

Oxydo-réduction en solution aqueuse

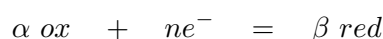
Table des matières

I	Potentiel d'électrode et piles électrochimiques	2
I.1	Nombres d'oxydation	2
I.2	Définitions et conventions	3
a	Cellule électrochimique	3
b	Représentation conventionnelle d'une pile	3
c	Exemple : la pile Daniell	3
I.3	Étude thermodynamique d'une cellule électrochimique	4
a	Bilan énergétique	4
I.4	Potentiel d'électrode et formule de Nernst	7
a	Potentiel d'électrode	7
b	Formule de Nernst	7
I.5	Origine des potentiels : électrode de référence	9
a	Électrode standard à hydrogène (E.S.H.)	9
b	Électrode de référence au calomel (ESC)	9
I.6	Calculs de potentiels standard	10
a	Calcul de E^0 à partir des potentiels standard d'autres couples	10
b	Modification de E^0 par précipitation	10
II	Prévision des réactions d'oxydoréduction	11
II.1	Sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction	11
II.2	Calcul de la constante d'équilibre	11
III	Diagramme potentiel-pH	12

Introduction

Ce chapitre a pour but de rappeler les bases de l'oxydoréduction en solution, afin de définir les grandeurs et notions nécessaires à la compréhension des piles, électrolyseurs et accumulateurs.

On rappelle qu'à toute demi-équation rédox écrite sous la forme



on peut associer une électrode permettant de mettre en évidence l'échange électronique. Une pile est alors constituée par l'association de deux électrodes.

I Potentiel d'électrode et piles électrochimiques

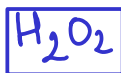
I.1 Nombres d'oxydation

Définition

On convient que l'état d'oxydation d'un atome dans un composé peut être caractérisé par un « nombre d'oxydation » ou « degré d'oxydation », noté en chiffre romains et précédé de son signe.

- Pour tout corps simple (molécules H_2 , Cl_2 , O_2 , $Zn(s)$, $Hg(l)$...), le nombre d'oxydation de l'élément est zéro. À l'état d'ion monoatomique ou dans un cristal ionique (Na^+ , O_2^- ...), le nombre d'oxydation de l'élément est égal à la charge de l'ion.
- Dans un composé covalent ou ionique, le nombre d'oxydation de chaque atome est la charge restant sur l'atome lorsque chaque paire d'électrons liants est attribuée à l'atome le plus électronégatif des deux atomes participant à la liaison. Si les deux atomes sont identiques, on attribue un des électrons du doublet liant à chaque atome.
- Comme les nombres d'oxydation consistent en une répartition formelle de la charge, la somme des nombres d'oxydation des atomes d'un ion polyatomique est égale à la charge de l'ion ; pour une molécule neutre, la somme est nulle.

Exemples :

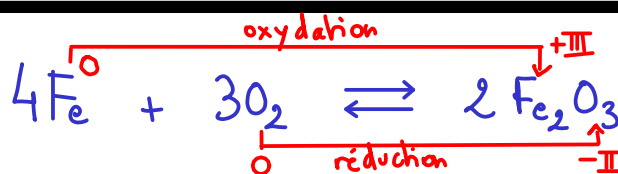


Propriété

Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation croît.

Lorsqu'un élément est réduit, son nombre d'oxydation diminue.

Exemple :



Remarque

Le nombre d'oxydation...

- le plus élevé que l'on peut rencontrer pour un atome correspond à la perte formelle de tous ses électrons de valence ($H : +I$; $S : +VI$, $Mn : +VII$...);
- le plus bas que l'on peut rencontrer pour un atome correspond à un gain formel d'électrons qui complète la couche de valence à la configuration électronique du gaz rare suivant ($H : -I$; $O : -II$; $F, Cl, Br, I : -I$...).

