

$$\begin{aligned} \text{MnO}_4^- : \quad & NO(\text{Mn}) + 4 \times NO(\text{O}) = -1 \\ & \Rightarrow NO(\text{Mn}) = -1 - 4 \cdot NO(\text{O}) = -1 - 4 \times (-2) \\ & \Rightarrow NO(\text{Mn}) = +VII \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CH}_3\text{CHO} : \quad & 2 \times NO(\text{C}) + 4 \times NO(\text{H}) + NO(\text{O}) = 0 \\ & \Rightarrow NO(\text{C}) = -2 \times NO(\text{H}) - 1/2 NO(\text{O}) \\ & \Rightarrow NO(\text{C}) = -I \end{aligned}$$

Dans le second cas, le nombre d'oxydation calculé pour le carbone correspond bien à une valeur moyenne. Si l'on compare cette valeur à celles obtenues à partir de la représentation de Lewis, la valeur $-I$ est bien la moyenne des valeurs locales $-III$ et $+I$.

Valeurs extrêmes du nombre d'oxydation d'un élément chimique

L'analyse de la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental permet de déterminer les valeurs extrêmes de nombre d'oxydation que peut prendre cet élément.

$$\text{Soufre } S : \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 \text{ soit } [\text{Ne}] 3s^2 3p^4$$

La configuration de cœur est celle du gaz noble néon. Le soufre peut perdre jusqu'à 6 électrons pour atteindre une configuration de gaz noble précédent (néon), et peut en gagner 2 pour atteindre celle du gaz noble suivant (argon).

Les valeurs extrêmes de NO(S) sont donc $-II$ (2 électrons gagnés) et $+VI$ (6 électrons cédés) : celles-ci sont atteintes dans des édifices comme H_2S (sulfure d'hydrogène) et SO_4^{2-} (ion sulfate).

1.2. COUPLE OXYDANT-REDUCTEUR



Oxydation vs Réduction

Lors d'une oxydation, un élément chimique voit son nombre d'oxydation augmenter (il est oxydé et perd des électrons) alors que lors d'une réduction, un élément chimique voit son nombre d'oxydation diminuer (il est réduit et gagne des électrons).

Oxydant vs Réducteur

Un oxydant est une espèce chimique susceptible d'accepter des électrons.

Un réducteur est une espèce chimique susceptible de céder des électrons.

Couple oxydant-réducteur

Un couple oxydant-réducteur met en jeu **deux espèces entre lesquelles un seul élément chimique voit son nombre d'oxydation varier**. Ces deux espèces sont reliées par une demi-équation électronique (par exemple, du type $\lambda \text{ Ox} + n e^- = \beta \text{ Red}$) qui traduit formellement la variation du nombre d'oxydation de l'élément chimique sans nécessairement décrire la nature du transfert d'électron.

La valeur absolue de la variation du nombre d'oxydation de l'élément chimique est égale au nombre d'électrons échangés par atome de cet élément, ce qui permet de vérifier l'ajustement d'une demi-équation électronique.

Méthode « Ohé » pour ajuster les demi-équations électroniques :

1. Ajuster les éléments autres que O et H
2. Ajuster le nombre d'atomes d'Oxygène au moyen d'eau $H_2O(\ell)$
3. Ajuster le nombre d'atomes d'Hydrogène avec des protons $H^+(aq)$
4. Ajuster les charges avec des Électrons.

Exemples :



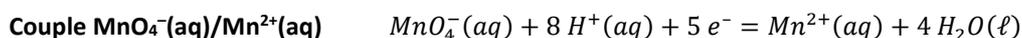
La variation du NO(Fe) est égale à 2 : la demi-équation fait intervenir deux électrons par atome de fer.



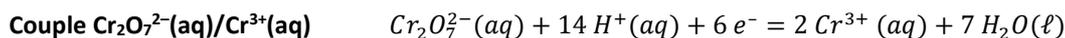
La variation du NO(H) est égale à 1 : la demi-équation fait intervenir deux électrons pour deux atomes d'hydrogène, ce qui correspond bien à 1 électron échangé par atome d'hydrogène.



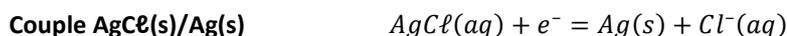
La variation du NO(I) est égale à 1 (soit 2 électrons pour deux atomes d'iode)



La variation du NO(M) est égale à 5 (soit 5 électrons pour un atome de manganèse)



La variation du NO(Cr) est égale à 3 (soit 6 électrons pour deux atomes de chrome)



La variation du NO(Ag) est égale à 1 (soit 1 électron pour un atome d'argent). Le chlorure d'argent est un précipité formé à partir des ions Ag^+ et Cl^- . Dès lors, dans la mesure où c'est l'élément argent qui voit son état d'oxydation modifié dans ce couple, l'élément chlore garde le même nombre d'oxydation ce qui explique l'utilisation de l'ion chlorure pour ajuster la demi-équation électronique.

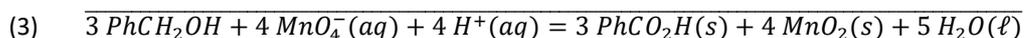
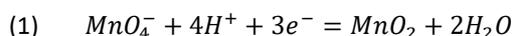


Il est possible d'ajuster une demi-équation en utilisant l'ion hydroxyde HO^- mais il faudra s'interdire de le faire lorsque cette demi-équation sera utilisée pour exprimer la loi de Nernst ou tout autre relation de la thermodynamique faisant intervenir des potentiels standard définis par rapport au couple $H^+(g)/H_2$: l'état standard de ce couple implique une activité de l'ion H^+ égale à 1 (ce qui revient à une valeur de pH nulle). Cette situation est celle généralement adoptée pour les potentiels standard fournis dans les énoncés.

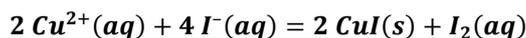
1.3. REACTION D'OXYDO-REDUCTION

Les électrons ne s'accumulant en solution, les électrons cédés par un réducteur sont gagnés par un oxydant. Cet échange formel d'électrons est modélisé par une réaction d'oxydo-réduction obtenue par combinaison de deux demi-équations électroniques.

Exemple : Réaction d'oxydation de l'alcool benzylique par l'ion permanganate :

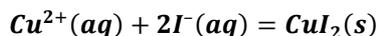


Il est aisé de distinguer une réaction d'oxydo-réduction d'un autre type de réaction en solution aqueuse (acide-base, précipitation, complexation) car c'est le seul type de réaction qui implique une variation de NO pour au moins un élément chimique.



