

Thermodynamique de l'oxydoréduction

Table des matières

I. Cellules électrochimiques	1
1) Rappels : oxydant - réducteur	1
2) Électrodes rédox. Cellules électrochimiques	2
a) Électrode rédox	2
b) Cellule électrochimique	3
3) Force électromotrice d'une C.E.	4
II. Potentiel de Nernst d'un couple rédox	5
1) Définition	5
2) Expression de la f.é.m. d'une C.E	5
3) Expression de $E(\text{Ox}/\text{Réd})$	5
4) Potentiel standard du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(g)}$	6
III. Thermodynamique de l'oxydoréduction	7
1) Thermodynamique d'une pile électrochimique	7
a) Principe de fonctionnement	7
b) Caractérisation de l'équilibre thermodynamique	8
2) Expression du potentiel standard d'un couple rédox . .	9
3) Enthalpie libre électrochimique standard. Applications	10
a) Définition	10
b) Intérêt : théorème des combinaisons linéaires .	10
c) Autres applications des enthalpie libres électro-	
chimiques standard	11
4) Enthalpie libre d'une réaction d'oxydoréduction	11
5) Application : détermination du sens naturel d'une ré-	
action d'oxydoréduction	12
a) Critère pour repérer le sens naturel	12

b) Équilibre chimique de la réaction dans le sens naturel	13
c) Critère pour décider que la réaction dans le sens naturel est totale ou non	13
6) Mesure de l'enthalpie et entropie standard d'une réaction d'oxydoréduction	14

I. Cellules électrochimiques

On étudie dans cette partie des dispositifs pouvant échanger des charges électriques avec un circuit extérieur : les **cellules électrochimiques** C.E. ; les processus chimiques en œuvre sont des *réactions d'oxydoréduction*.

1) Rappels : oxydant - réducteur

2) Électrodes rédox. Cellules électrochimiques

a) Électrode rédox

Définition *Électrode rédox*

On appelle *électrode rédox* un système constitué par :

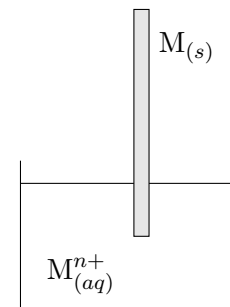
- Un couple Ox/Réd ;
- Un *conducteur électronique*, c'est à dire un conducteur dont les PCM sont des **électrons de conduction** : métal, graphite ;

en contact avec :

- un *conducteur ionique*, c'est à dire un conducteur dont les PCM sont des **ions** : solution aqueuse contenant des ions dissous la plupart du temps.

Quelques exemples :

1. Les **électrodes métal-ion** (1^{ère} espèce, métallique) : le conducteur électronique est un métal $M_{(s)}$ qui plonge dans une solution aqueuse contenant un des ses ions $M_{(aq)}^{n+}$. Le couple rédox est : $M_{(aq)}^{n+}/M_{(s)}$.

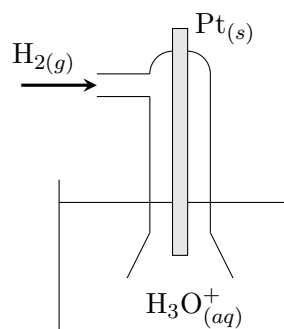


Remarque :

La solution aqueuse est nécessairement *électriquement neutre* : elle contient des anions qui compensent la charge électrique positive des cations. Par exemple pour une électrode $\text{Ag}_{(aq)}^+/\text{Ag}_{(s)}$, le conducteur ionique est souvent une solution aqueuse de nitrate d'argent ($\text{Ag}_{(aq)}^+ ; \text{NO}_{3(aq)}^-$).

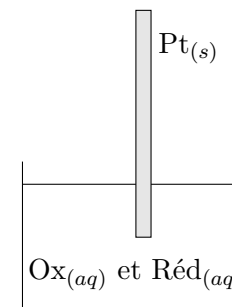
2. Les **électrodes à gaz** (1^{ère} espèce, gazeuse) : le métal est chimiquement inerte (en général le platine $\text{Pt}_{(s)}$). On fait barboter le gaz dans la solution contenant des ions du gaz.