I.2 Définitions et conventions

a Cellule électrochimique

Définition

Une cellule électrochimique pouvant fonctionner comme générateur (*pile*) ou comme récepteur (*électrolyseur*) est constituée :

- de deux *demi-piles*, chacune constituée d'un couple redox et d'un électrolyte en contact avec une électrode :
 - ▷ L'électrode à laquelle se produit l'oxydation est l'anode.
 - ▷ L'électrode à laquelle se produit la réduction est la cathode.
- d'une *jonction électrolytique* la plupart du temps constituée par un pont salin.

→ Toujours vrai.
⚠ Anode → borne ⊖
seulement pour une pile

b Représentation conventionnelle d'une pile



| représente une jonction entre deux phases et || représente une jonction électrolytique. On représente conventionnellement la pile avec l'anode \ominus à gauche et la cathode \oplus à droite.

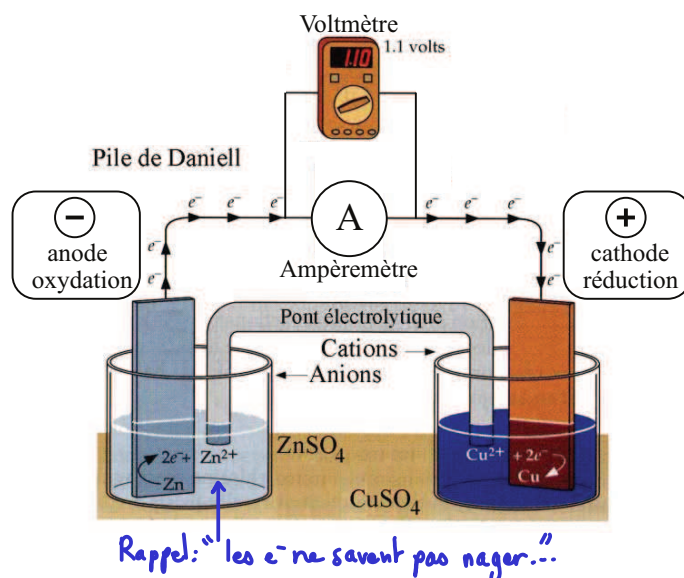
c Exemple : la pile Daniell

La pile Daniell est constituée de deux compartiments reliés par un pont salin.

Dans le premier compartiment, une plaque de zinc plonge dans une solution de sulfate de zinc (Zn^{2+} , SO_4^{2-}) à la concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans le second compartiment, une plaque de cuivre plonge dans une solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+} , SO_4^{2-}) à la concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les deux compartiments sont reliés par un pont salin au permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-).



On a donc la représentation conventionnelle suivante :



On relie la plaque de cuivre et la plaque de zinc par un fil. On note alors les observations suivantes :

- ★ un courant électrique apparaît dans le fil reliant les deux plaques ;
- ★ du cuivre métallique se dépose sur la plaque de cuivre ;
- ★ la plaque de zinc est attaquée et se dissout progressivement en solution (cf *anode sacrificielle* en zinc pour protéger la coque en fer des bateaux) ;
- ★ à l'aide d'un voltmètre, on vérifie qu'il existe une différence de potentiel entre les deux compartiments ;
- ★ lorsque la pile débite, la différence de potentiel entre les deux compartiments diminue.

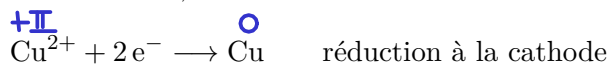
Interprétation

Dans le compartiment contenant le zinc, le zinc métallique est oxydé selon la demi-équation électronique



C'est le compartiment duquel les électrons partent dans le circuit électrique. C'est donc ici la borne \ominus car les électrons sont spontanément repoussés par la borne négative.

Dans le compartiment contenant le cuivre, les ions cuivre II sont réduits selon la demi-équation électronique



C'est le compartiment auquel les électrons du circuit électrique arrivent. C'est donc ici la borne \oplus car les électrons sont spontanément attirés par la borne positive.

Remarque

Attention : La borne \oplus ne s'identifie à la cathode et la borne \ominus à l'anode seulement dans le cas d'un fonctionnement en générateur (pile). En fonctionnement récepteur (électrolyseur), la borne \oplus est l'anode et la borne \ominus la cathode.