Cuivre : NO(Cu) passe de +II à +I ;

Iode : NO(I) passe de -I à 0 (dans I₂) : il s'agit d'oxydoréduction



Cuivre : NO(Cu) reste à +II ;

Iode : NO(I) reste -I : il ne s'agit pas d'oxydoréduction, mais de précipitation



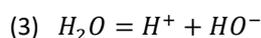
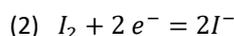
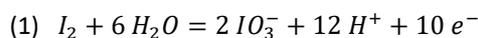
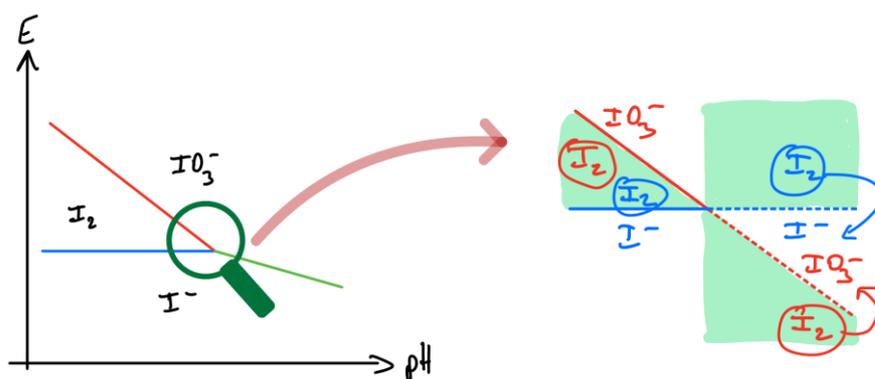
Dismutation / Médiamutation

Une dismutation¹ est une réaction d'oxydo-réduction au cours de laquelle un ampholyte redox réagit avec lui-même pour conduire à ses deux espèces conjuguées. La réaction inverse est nommée médiamutation. Lors d'une dismutation, un élément chimique unique voit son NO à la fois augmenter et diminuer.

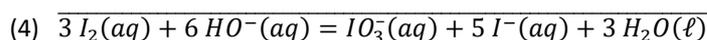


Cu⁺ est oxydé en Cu²⁺ (NO(Cu) passe de +I à +II) et réduit en Cu (NO(Cu) passe de +I à 0)

Les dismutations et médiamutations sont très fréquentes dans les protocoles de titrage impliquant l'élément iode (voir TP). Ces transformations sont faciles à prévoir à partir de diagrammes potentiel-pH. Les dismutations impliquent des espèces amphotères dont le domaine de stabilité présente un « coin » formé par l'intersection de deux frontières non verticales. L'ajout d'un acide ou d'une base permet de « se déplacer » au-delà du coin pour disjoindre le domaine de stabilité de l'ampholyte.



$$(4) = \frac{1}{2} \times (1) + \frac{5}{2} \times (2) - 6 \times (3)$$



¹ La dismutation est l'analogie en oxydoréduction de l'autoprotolyse, réaction acido-basique au cours de laquelle une espèce amphotère joue les rôles d'acide et de base, ce qui conduit à la formation de ses deux espèces conjuguées.

2. Notion de potentiel d'oxydoréduction

2.1. DESCRIPTION PHYSIQUE DU FONCTIONNEMENT D'UNE PILE



Générateur électrochimique

Une pile (ou cellule galvanique) est un système réalisant une conversion d'énergie stockée sous forme chimique en travail électrique. Elle sert à alimenter un circuit électronique externe et joue, à ce titre, le rôle de générateur. Le système chimique doit être le siège d'un échange spontané d'électrons.

Stratégie d'isolement des demi-piles

Le caractère spontané de l'échange d'électrons oblige à séparer les espèces chimiques en jeu si l'on souhaite pouvoir orienter le flux d'électrons vers le circuit à alimenter. Par conséquent, lorsque les espèces chimiques concernées sont des solutés, elles sont physiquement séparées grâce à une jonction électrolytique qui peut prendre la forme d'une membrane, d'un pont salin (solution concentrée de nitrate de potassium figée dans un gel d'agar-agar pour limiter la mobilité des ions), etc.

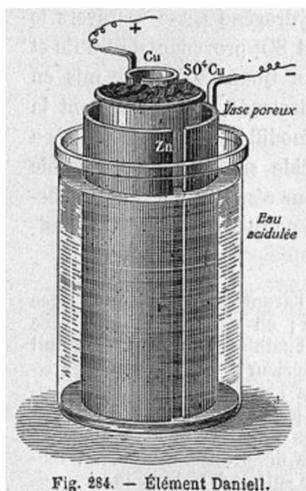
Constitution d'une pile

Une pile est obtenue par l'association, via une jonction électrolytique interne, de deux demi-piles. Une **demi-pile** est associée à un couple oxydant-réducteur. Elle comporte quatre constituants :

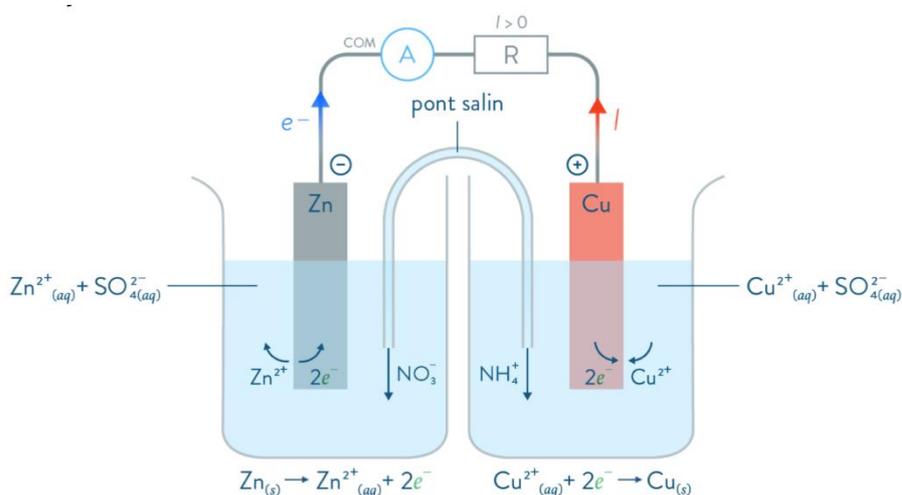
- L'oxydant et le réducteur du couple considéré,
- Une électrode (surface métallique permettant la connexion à un circuit électronique externe),
- Un électrolyte (solution contenant des ions).

Exemple de la pile Daniell

La pile Daniell est un exemple important tant sur le plan historique que pédagogique. Sa découverte remonte à 1838. Elle met en jeu deux couples oxydant-réducteur : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$.