- Électrode au chlore : couple $\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}_{(aq)}^-$
- **Électrode à hydrogène** : couple rédox $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$ ou plutôt $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+/\text{H}_{2(g)}$.



La solution est une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ ; \text{Cl}_{(aq)}^-$) ou d'acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ ; \text{NO}_{3(aq)}^-$)

3. Les **électrodes rédox** (3^{ème} espèce) : un métal chimiquement inerte (le plus souvent du platine $\text{Pt}_{(s)}$) plonge dans une solution aqueuse contenant les deux espèces dissoutes $\text{Ox}_{(aq)}$ et $\text{Réd}_{(aq)}$ du couple rédox.



C'est par exemple le cas d'une électrode basée sur le couple $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$.

b) Cellule électrochimique**Définition** *Cellule électrochimique*

Une *cellule électrochimique* est une association de deux électrodes rédox reliées par un corps conducteur de l'électricité appelé **jonction**. Une jonction peut être :

- une paroi poreuse : solide constitué de micro-trous permettant le passage des ions "au compte-goutte" entre les deux solutions aqueuses ;
- une jonction électrolytique (pont salin) : tube rempli d'une solution de chlorure de potassium ($\text{K}_{(aq)}^+ ; \text{Cl}_{(aq)}^-$) gélifiée avec de l'agar-agar.

Remarques :

- Le rôle d'une jonction est de permettre le transfert d'ions et donc le passage du courant électrique entre les deux électrodes. On verra plus loin un autre rôle fondamental de la jonction.
- Chaque électrode rédox forme un *compartiment* de la cellule.

Exemple de la cellule Daniell

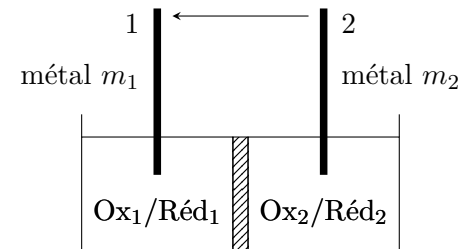
Écriture symbolique d'une cellule électrochimique

L'écriture symbolique de la pile se fait en partant de l'électrode située à gauche et en écrivant successivement tous les conducteurs rencontrés :

- une barre verticale représente une séparation entre deux phases ;
- une double barre verticale représente une jonction conductrice entre les deux électrodes.

3) Force électromotrice d'une C.E.

Considérons la C.E. ci-dessous :



- Électrode 1 basée sur le couple $\text{Ox}_1/\text{Réd}_1$;
- électrode 2 basée sur le couple $\text{Ox}_2/\text{Réd}_2$.

Définition. Force électromotrice d'une C.E.

La *force électromotrice d'une cellule* (f.é.m.), notée e_{12} , est la tension u_{12} à courant nul, c'est à dire :

$$e_{12} = u_{12}(i = 0)$$

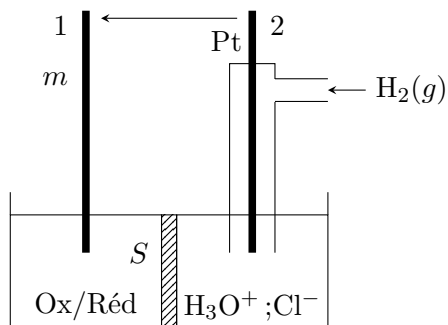
Cette force électromotrice dépend :

- de la nature des couples $\text{Ox}_1/\text{Réd}_1$ et $\text{Ox}_2/\text{Réd}_2$ qui constituent la cellule ;
- des quantités de matière en Ox_1 , Réd_1 , Ox_2 et Réd_2 présents dans la cellule.

On peut mesurer cette f.é.m. grâce à un voltmètre de très grande résistance interne ($R_V \approx 10 \text{ M}\Omega$) connecté aux deux métaux m_1 et m_2 .