Dans le cas d'une pile, on appelle f.e.m. (force électromotrice, notée e ou U par la suite) la différence de potentiel entre la cathode \oplus et l'anode \ominus :

$$e = U = V_{\oplus} - V_{\ominus}$$

Transition : Comment déterminer le sens du courant, la position de la cathode sans indication au préalable, ainsi que la valeur de la différence de potentiel ?

I.3 Étude thermodynamique d'une cellule électrochimique

a Bilan énergétique

Intéressons-nous à une cellule électrochimique évoluant à température T et pression P constantes. La cellule électrochimique est connectée à un circuit électrique extérieur.

On s'intéresse au fonctionnement générateur de la cellule et on suppose que la réaction chimique associée au fonctionnement de la pile fait intervenir l'échange de n électrons dans son écriture (par exemple, $n = 2$ pour la réaction de la pile Daniell).

Considérons une évolution infinitésimale à T et P constantes, au cours de laquelle l'avancement de la réaction de fonctionnement de la pile évolue de $d\xi$.

On suppose de plus que la transformation est réversible¹, c'est-à-dire que l'avancement évolue lentement ($i \simeq 0$) tandis que la force électromotrice de la pile reste constante.

On applique les 2 principes de la Thermodynamique à la cellule électrochimique (système fermé):

1^{er} principe: $dU = \delta Q + \delta W_{\text{tot}} = \delta Q - \underbrace{P dV}_{\text{travail des forces de pression}} + \underbrace{\delta W_{\text{el}}}_{\text{travail électrique reçu}}$

2^{ème} principe: $dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta S_c}{0}$ car supposé réversible

On en déduit: $dG = d(U + PV - TS) = dU + P dV + \underbrace{V dP}_{0 \text{ car isobare}} - T dS - \underbrace{S dT}_{0 \text{ car isotherme}}$
 $= \delta Q - P dV + \delta W_{\text{el}} + P dV - T \left(\frac{\delta Q}{T} \right)$
 $\Rightarrow \boxed{dG = \delta W_{\text{el}}}$

1. En levant cette hypothèse, on obtiendrait $dG \leq \delta W_{\text{el}}$.

Par ailleurs comme G est un potentiel thermodynamique pour une transformation spontanée à T et P constants : $dG \leq 0 \Rightarrow \boxed{\delta W_{el} \leq 0}$ pour une transformation spontanée réversible

Ceci implique donc que la cellule fonctionne spontanément comme une pile (mode générateur).

Cherchons maintenant à exprimer δW_{el} à partir d'autres grandeurs :

$$\delta W_{el} = -dE_p = dq(V^+ - V^-) = dqU = -e dN U < 0$$

dans le cas d'une pile pour laquelle $U > 0$, ce qui est bien cohérent avec le résultat obtenu précédemment.

\uparrow travail de la force électrique pour acheminer les e^- de charge dq de la borne \oplus à la borne \ominus (cf $E_p = qV$)

\uparrow $dq = -e dN$ où dN est le nombre d' e^- échangés pendant dt , correspondant à un avancement $d\xi$ de la réaction chimique.

$$\Rightarrow \delta W_{el} = -e dN U = -e dP_A n d\xi U$$


\hookrightarrow nombre d' e^- échangés dans la stoechiométrie de la réaction chimique (ex: $n=2$ pour le cas de la pile Daniell)
 $\rightarrow n$ est sans dimension

On note $\boxed{F = e dP_A = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}$ la charge d'une mole d' e^-
 \hookrightarrow constante de Faraday


Enfinement: $\delta W_{el} = -n F U d\xi \leq 0$

Nous avons montré que $dG = \delta W_{el}$ et à T et P constants, $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \xi} dP + \Delta_r G d\xi$
 $\Rightarrow dG = \Delta_r G d\xi$

donc $-n F U d\xi = \Delta_r G d\xi$

soit $\boxed{\Delta_r G = -n F U}$ 

\uparrow en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ \uparrow sans dimension \uparrow en $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ \uparrow en V

 Cette relation dépend de la façon dont a été écrite la réaction chimique. Il s'agit de la réaction spontanée qui a lieu lorsque $U > 0$, ie lorsque la pile débite (et non l'inverse - sinon le signe change), avec les mêmes coefficients dans l'écriture de la réaction pour $\Delta_r G$ et n (les 2 sont liés).