Montage historique



Transposition pédagogique

Constitution de la pile

La demi-pile de gauche contient bien l'oxydant et le réducteur du couple $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$. La lame de zinc joue par ailleurs le rôle d'électrode, la solution aqueuse de sulfate de zinc (source des ions Zn^{2+}) assure le rôle d'électrolyte. La constitution de la demi-pile de droite procède des mêmes choix.

Pour éviter de représenter systématiquement le montage expérimental, la chaîne électrochimique est plus simplement symbolisée de la façon suivante : $\text{Zn}(\text{s}) \mid (\text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}) \parallel (\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}) \mid \text{Cu}(\text{s})$

Sens du courant et polarité de la pile

L'enregistrement d'un courant électrique atteste d'un transfert d'électrons d'un compartiment vers l'autre. Par analogie avec les conventions utilisées en physique, ce transfert est associé à une différence de potentiel électrique, le courant circulant dans le sens des potentiels électriques décroissants (loi d'Ohm locale), les électrons se déplaçant dans le sens des potentiels électriques croissants.

Ainsi, il devient possible d'attribuer une polarité à la pile : l'électrode de zinc joue le rôle de pôle négatif, celle de cuivre de pôle positif.

Tension à vide

Si l'ampèremètre (résistance interne négligeable devant celle des autres éléments de la chaîne électrocinétique) est remplacé par un voltmètre (résistance interne très grande devant les autres), la pile paraît en circuit ouvert. Tout se passe comme si aucun courant n'était alors débité. On parle de tension à vide (ou de force électromotrice f.e.m). Par convention, cette tension à vide est positive pour une pile.

La tension lue sur le voltmètre s'identifie à la différence de potentiel² électrique entre les électrodes métalliques :

$$u = V_{M,droite} - V_{M,gauche} \Rightarrow u_{Daniell} = V_{M,Cu} - V_{M,Zn} > 0$$

Potentiel d'électrode (ou potentiel d'oxydoréduction)

La chaîne électrochimique interne à la pile met en jeu plusieurs interfaces successives, chacune étant à l'origine d'une différence de potentiel qui contribue à la tension globale.

Ces interfaces sont de plusieurs types :

- Interface électrode métallique / électrolyte
- Interface électrolyte / jonction électrolytique



Potentiel d'électrode (ou potentiel d'oxydoréduction)

Le potentiel d'électrode (ou potentiel d'oxydo-réduction) est défini comme la différence de potentiel électrique entre le métal constituant l'électrode et la solution avec laquelle elle est en contact.

$$E = V_M - V_{sol}$$

En l'absence de courant, le potentiel électrique est uniforme au sein d'une phase. Dès lors, la tension mesurée par le voltmètre peut être décomposée en faisant apparaître des potentiels électriques pour chaque milieu constituant l'intérieur de la pile :

$$u_{Daniell} = \underbrace{V_{M,Cu} - V_{sol,d}}_{E_d} + (V_{sol,d} - V_{jonction}) + (V_{jonction} - V_{sol,g}) + \underbrace{(V_{sol,g} - V_{M,Zn})}_{-E_g}$$

Dans le cadre d'un cours de CPGE, les jonctions électrolytiques sont supposées idéales et n'induisent pas de différence de potentiel électrique à leurs bornes. Ceci constitue bien entendu un modèle. Certains écarts entre le modèle et les résultats expérimentaux peuvent parfois s'expliquer par un défaut de cette hypothèse.

$$u_{Daniell} = \underbrace{V_{M,Cu} - V_{sol,d}}_{E_d} + \underbrace{V_{sol,d} - V_{jonction}}_{=0(\text{idéal})} + \underbrace{V_{jonction} - V_{sol,g}}_{=0(\text{idéal})} + \underbrace{(V_{sol,g} - V_{M,Zn})}_{-E_g}$$

Dans ce cadre, la tension mesurée s'identifie à la différence des potentiels d'électrode :

$$u = E_d - E_g$$

² De manière générale en physique, un potentiel représente une énergie par unité d'une grandeur extensive. Ainsi, le potentiel chimique est une énergie par unité de quantité de matière et s'exprime en $J \cdot mol^{-1}$. Le potentiel électrique qui s'exprime en volts est une énergie par unité de charge électrique ($1 V = 1 J \cdot C^{-1}$).

La chaîne globale électrochimique interne à la pile peut être représentée de façon schématique. En l'absence de courant et en considérant la jonction électrolytique idéale (schéma de droite) ou non idéale (schéma de gauche).

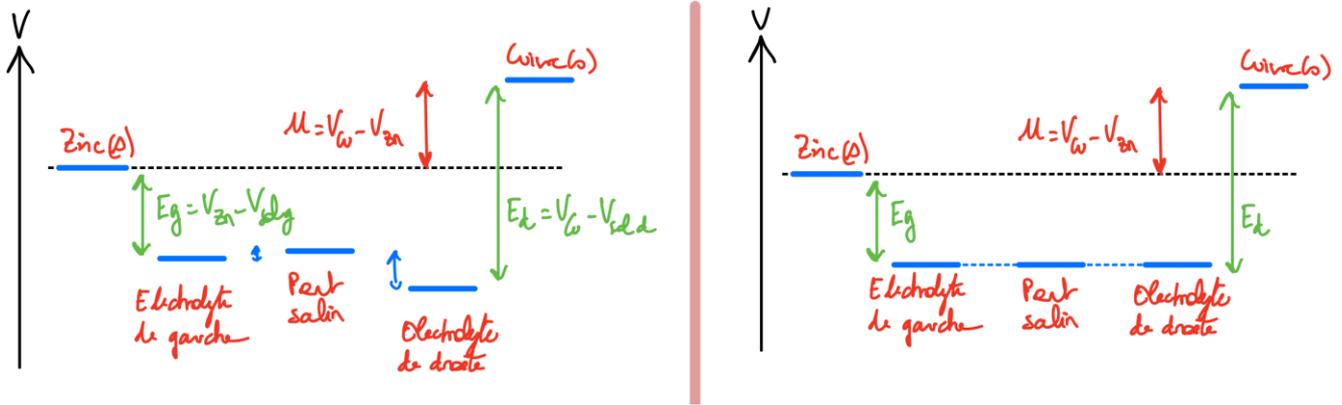
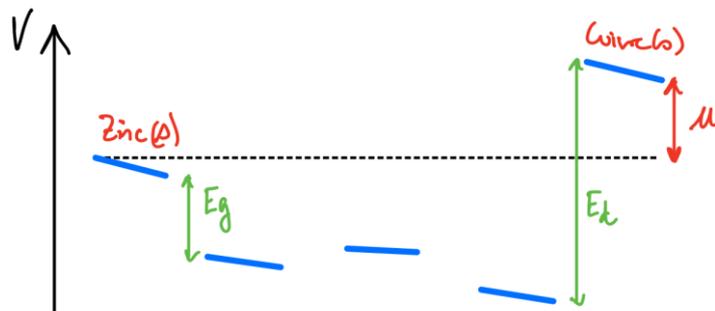