II. Potentiel de Nernst d'un couple rédox

1) Définition



On considère une cellule électrochimique formée :

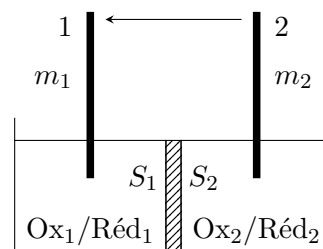
- **Compartiment 1 :**
Une électrode basée sur un couple Ox/Réd
- **Compartiment 2 :**
Une *électrode standard à hydrogène* (E.S.H.), c'est à dire dans les conditions particulières suivantes :
 $P(\text{H}_2) = P^\circ = 1 \text{ bar}$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Définition. Potentiel de Nernst

Le *potentiel de Nernst* d'un couple rédox Ox/Réd donné, noté $E(\text{Ox/Réd})$ est la force électromotrice de la C.E. précédente. On a donc :

$$E(\text{Ox/Réd}) \stackrel{\text{déf}}{=} e_{12} = (V_m - V_{\text{ESH}})_{i=0}$$

2) Expression de la f.é.m. d'une C.E



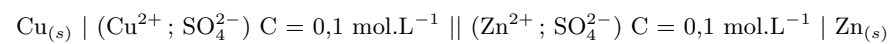
En conclusion :

La f.é.m. d'une C.E. est la différence des potentiels de Nernst de chaque électrode. Par définition :

- le pôle + de la C.E. est l'électrode dont le potentiel de Nernst est le plus grand ;
- le pôle - de la C.E. est l'électrode dont le potentiel de Nernst est le plus petit.

3) Expression de $E(\text{Ox/Réd})$

Exemple : pile Daniell



On donne à 25°C : $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

En déduire la f.é.m. de cette C.E. ainsi que les pôles + et -.

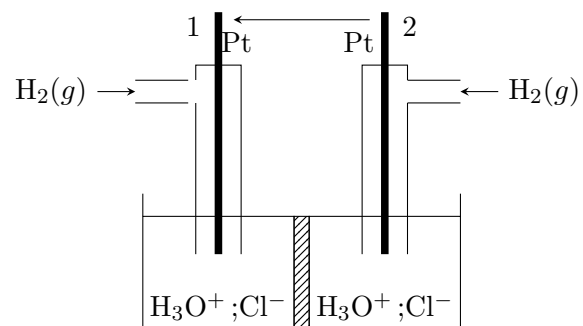
4) Potentiel standard du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(g)}$

Propriété fondamentale

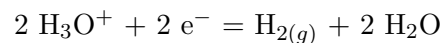
Le potentiel standard du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ est **nul à toute température** :

$$\forall T, E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2, T) = 0$$

Démo :



Prenons pour le moment dans le compartiment 1 une électrode à hydrogène **quelconque** (on a donc provisoirement $P(\text{H}_2) \neq 1$ bar et $[\text{H}_3\text{O}^+] \neq 1 \text{ mol.L}^{-1}$). Comme :



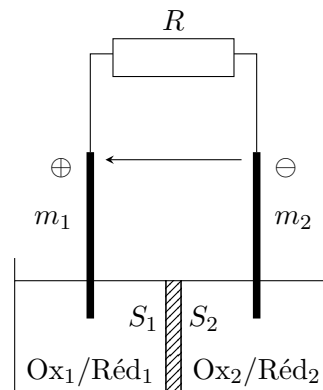
la f.é.m. de cette cellule est donc :

III. Thermodynamique de l'oxydoréduction

1) Thermodynamique d'une pile électrochimique

Considérons une cellule électrochimique connectée à un circuit électrique de telle *qu'elle fournisse du travail électrique à ce circuit*. La cellule fonctionne en générateur : c'est une **pile électrochimique**. C'est typiquement le cas lorsque la cellule est connectée à un simple résistor ohmique.

a) Principe de fonctionnement



Attention au signe :

Évolution monobare et monotherme :

Dans le cadre du programme, la pile évolue :