Propriété

La différence de potentiel U entre deux demi-piles est liée à l'enthalpie libre de la réaction de fonctionnement par :

$$\Delta_r G = -nFU$$

où n est la quantité d'électrons échangés au cours de la réaction rédox de fonctionnement de la pile. n est un nombre sans dimension.

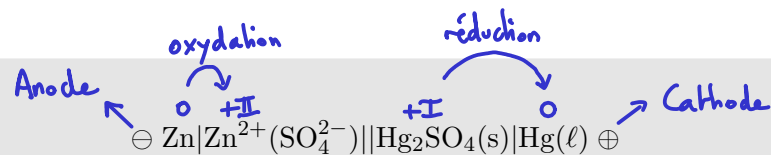
À l'équilibre chimique $\Delta_r G = 0$ et les deux électrodes sont au même potentiel (n est sans dimension).

Remarque: le critère d'évolution à T et P constants $\Delta_r G d\xi \leq 0$ permet de retrouver que lorsque la pile débite ($d\xi > 0$), alors $\Delta_r G \leq 0$, soit $U > 0$.

On retrouve également que $U=0$ lorsque la pile ne débite plus.

Exemple

Soit la pile



À $\theta = 25^\circ\text{C}$, dans les conditions standard, on mesure $U^0 = 1,42 \text{ V}$ et $\frac{dU^0}{dT} = -1,2 \text{ mV.K}^{-1}$

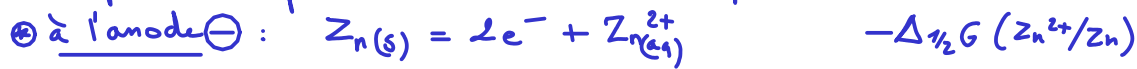
1. Déterminer la réaction redox qui se produit.

2. Calculer les grandeurs standard de la réaction à 25°C : $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$.

I.4 Potentiel d'électrode et formule de Nernst

a Potentiel d'électrode

Reprenons le potentiel d'électrode de la pile Daniell :



$$U = V_+ - V_- = -\frac{\Delta_r G}{nF} = -\frac{1}{nF} [\Delta_{1/2}G(Cu^{2+}/Cu) - \Delta_{1/2}G(Zn^{2+}/Zn)]$$

$$\Rightarrow U = E(Cu^{2+}/Cu) - E(Zn^{2+}/Zn)$$

Définition

À chaque demi-pile on associe un potentiel d'électrode donné par

$$E(\text{ox/red}) = -\frac{\Delta_{1/2}G(\text{ox/red})}{nF}$$

où $\Delta_{1/2}G(\text{ox/red})$ est l'enthalpie libre de la demi-équation électronique de réduction

ce n'est pas une vraie réaction mais une demi-équation électronique.

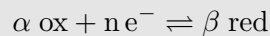


(pas oxydation sinon cela change le signe)

b Formule de Nernst

Formule de Nernst

Dans une demi-pile caractérisée par la demi-équation électronique



le potentiel d'électrode s'écrit

$$E(\text{ox/red}) = E^0(\text{ox/red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left[\frac{(a_{\text{ox}})^\alpha}{(a_{\text{red}})^\beta} \right] \simeq E^0(\text{ox/red}) + \frac{0,06}{n} \log \left[\frac{(a_{\text{ox}})^\alpha}{(a_{\text{red}})^\beta} \right]$$

- * $E^0(\text{ox/red}) = -\frac{\Delta_{1/2}G^0(\text{ox/red})}{n\mathcal{F}}$: potentiel standard d'électrode (ou redox) du couple ox/red à la température T ;
- * R : constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- * T : température (K) ;
- * F : constante de Faraday, $\mathcal{F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$
- * n : nombre d'électrons échangés entre ox et red par unité d'avancement ;
- * a_{ox} : activité de l'oxydant du couple ;
- * a_{red} : activité du réducteur du couple.