Schéma à courant nul à jonction non idéale

Schéma à courant nul et avec jonction idéale

Remarque : En présence d'un courant traversant la cellule électrochimique, le potentiel électrique varie au sein d'un matériau. Le schéma précédent est alors modifié. Dans ces conditions, on peut remarquer que la tension électrique mesurée à l'aide du voltmètre ne s'identifie plus à la différence des potentiels d'électrodes E_d et E_g . Cette différence est nommée chute ohmique et rend compte de la contribution résistive des matériaux constituant la cellule électrochimique (la fameuse résistance interne).



2.2. DESCRIPTION CHIMIQUE DU FONCTIONNEMENT D'UNE PILE

Accès à l'équation de réaction

L'étude physique précédente a permis de déterminer, à partir du signe de la tension mesurée, le sens du transfert d'électrons au sein de la pile Daniell. Les électrons quittent la borne négative (électrode de zinc ici) pour rejoindre, **par le circuit électronique extérieur à la pile**, la borne positive (électrode de cuivre).

À l'électrode de zinc, une espèce chimique doit céder des électrons pour qu'ils puissent circuler jusqu'à l'électrode de cuivre. Il se produit une oxydation : cette électrode est nommée anode.

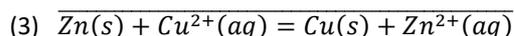
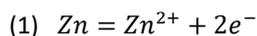
À l'électrode de cuivre, une espèce chimique doit accepter les électrons qui arrivent à cette électrode. Il se produit une réduction : cette électrode est nommée cathode.



Anode/Cathode

Anode	Électrode siège d'une oxydation
Cathode	Électrode siège d'une réduction

Les transferts électroniques sont ainsi modélisés par les réactions³ électrochimiques suivantes :



Il est utile de remarquer que l'équation de la réaction (3) sert de support au bilan de matière consécutif au fonctionnement de la pile. Cette équation de réaction traduit la non-accumulation des électrons dans les milieux matériels qu'ils traversent, mais n'implique pas une rencontre entre les deux réactifs, ceux-ci appartenant à des compartiments différents dans le cas d'une pile.

Modélisation thermodynamique : sens d'évolution spontanée du système

Les hypothèses mobilisées sont :

- Système chimique fermé (possibilité d'utiliser les principes de la thermodynamique sous forme habituelle),
- Équilibre thermomécanique avec l'extérieur : $T = T_{ext} = cte$ et $P = P_{ext} = cte$
- Système soumis au travail des forces pressantes et échangeant avec le milieu extérieur un travail électrique dont le signe dépend du comportement générateur ($\delta W_{el} < 0$) ou récepteur ($\delta W_{el} > 0$) joué par le système chimique. Ici, le système chimique joue le rôle de générateur : il cède un travail électrique au milieu extérieur.



Montrer qu'en condition isotherme et isobare, la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG(T, P, \xi) = \Delta_r G(T, P, \xi) \cdot d\xi$$



Montrer, en appliquant les deux principes de la thermodynamique qu'en présence d'un travail électrique δW_{el} reçu algébriquement par le système chimique, l'évolution du système est régie par l'inégalité :

$$dG < \delta W_{el}$$

³ Les demi-équations modélisent ici correctement les processus de transferts électroniques réalisés à la surface des électrodes. Elles constituent même des modèles macroscopiques de la transformation ayant lieu à la surface de l'électrode et peuvent à ce titre être qualifiées de réactions électrochimiques. Dans l'exemple de l'oxydation de l'alcool benzylique présenté dans la première partie, elles ne traduisaient pas de réalité formelle puisqu'il n'y avait pas de circulation formelle des électrons. Ces demi-équations permettaient d'établir un bilan de matière sur la base des variations des nombres d'oxydation des éléments chimiques impliqués dans la réaction.



Travail maximal récupérable

Le travail électrique maximal W_{max} qu'un utilisateur peut espérer récupérer lors du fonctionnement d'un générateur électrochimique est tel que⁴ :

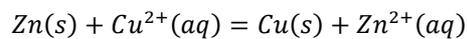
$$\delta W_{recup} = -\delta W_{el} \leq -dG \Rightarrow \boxed{W_{recup} \leq -\Delta G = W_{max}}$$



En utilisant un chemin réversible, montrer que : $\Delta_r G = -2Fu$

Pour généraliser ce résultat, il convient de donner un caractère non local à la différence de potentiel utilisée depuis le début de cette démonstration.

À cet effet, revenons à l'équation de réaction proposée initialement et à la définition de la tension correspondante :



$$u = E_d - E_g$$

$$u = E_{\text{électrode de cuivre}} - E_{\text{électrode de zinc}}$$

En faisant désormais référence non pas à la position au sein de la pile, mais au rôle joué en tant que réactif par l'un des partenaires du couple considéré :

$$u = E_{\text{Réactif Oxydant}} - E_{\text{Réactif Réducteur}}$$

⁴ On notera qu'entre δW_{el} et δW_{recup} le système considéré n'est pas le même : δW_{el} concerne le travail électrique reçu algébriquement pas le système chimique alors que δW_{recup} concerne le travail que peut espérer recevoir l'utilisateur de la part du système chimique. D'où l'introduction d'un signe « - » entre ces deux grandeurs : $\delta W_{recup} = -\delta W_{el}$.