- en contact avec un pressostat ($P_{\text{ext}} = P_s = \text{Cste}$) et de sorte que $P_I = P_F = P_s$: la transformation est **monobare** et le travail des forces de pression est :

$$W_P(I \rightarrow F) = -P_s (V_F - V_I) = P_I V_I - P_F V_F$$

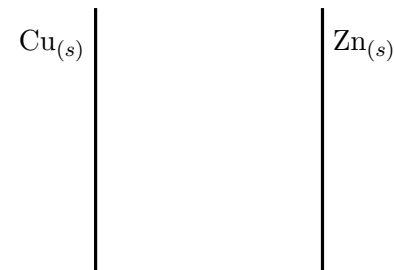
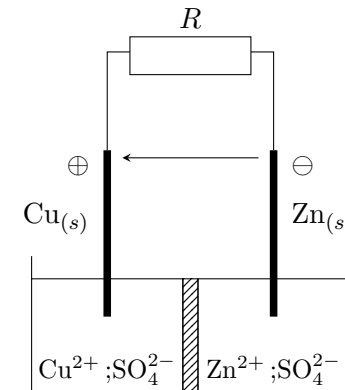
En pratique le pressostat est l'atmosphère.

- en contact avec un thermostat (source de chaleur) de température constante T_s avec lequel elle échange une chaleur $Q(I \rightarrow F)$. En pratique le thermostat est aussi l'atmosphère.

On a vu dans le cours de thermodynamique que dans ce type de transformation :

$$G_F - G_I = W_{\text{él, reçu}}(I \rightarrow F) - T_s S_C(I \rightarrow F) < 0$$

L'enthalpie libre de la pile diminue au cours de la transformation. Si l'état final est un état d'équilibre thermodynamique, alors il est caractérisé par une enthalpie libre minimale : $\Delta_r G(T_s, P_s, \xi_{\text{éq}}) = 0$

b) Caractérisation de l'équilibre thermodynamique**Exemple de la pile Daniell :**

Caractérisation de l'équilibre thermodynamique d'une pile

Lorsqu'une pile est en équilibre thermodynamique (donc en particulier en équilibre chimique avec $i = 0$) il y a *égalité des potentiels de Nernst des deux compartiments* :

$$E_{1,\text{éq}} = E_{2,\text{éq}}$$

Exercice :

1. Calculer la constante d'équilibre K° à 25°C associée à l'équation-bilan de fonctionnement de la pile Daniell. Conclure.
2. Dans les conditions initiales les concentrations en Cu^{2+} et Zn^{2+} sont égales à $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Quelle est la quantité d'électricité qui a traversé la résistance au cours du fonctionnement de la pile ?

2) Expression du potentiel standard d'un couple rédox

Considérons maintenant un couple Ox/Réd de demi-équation électronique simplifiée :



On va montrer la relation fondamentale :

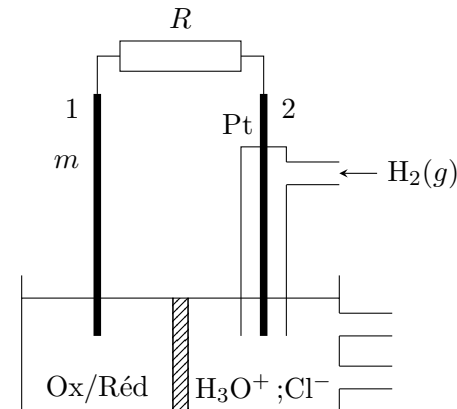
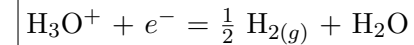
Expression de E°

$E^\circ(T)$ est relié aux potentiels chimiques standard par l'équation :

$$\beta \mu_{\text{Réd}}^\circ(T) - \alpha \mu_{\text{Ox}}^\circ(T) - \frac{n}{2} \mu_{\text{H}_{2(g)}}^\circ(T) - n \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ(T) + n \mu_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ(T) = -nF E^\circ(T)$$

où F est la constante de Faraday.