Remarque

Lorsque la demi-équation électronique fait intervenir d'autres constituants que ox et red, ceux-ci figurent aussi dans la formule de Nernst. Si une pression partielle ou une concentration est inconnue, on admettra que prendre $P = 1 \text{ bar}$ et $[...] = c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ conduit au bon résultat...

Exemple

1. Déterminer la formule de Nernst pour les couples : Fe^{2+}/Fe ; $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-$; $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.
2. Déterminer la f.e.m. d'une pile Daniell si les concentration des solutions de sulfate de zinc et de sulfate de cuivre sont prises égales à $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, sachant que $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ à 25°C .

I.5 Origine des potentiels : électrode de référence

Seules les différences de potentiel sont mesurables : le potentiel d'une électrode ne peut être mesuré que par rapport à celui d'une électrode de référence.

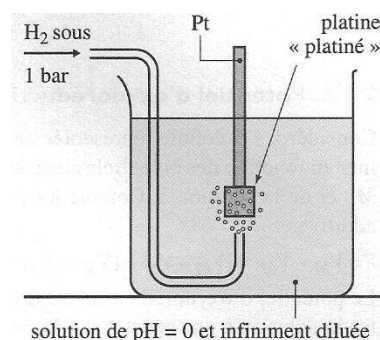
a Électrode standard à hydrogène (E.S.H.)

L'électrode choisie comme référence est l'électrode standard à hydrogène qui met en jeu le couple H^+/H_2 avec $E^0(H^+/H_2) = 0$ V.



L'E.S.H. est constituée d'une lame de platine platiné plongeant dans une solution de $pH = 0$ dans laquelle circule du dihydrogène gazeux à la pression $P^0 = 1$ bar, de sorte que :

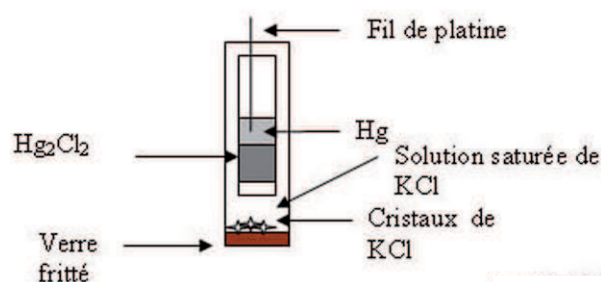
$$E(H^+/H_2) =$$



Doc. 9. Représentation schématique d'une électrode standard à hydrogène.

b Électrode de référence au calomel (ESC)

En pratique, on utilise en général plutôt une électrode au calomel mettant en jeu le couple $Hg_2Cl_2(s)/Hg(\ell)$:



Demi-équation électronique :

Potentiel de l'électrode au calomel :

Exemple

Montrer que l'ESC a un potentiel fixé à température fixée. On donne, à $25^\circ C$, $E^0(Hg_2Cl_2/Hg) = 0,275V$ et la solubilité de KCl ($M_{KCl} = 74.6g.mol^{-1}$) dans l'eau pure vaut $s_m = 355g.L^{-1}$. Comparer à la valeur expérimentale $E_{ECS} = 0.248V$ et conclure.

I.6 Calculs de potentiels standard

a Calcul de E^0 à partir des potentiels standard d'autres couples

Il est fréquent de devoir calculer le potentiel standard d'un nouveau couple correspondant à une combinaison linéaire de deux couples donnés.

Exemple

Connaissant les potentiels standard $E_1^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2(\text{s})) = 1.51 \text{ V}$ et $E_2^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.69 \text{ V}$, calculer $E_3^0(\text{MnO}_2(\text{s})/\text{Mn}^{2+})$.