2.3. ENTHALPIE LIBRE ASSOCIEE A UNE REACTION D'OXYDOREDUCTION



Enthalpie libre de réaction associée à une réaction d'oxydoréduction

L'enthalpie libre de réaction associée à une réaction d'oxydoréduction dépend de la différence entre les potentiels d'oxydoréduction (v_e représente le nombre stœchiométrique des électrons dans la combinaison linéaire des demi-équations électroniques) :

$$\Delta_r G = -|v_e| \cdot F \cdot (E_{\text{Réactif Oxydant}} - E_{\text{Réactif Réducteur}})$$

Conséquences

L'utilisation du critère d'évolution d'un système chimique en condition isotherme isobare ($\Delta_r G \cdot d\xi \leq 0$) dans le cadre d'un système redox, lie l'évolution ou l'équilibre du système à la comparaison des potentiels d'oxydoréduction :

- $\Delta_r G = 0 \Leftrightarrow \Delta E = 0$: l'équilibre correspond à égalité des potentiels d'oxydoréduction.
- $\Delta_r G \neq 0 \Leftrightarrow \Delta E \neq 0$: une différence de potentiel d'oxydoréduction permet d'affirmer que le système est hors-équilibre et doit évoluer pour se rapprocher de l'équilibre. Le système évolue dans le sens qui tend à réduire la différence entre les potentiels d'oxydoréduction.
 - Si $E_{\text{Réactif Oxydant}} > E_{\text{Réactif Réducteur}}$: évolution dans le sens direct ($\Delta_r G < 0$)
 - Si $E_{\text{Réactif Oxydant}} < E_{\text{Réactif Réducteur}}$: évolution dans le sens inverse ($\Delta_r G > 0$)

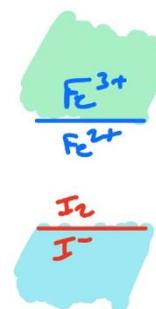
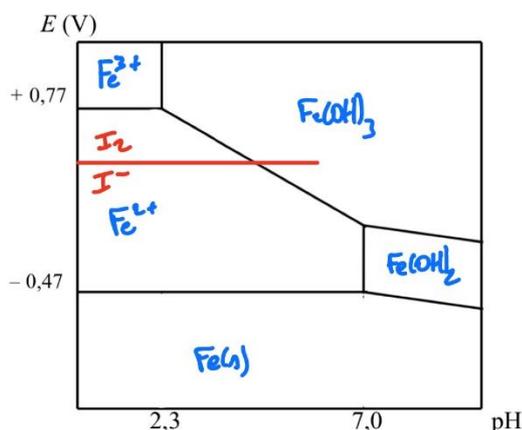
Dans tous les cas, le sens d'évolution spontané met en jeu l'oxydant le plus fort (oxydant du couple associé au plus haut potentiel) et le réducteur le plus fort (réducteur du couple associé au plus bas potentiel).

Application : prévision de l'évolution d'un système à l'aide d'un diagramme potentiel-pH

Le critère habituellement utilisé pour exploiter un diagramme potentiel-pH consiste à regarder si deux espèces mises en présence ont des domaines de stabilité disjoints ou compatibles. Ce critère est la conséquence directe du critère qui vient d'être formulé à partir de l'enthalpie libre de réaction.



À partir de l'analyse des diagrammes potentiel-pH partiels superposés des éléments fer et iode, prévoir l'évolution du système dans le cas d'une mise en présence de l'ion Fe^{3+} et de l'ion iodure I^- en milieu acide.



2.3. GRANDEURS STANDARD DE REACTION

Constante d'équilibre

Lorsque tous les constituants du système sont à l'état standard, la tension à vide mesurée est appelée tension à vide standard (ou f.e.m standard). La restriction de la relation précédente à cette situation conduit à introduire l'enthalpie libre standard de réaction, et par là même, à définir la constante d'équilibre associée à la réaction :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= -|v_e| \cdot F \cdot (E_{Ox}^\circ - E_{Red}^\circ) \\ K^\circ(T) &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) \\ \ln(K^\circ(T)) &= \frac{|v_e|F}{RT} \cdot (E_{Ox}^\circ - E_{Red}^\circ) \\ \log(K^\circ(T)) &= \frac{|v_e|F}{RT \ln(10)} \cdot (E_{Ox}^\circ - E_{Red}^\circ)\end{aligned}$$

Cette relation permet de calculer rapidement la valeur d'une constante d'équilibre associée à une équation de réaction. L'expression peut être simplifiée en introduisant la notation $\alpha(T) = \frac{RT \ln(10)}{F}$ dont la valeur à 25 °C est $\alpha(298K) = 0,06V$.



Constante d'équilibre associée à une réaction d'oxydoréduction

$$\Delta_r G^\circ = -|v_e| \cdot F \cdot (E_{\text{RéactifOxydant}}^\circ - E_{\text{RéactifRéducteur}}^\circ)$$

$$K^\circ(T) = 10^{\frac{|v_e|}{\alpha(T)}(E_{Ox}^\circ - E_{Red}^\circ)} \quad \text{avec} \quad \alpha(T) = \frac{RT \ln(10)}{F}$$

Ordre de grandeur

$$\alpha(298K) = 0,06V \Rightarrow K^\circ(298K) = 10^{\frac{|v_e|}{0,06}(E_{Ox}^\circ - E_{Red}^\circ)}$$

Par conséquent, pour une équation de réaction ajustée avec un seul électron échangé ($|v_e| = 1$), un écart de 0,2 V entre les potentiels standard suffit pour assurer une valeur de constante d'équilibre supérieure à 10^3 . Il est par conséquent très fréquent d'avoir des réactions d'oxydoréduction ou très favorables ($K^\circ > 10^3$) ou très défavorables ($K^\circ < 10^{-3}$).

Faux-amis !

Au même titre que l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ et l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ sont porteuses d'informations différentes, comparer des potentiels d'oxydoréduction E et des potentiels standard d'oxydoréduction E° conduit à des conclusions différentes :



$$\Delta_r G = -|v_e| \cdot F \cdot (E_{Ox} - E_{Red})$$

Comparer deux potentiels d'oxydoréduction E permet de connaître le sens d'évolution prévu par la thermodynamique.

$$\Delta_r G^\circ = -|v_e| \cdot F \cdot (E_{Ox}^\circ - E_{Red}^\circ)$$

Comparer deux potentiels standard d'oxydoréduction E° permet d'identifier le caractère favorable ($K^\circ > 1$) ou défavorable ($K^\circ < 1$).

Accès à l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et à l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ par l'étude d'une pile

Une pile réalisée dans les conditions standard (activités unitaires et pression égale à la pression standard) a une tension à vide proportionnelle à l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$. La valeur de $\Delta_r G^\circ$, associée à la réaction de fonctionnement de la pile, ne dépend que de la température T .

$$\Delta_r G^\circ(T) = -|v_e| \cdot F \cdot (E_{\text{RéactifOxydant}}^\circ(T) - E_{\text{RéactifRéducteur}}^\circ(T)) = -|v_e| \cdot F \cdot e^\circ(T)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = -|v_e| \cdot F \cdot e^\circ(T)$$

$$\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = -|v_e| \cdot F \cdot e^\circ(T)$$

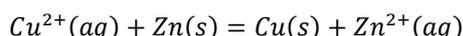
$$e^\circ(T) = \frac{1}{|v_e|F} \cdot (-\Delta_r H^\circ + T \cdot \Delta_r S^\circ)$$

Si l'approximation d'Ellingham est valable, le tracé de la f.e.m standard en fonction de la température $e^\circ = f(T)$ est censé être assimilable à une droite. Son ordonnée à l'origine permet d'accéder à l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et son coefficient directeur à l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$.