Afin de montrer cette relation considérons une pile où le compartiment 1 est basé sur un couple Ox/Réd tandis que le compartiment 2 est l'électrode standard à hydrogène (E.S.H.), basée sur le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(g)}$ pour lequel on écrira la demi-équation électronique avec échange d'un seul électron :



3) Enthalpie libre électrochimique standard. Applications

a) Définition

Définition. Enthalpie libre électrochimique standard

Soit un couple rédox Ox/Réd dont la demi-équation électronique s'écrit $\alpha \text{Ox} + n e^- = \beta \text{Réd}$ et dont le potentiel standard à la température T est $E^\circ(T)$. On appelle *enthalpie libre standard électrochimique* associée à ce couple (et à cette demi-équation électronique) la grandeur :

$$\Delta_r \widetilde{G}^\circ(T) = -nF E^\circ(T)$$

Exemples :

b) Intérêt : théorème des combinaisons linéaires

Considérons une réaction d'oxydoréduction entre deux couples rédox. Cette réaction peut se faire :

- soit dans une cellule électrochimique : dans ce cas le transfert d'électrons est réalisé via un circuit électrique branché aux bornes de la cellule ;
- soit en mélangeant directement les deux couples : dans ce cas le transfert électronique est direct entre l'oxydant d'un couple et le réducteur de l'autre couple.

On suppose que les deux demi-équations électroniques s'écrivent :

$$\begin{aligned} (1) \quad & \alpha_1 \text{Ox}_1 + n_1 e^- = \beta_1 \text{Réd}_1 \\ (2) \quad & \alpha_2 \text{Ox}_2 + n_2 e^- = \beta_2 \text{Réd}_2 \end{aligned}$$

L'équation-bilan globale de la réaction est obtenue *en éliminant les électrons*. On peut faire par exemple :

$$(1) \times p - (2) \times q$$

où p et q sont deux entiers strictement positifs ($\in \mathbb{N}^*$), à condition d'avoir $n_1 \times p - n_2 \times q = 0$. On obtient :

$$(3) \quad p \alpha_1 \text{Ox}_1 + q \beta_2 \text{Réd}_2 = p \beta_1 \text{Réd}_1 + q \alpha_2 \text{Ox}_2$$

Soit $\Delta_r G^\circ(T)$ l'enthalpie libre standard associée à cette équation-bilan à la température T . Alors on a :

$$\Delta_r G^\circ(T) = p \times \Delta_r \widetilde{G}_1^\circ(T) - q \times \Delta_r \widetilde{G}_2^\circ(T)$$

.

Exercice

On introduit une lame de cuivre dans un volume $V = 50$ mL de solution de nitrate d'argent (Ag^+ ; NO_3^-) de concentration initiale $C = 0,15$ mol.L $^{-1}$. La température est de 25°C. À cette température on donne les potentiels standard : $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)} : E_1^\circ = 0,34$ V et $\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)} : E_2^\circ = 0,80$ V.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit. Calculer sa constante d'équilibre K° à 25°C.
2. Quelle est la quantité d'électricité qui a été échangée entre $\text{Cu}_{(s)}$ et Ag^+ au cours de cette réaction ?

c) Autres applications des enthalpie libres électrochimiques standard

Les enthalpies libres électrochimiques standard $\Delta_r \widetilde{G}^\circ$ peuvent être utilisées dans toutes les situations où on a besoin de faire des combinaisons linéaires d'équations-bilans avec au moins une demi-équation électronique (les autres équations-bilans n'étant pas forcément des demi-équations électroniques). C'est un outil très efficace ! En voici deux exemples :

Exemple 1 : détermination de E°

Déterminer à 25°C le potentiel standard du couple NO_3^-/NO connaissant $E^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO}) = 0,98$ V et $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0,94$ V.

Exemple 2 : influence d'un précipité sur E°

On donne à 25°C :

- couple $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}_{(s)} : E^\circ = -2,37$ V
- produit de solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)} : K_s = 1,8 \cdot 10^{-11}$
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Déterminer le potentiel standard E° du couple $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Mg}_{(s)}$ à 25°C.

4) Enthalpie libre d'une réaction d'oxydoréduction

Reprenons l'équation-bilan (3) :



5) Application : détermination du sens naturel d'une réaction d'oxydoréduction

On appelle *sens naturel* (ou *spontané*) d'une réaction d'oxydoréduction le sens de la réaction qui a lieu :

- dans une pile électrochimique : réaction avec travail électrique négatif $W_{\text{él, reçu}} < 0$ fourni à une résistance par exemple. Les deux couples ne sont pas en contact et les électrons sont échangés en passant par un circuit électrique.
- lorsqu'on mélange directement deux couples rédox : réaction sans travail électrique ($W_{\text{él, reçu}} = 0$). Les électrons passent directement du réducteur d'un couple à l'oxydant de l'autre couple.