Remarque: on peut aussi utiliser qu'à l'équilibre les 3 potentiels sont égaux: $E_1 = E_2 = E_3$, mais c'est beaucoup plus long (méthode vue en MPSI).

b Modification de E^0 par précipitation

Par suite de la formation d'un précipité, la concentration d'un ion peut être très faible. Il est alors intéressant de définir un autre potentiel standard relatif aux espèces rédox prédominantes dans ces conditions.

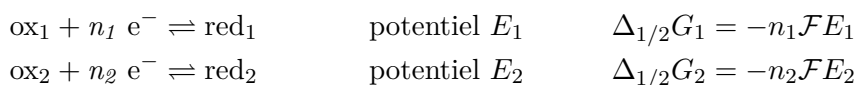
Exemple

Soit le couple Ag^+/Ag de potentiel standard $E_1^0 = 0,80 \text{ V}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. En présence de Cl^- , on observe le précipité de chlorure d'argent AgCl ($pK_S = 10$). Déterminer le potentiel standard E_3^0 associé au couple $\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$.

II Prévision des réactions d'oxydoréduction

II.1 Sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction

Considérons deux couples redox ox_1/red_1 et ox_2/red_2 de demi-équations électroniques :

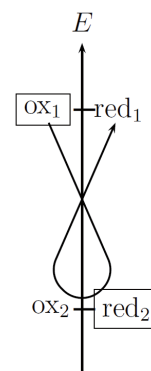


Considérons la réaction d'oxydo-réduction



où $n = n_1 \times n_2$ est le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction.

- Si $E_1 > E_2$, $\Delta_r G < 0$. La réaction évolue dans le sens $\xrightarrow{1}$, c'est-à-dire dans le sens de la réaction entre l'oxydant ox_1 (qui correspond au plus fort potentiel) et le réducteur red_2 (qui correspond au plus bas potentiel).
- De la même manière, si $E_1 < E_2$, $\Delta_r G > 0$. La réaction évolue dans le sens $\xleftarrow{2}$, c'est-à-dire dans le sens de la réaction entre l'oxydant ox_2 (qui correspond au plus fort potentiel) et le réducteur red_1 (qui correspond au plus bas potentiel).
- À l'équilibre, $\Delta_r G = 0$ et les potentiels redox s'égalisent : $E_1 = E_2 = E$. Il n'existe alors qu'un unique potentiel dans la solution.



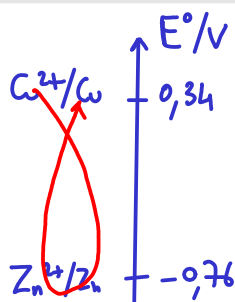
Remarque

Dans les deux cas, la réaction évolue dans le sens de la réaction entre l'oxydant de plus fort potentiel et le réducteur de plus bas potentiel. On retrouve la **règle du gamma** . Mais on voit que, pour déterminer le sens d'évolution d'une réaction redox, il faut comparer les potentiels redox (et non les potentiels standards !)

II.2 Calcul de la constante d'équilibre

Exemple

Déterminer la constante d'équilibre correspondant à la réaction de la pile Daniell. On donne $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34\text{V}$ et $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$.



$$K^0 = 10^{\frac{2}{0,06} (0,34 - (-0,76))} = 4,6 \cdot 10^{36} \gg 1$$

\Rightarrow La réaction est donc quasi-totale

(on notera qu'il s'agit d'un raisonnement thermodynamique - la réaction est également très rapide, ce qui est un facteur cinétique non évalué ici - cf chapitre sur les courbes $i-E$).

Remarque: on notera que pour déterminer la réaction prépondérante avec la règle du gamma, il faut utiliser les potentiels E , et non les E^0 .