2.4. ENTHALPIE LIBRE DE REACTION CONVENTIONNELLEMENT ASSOCIEE A UNE DEMI-EQUATION ELECTRONIQUE

Formalisation de la relation de Nernst⁵

Reprenons l'étude de la pile Daniell dont le fonctionnement est modélisé par la réaction d'équation ci-dessous. Cette équation permet d'exprimer l'enthalpie libre de réaction en utilisant les potentiels chimiques.



$$\Delta_r G = \mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Cu}^{2+}} + \mu_{\text{Zn}^{2+}} - \mu_{\text{Zn}}$$

En introduisant les expressions du potentiel chimique, la relation peut être décomposée en deux sous-parties, l'une regroupant tous les termes relatifs à l'élément cuivre, l'autre ceux relatifs à l'élément zinc.

$$\Delta_r G = \left(\mu_{\text{Zn}^{2+}}^\circ - \mu_{\text{Zn}}^\circ + RT \cdot \ln \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^\circ} \right) \right) - \left(\mu_{\text{Cu}^{2+}}^\circ - \mu_{\text{Cu}}^\circ + RT \cdot \ln \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ} \right) \right)$$

Il a été établi précédemment que l'enthalpie libre de réaction s'écrit également en fonction des potentiels d'oxydoréduction :

$$\Delta_r G = 2F \cdot (E_{\text{Zn}} - E_{\text{Cu}})$$

Par identification, on fait apparaître les expressions des potentiels d'électrodes tels que fournis par la relation de Nernst.

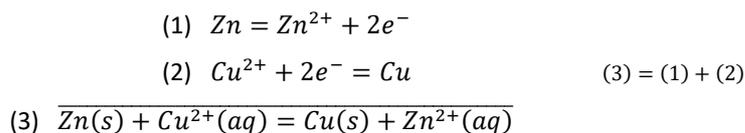
$$E_{\text{Zn}} = \frac{\mu_{\text{Zn}^{2+}}^\circ - \mu_{\text{Zn}}^\circ}{2F} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^\circ} \right) \Rightarrow E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^\circ} \right)$$

$$E_{\text{Cu}} = \frac{\mu_{\text{Cu}^{2+}}^\circ - \mu_{\text{Cu}}^\circ}{2F} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ} \right) \Rightarrow E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ} \right)$$

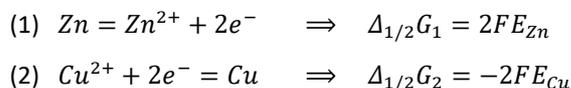
⁵ Ceci ne constitue pas la démonstration « classique » de la relation de Nernst.

Enthalpie libre de « réaction » conventionnellement associée à une demi-équation électronique

Reprenons l'établissement de l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile :



Chaque demi-équation peut être conventionnellement⁶ associée à une enthalpie libre de « réaction » telle que :



Il devient alors aisé d'exprimer l'enthalpie libre de réaction associée à la réaction de fonctionnement de la pile par combinaison linéaire des enthalpies libres de réaction conventionnellement associées aux demi-équations électroniques.

$$\begin{aligned} (3) &= (1) + (2) \Rightarrow \Delta_r G_3 = \Delta_{1/2}G_1 + \Delta_{1/2}G_2 \\ \Delta_r G_3 &= 2F \cdot (E_{Zn} - E_{Cu}) \end{aligned}$$



Enthalpie libre de réaction associée conventionnellement à une demi-équation électronique

On associe conventionnellement, à une demi-équation électronique, une enthalpie libre de réaction notée $\Delta_{1/2}G$ dont la valeur est proportionnelle au potentiel d'oxydoréduction :

$$\Delta_{1/2}G = v_e F \cdot E$$

Où v_e représente le nombre stœchiométrique algébrique des électrons dans la demi-équation.

L'enthalpie libre standard de réaction associée conventionnellement à une demi-équation s'écrit :

$$\Delta_{1/2}G^\circ = v_e F \cdot E^\circ$$

⁶ Le qualificatif conventionnel fait référence au fait que l'on associe une enthalpie libre de réaction à une demi-équation électronique qui ne constitue pas, à proprement parler, une équation de réaction.

3. Accès à la valeur du potentiel d'oxydoréduction

3.1. PAR LE CALCUL : RELATION DE NERNST



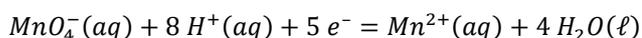
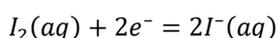
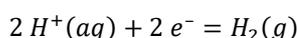
Relation de Nernst

La relation de Nernst permet de calculer le potentiel d'électrode en présence de l'oxydant et du réducteur d'un couple **lorsqu'elle n'est pas parcourue par un courant**⁷. L'écriture de la relation de Nernst nécessite l'écriture préalable de la demi-équation électronique associée au couple oxydant/réducteur considéré.

$$\lambda Ox + n e^- = \beta Red \quad \Rightarrow \quad E = E_{Ox/Red}^o + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{Ox}^\lambda}{a_{Red}^\beta} \right) = E_{Ox/Red}^o + \frac{\alpha(T)}{n} \cdot \log \left(\frac{a_{Ox}^\lambda}{a_{Red}^\beta} \right)$$



Écrire la relation de Nernst dans les cas suivants. Le cas échéant, expliciter la dépendance vis-à-vis du pH.

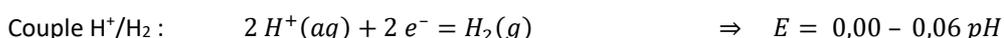
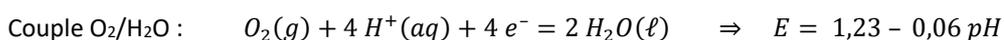


Potentiel standard apparent

Le potentiel standard apparent correspond à l'expression du potentiel d'oxydo-réduction lorsque tous les constituants, en dehors du proton solvaté $H^+(aq)$, sont à l'état standard.

$$\lambda Ox + n e^- + y H^+ = \beta Red \quad \Rightarrow \quad E'_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^o - \frac{y}{n} \alpha(T) pH$$

Par exemple pour les couples oxydant/réducteur de l'eau, à 25 °C ($\alpha(298K) = 0,06 V$) :



⁷ C'est le cas pour une pile lorsque l'on branche un voltmètre entre ses bornes : l'importante résistance interne de l'appareil conduit à une situation de courant quasi-nul.