Le *sens naturel* correspond à une **diminution de l'enthalpie libre** G du milieu réactionnel et une atteinte d'un équilibre thermodynamique caractérisé par un minimum de G , c'est à dire $\Delta_r G(T_s, P_s, \xi_{\text{eq}}) = 0$.

Remarque :

Si on réalise une réaction d'oxydoréduction dans une cellule électrochimique et que celle-ci reçoit du travail électrique de la part du milieu extérieur $W_{\text{él, reçu}} > 0$ alors il se peut que l'enthalpie libre de la cellule augmente : c'est ce qui se produit dans les électrolyseurs. La réaction qui a lieu dans la cellule se fait alors en sens inverse du sens naturel.

a) Critère pour repérer le sens naturel

On peut visualiser cela sur un diagramme :



Règle du "gamma"

Le sens naturel de la réaction est celui où on peut tracer un gamma

Remarque :

Lorsqu'un des constituants physico-chimiques est absent, le sens naturel de la réaction est évident. Par exemple : dans un becher contenant une solution avec des ions Cu^{2+} et une lame de cuivre $\text{Cu}_{(s)}$, on introduit une lame de Zinc $\text{Zn}_{(s)}$. Écrire la réaction qui se produit.

Données : couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn

b) Équilibre chimique de la réaction dans le sens naturel

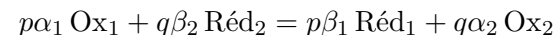
Loi de l'égalité des potentiels rédox

À l'équilibre chimique d'une réaction d'oxydoréduction dans le sens naturel, il y a égalité des potentiels de Nernst des deux couples rédox $\text{Ox}_1/\text{Réd}_1$ et $\text{Ox}_2/\text{Réd}_2$:

$$E_1(\xi_{\text{éq}}) = E_2(\xi_{\text{éq}})$$

c) Critère pour décider que la réaction dans le sens naturel est totale ou non

Les notations étant les mêmes que celles du 3), on cherche un critère rapide pour décider si une réaction d'oxydoréduction d'équation-bilan :



et dont le sens naturel est le sens direct $\xrightarrow{1}$ est totale ou non.

Critère à 25° C :

- Si $E_1^\circ - E_2^\circ \geq 0,25$ V alors la réaction est totale dans le sens $\xrightarrow{1}$;
- Si $E_1^\circ - E_2^\circ \leq 0,25$ V, on ne peut pas conclure et il faut calculer K° .

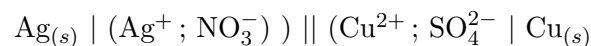
6) Mesure de l'enthalpie et entropie standard d'une réaction d'oxydoréduction

Connaissant l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T)$ associée à une réaction d'oxydoréduction entre les couples rédox $\text{Ox}_1/\text{Réd}_1$ et $\text{Ox}_2/\text{Réd}_2$, en fonction de la température, on peut toujours en déduire :

$$\Delta_r S^\circ(T) = -\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} \quad \text{et} \quad \Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(T) + T \Delta_r S^\circ(T)$$

En pratique on réalise une cellule électrochimique basée sur les deux couples $\text{Ox}_1/\text{Réd}_1$ et $\text{Ox}_2/\text{Réd}_2$ et on mesure sa force électromotrice e_{12} pour différentes températures.

Exemple : prenons la cellule décrite ci-dessous :



On donne à $T_0 = 25^\circ\text{C}$:

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} ; E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

$$\text{On a mesuré le coefficient } \frac{de_{12}^\circ}{dT}(T_0) = -1,67 \cdot 10^{-4} \text{ V.K}^{-1}$$

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction entre Ag^+ et $\text{Cu}_{(s)}$.
2. Calculer $\Delta_r G^\circ(T)$ au voisinage de T_0 , $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ associés à cette équation-bilan.