III Diagramme potentiel-pH

On rappelle ci-dessous la méthode à suivre pour tracer un diagramme E -pH :

Méthode

1. On identifie les nombres d'oxydation de l'élément sous ses différentes formes ;
2. Pour chaque nombre d'oxydation, on étudie les domaines de prédominance et d'existence en fonction du pH ;
3. On écrit les demi-équations électroniques **en milieu acide** et les formules de Nernst pour les couples redox, en procédant par nombres d'oxydation croissants. On en déduit l'expression du potentiel redox E en fonction du pH sur chaque frontière, en faisant bien attention à la convention choisie.
4. On trace le diagramme potentiel-pH en faisant apparaître les domaines de prédominance ou d'existence des différentes espèces. Si certaines espèces s'avèrent instables, on trace un nouveau diagramme en prenant en compte uniquement les espèces stables.

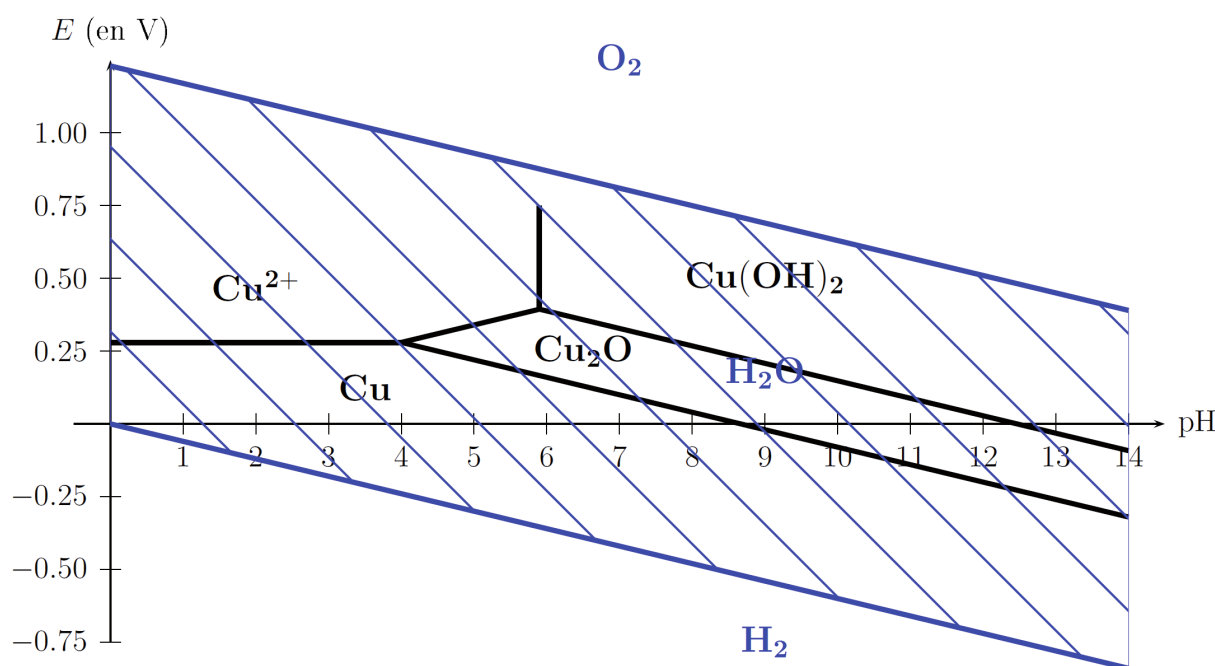


FIGURE 1 – Exemple du diagramme E -pH du cuivre sur lequel on a superposé celui de l'eau.

Dans l'exemple ci-dessus :

- toutes les espèces du cuivre sont stables dans l'eau désoxygénée car il y a des domaines communs avec l'eau pour chaque espèce.
- Au contact de l'atmosphère, seuls Cu^{2+} et $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ peuvent exister de manière stable dans une solution aqueuse. En effet, $\text{Cu}(\text{s})$ et $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ ont des domaines disjoints avec $\text{O}_2(\text{g})$ et réagissent totalement.

Remarque: là encore, on notera que les diagrammes E -pH ne tiennent compte que des aspects thermodynamiques et non des facteurs cinétiques.