3.2. PAR LA MESURE : POTENTIOMETRIE

Principe

La potentiométrie consiste en la mesure d'une différence de potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence dont le potentiel est constant. Si l'électrode standard à hydrogène est l'électrode de référence sur le plan théorique, des électrodes plus pratiques et stables ont été développées.

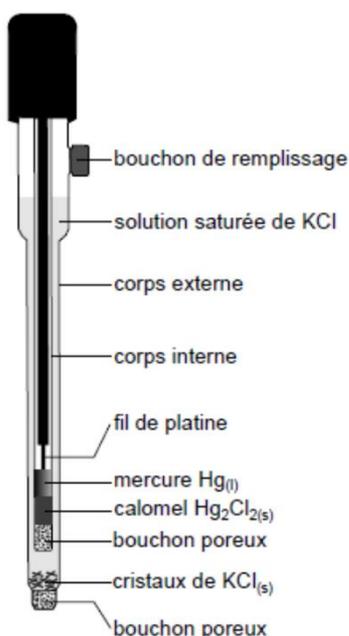
La chaîne de mesure en potentiométrie est la même que celle d'une pile :

- l'électrode de référence constitue l'une des demi-piles,
- l'électrode indicatrice plongée dans l'électrolyte à analyser constitue la seconde demi-pile.

Électrodes de référence

Les électrodes de référence présentées ci-dessous sont dites de 2^{ème} espèce. Comme toute demi-pile, elles font intervenir les deux partenaires d'un couple oxydant/réducteur, une électrode et un électrolyte. Leur potentiel est constant à une température donnée.

Électrode au calomel saturée en KCl



Couple oxydant/réducteur $Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)$

Demi-équation $Hg_2Cl_2(s) + 2 e^- = 2 Hg(l) + 2 Cl^-(aq)$

Relation de Nernst

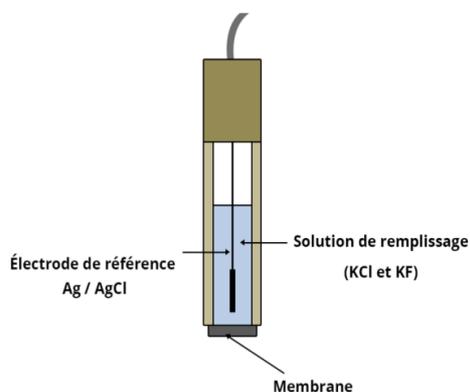
$$E = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^0 + \frac{\alpha(T)}{2} \cdot \log \left(\frac{a_{Hg_2Cl_2}}{a_{Hg}^2 \cdot a_{Cl^-}^2} \right)$$

$$E = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^0 + \alpha(T) \cdot \log \left(\frac{C^0}{[Cl^-]} \right)$$

Le remplissage de l'électrode avec une solution saturée en chlorure de potassium permet de maintenir une concentration constante en ion chlorure, et un potentiel constant à température donnée ($E_{ECS}(25^\circ C) = 0,24 V$).

Précaution d'emploi : Cette électrode doit être protégée par une allonge contenant une solution saturée de nitrate de potassium quand elle est immergée dans une solution contenant l'ion argent car il pourrait entraîner la formation d'un précipité $AgCl(s)$ dans le bouchon poreux.

Électrode au chlorure d'argent saturée en KCl



Couple oxydant/réducteur $AgCl(s)/Ag(s)$

Demi-équation $AgCl(s) + e^- = Ag(s) + Cl^-(aq)$

Relation de Nernst

$$E = E_{AgCl/Ag}^0 + \frac{\alpha(T)}{1} \cdot \log \left(\frac{a_{AgCl}}{a_{Ag} \cdot a_{Cl^-}} \right)$$

$$E = E_{AgCl/Ag}^0 + \alpha(T) \cdot \log \left(\frac{C^0}{[Cl^-]} \right)$$

À nouveau, c'est le rôle de l'électrolyte de remplissage que d'assurer la constance du potentiel.

Remarque : Pour éviter les problèmes liés à la formation de chlorure d'argent dans le bouchon poreux de l'ECS (ou pour éviter d'avoir à la protéger), une électrode alternative a été développée en remplaçant l'ion chlorure par l'ion sulfate. Le sel mercurieux est cette fois le sulfate mercurieux Hg_2SO_4 . Le potentiel est ici maintenu constant par fixation de la concentration interne de l'ion sulfate au moyen d'une solution saturée.

Couple oxydant-réducteur $Hg_2SO_4(s)/Hg(\ell)$

Demi-équation $Hg_2SO_4(s) + 2 e^- = 2 Hg(\ell) + SO_4^{2-}(aq)$

Relation de Nernst $E = E_{Hg_2SO_4/Hg}^o + \frac{\alpha(T)}{2} \cdot \log \left(\frac{a_{Hg_2SO_4}}{a_{Hg}^2 \cdot a_{SO_4^{2-}}} \right) = E_{Hg_2SO_4/Hg}^o + \frac{\alpha(T)}{2} \cdot \log \left(\frac{c^o}{[SO_4^{2-}]} \right)$

Électrode indicatrice

Il s'agit de l'électrode dont on souhaite mesurer le potentiel par rapport à l'électrode de référence. Son choix dépend de l'espèce chimique dont on veut assurer le suivi.

Électrodes de 1^{ère} espèce

Ce cas concerne les cations comme Ag^+ , Zn^{2+} ou encore Cu^{2+} appartenant à des couples ($Ag^+(aq)/Ag(s)$, $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$ et $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$) dont le réducteur est un métal natif. L'immersion de l'électrode métallique dans une solution contenant le cation correspondant suffit pour obtenir une demi-pile et permettre la mesure d'une différence de potentiel par rapport à l'électrode de référence.

Par exemple, lorsque l'électrode d'argent est immergée dans une solution contenant l'ion argent, son potentiel peut être exprimé grâce à la relation de Nernst lorsqu'aucun courant ne traverse l'électrode.

Couple oxydant-réducteur $Ag^+(aq)/Ag(s)$

Demi-équation $Ag^+(aq) + e^- = Ag(s)$

Relation de Nernst $E = E_{Ag^+/Ag}^o + \alpha(T) \cdot \log \left(\frac{[Ag^+]}{c^o} \right) \xrightarrow{298 K} E = 0,8 + 0,06 \log \left(\frac{[Ag^+]}{c^o} \right)$

Cette électrode est intéressante lorsque l'on souhaite mesurer la concentration de l'ion argent ou suivre son évolution dans le cas d'un titrage par exemple.



Proposer des situations où l'utilisation d'une électrode de première espèce est envisageable.

Électrode de 3^{ème} espèce

Ce cas concerne les couples dans lesquels ni l'oxydant, ni le réducteur n'est en mesure de jouer le rôle d'électrode métallique. C'est le cas de couples oxydant/réducteur comme Fe^{3+}/Fe^{2+} , MnO_4^-/Mn^{2+} ou encore I_2/I^- . Dans ce cas, un métal chimiquement inerte (généralement le platine) est introduit dans la solution pour jouer le rôle d'électrode.

Par exemple, lors du suivi d'une transformation au cours de laquelle l'ion Fe^{2+} est transformé en ion Fe^{3+} , une électrode de platine non parcourue par un courant voit son potentiel d'oxydoréduction varier selon la relation de Nernst :



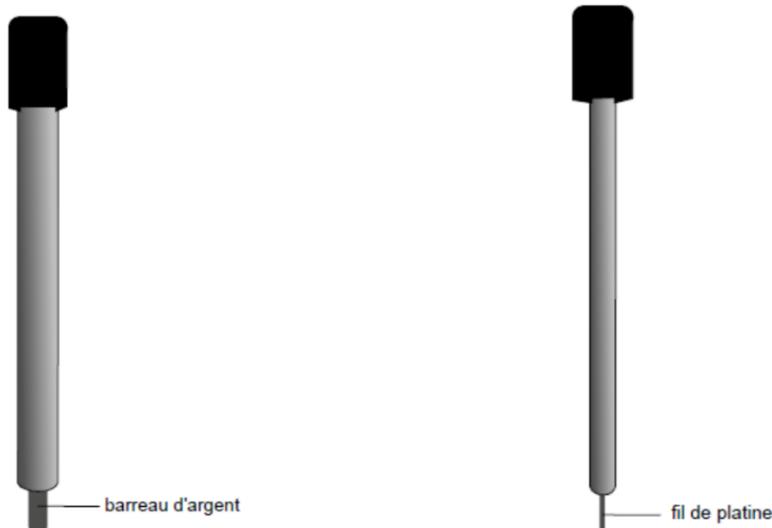
Relation de Nernst $E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \alpha(T) \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) \xrightarrow{298 K} E = 0,77 + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$

Les variations de potentiel de l'électrode de platine permettent de suivre la conversion de l'ion fer(II) en ion fer(III).



Proposer des situations où l'utilisation d'une électrode de troisième espèce est utile.

Remarque : L'électrode de platine et l'électrode d'argent sont faciles à distinguer : le platine étant un métal beaucoup plus cher que l'argent, les quantités utilisées sont dramatiquement plus faibles pour l'électrode de platine.



Électrode de verre

Cette électrode a été mise au point pour prendre un potentiel qui évolue de manière affine avec le pH. La tension mesurée entre l'électrode de verre et l'électrode de référence est alors de la forme : $u = a \cdot pH + b$

Les pH-mètres sont des millivoltmètres de très grande impédance qui ont la capacité de convertir la tension mesurée en pH à condition de leur avoir fourni deux couples de valeurs (u, pH) : c'est le rôle de l'étalonnage au moyen des solutions étalons.

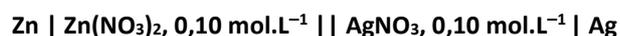
L'électrode de verre présente une extrémité sphérique de très faible épaisseur (quelques dizaines de μm). Elle est remplie avec une solution de composition bien déterminée. Son potentiel dépend de la différence de concentration des protons dans la solution interne et dans la solution analysée externe. On note que sa réponse n'est plus affine lorsque le pH devient trop basique car une forte concentration en ion sodium dans la solution à analyser (souvent associée à des pH élevés) perturbe la mesure en agissant en compétiteur des protons.

4. Applications

4.1. METHODE 1 : ÉTUDE D'UNE PILE



Soit la pile constituée de 2 compartiments de 1,0 L :



- Schématiser la pile en faisant apparaître la polarité et le mouvement des électrons et des ions.
- Préciser les demi-équations électroniques aux électrodes et l'équation de réaction modélisant le fonctionnement de la pile lorsqu'elle débite.
- Déterminer la tension à vide de la pile avant qu'elle ne débite. Puis calculer sa valeur après qu'elle ait débité et que la moitié de ses réserves ait été consommée (les métaux seront supposés en excès).
- Préciser quand la pile s'arrête de débiter et calculer la charge totale débitée. L'exprimer en mAh.

4.2. METHODE 2 : CALCUL D'UNE CONSTANTE D'EQUILIBRE



Écrire l'équation de la réaction modélisant l'oxydation de l'or métallique (Au) par l'ion hydrogène H^+ .
Calculer la valeur de sa constante thermodynamique à 25°C. Conclure.
La conclusion est-elle modifiée si l'on considère que la source des ions H^+ est l'acide nitrique.

Données : $E_1^\circ(Au^{3+}_{(aq)}/Au_{(s)}) = 1,52 \text{ V}$; $E_2^\circ(H^+_{(aq)}/H_{2(g)}) = 0,0 \text{ V}$; $E_3^\circ(NO_3^-_{(aq)}/NO_{(g)}) = 0,96 \text{ V}$
 $\ln(10) \frac{RT}{F} = 0,06 \text{ V}$

4.3. METHODE : INFLUENCE DE LA COMPLEXATION OU DE LA PRECIPITATION SUR LES PROPRIETES REDOX



Calculer le potentiel standard du couple $\text{AuCl}_4^- (\text{aq})/\text{Au}(\text{s})$ et conclure quant à la capacité de l'acide chlorhydrique à oxyder l'or métallique.

La conclusion est-elle modifiée si l'on considère l'action sur l'or de l'eau régale qui est un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique ?

Données : $E_1^\circ(\text{Au}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Au}(\text{s})) = 1,52 \text{ V}$; $\log \beta_4 (\text{AuCl}_4^-) = 26$

4.4. METHODE : CALCUL D'UN POTENTIEL STANDARD INCONNU



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 $E_2^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$

4.5. METHODE : PILE DE CONCENTRATION



On constitue la pile suivante à 25°C :

- Le compartiment A comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$) de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans un bécher de 50 mL.
- Le compartiment B comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans laquelle on verse quelques gouttes de solution de nitrate d'argent de telle sorte qu'un précipité se forme. On pourra négliger les variations de volume.

La f.e.m. de la pile est mesurée à l'aide d'un voltmètre : $U = 0,48 \text{ V}$.

Évaluer le produit de solubilité $pK_s(\text{AgCl})$ à partir de cette mesure.

