

# Etude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

## Programme chimie PC

Notions et contenus	Capacités exigibles
Relation entre enthalpie libre de réaction et potentiels de Nernst des couples mis en jeu dans une réaction 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'oxydoréduction.
Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard des couples impliqués.	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).
Approche thermodynamique du fonctionnement d'une pile électrochimique.	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.

## I. Réaction d'oxydo-réduction et nombre d'oxydation

### 1. Couple rédox

**Déf :** Un **oxydant** est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons. Un **réducteur** est une espèce susceptible de fournir un ou plusieurs électrons. Le transfert électronique entre un oxydant et un réducteur est représenté de façon symbolique sous la forme d'une  $\frac{1}{2}$  équation électronique de la forme :

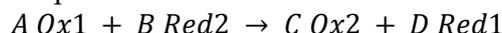


**Déf :** Un **couple oxydant-réducteur** est un couple dont les entités sont liées par une relation d'échange électronique. Il est traditionnellement noté sous la forme **ox/réd**.

**Déf :** L'**oxydant** ox d'une couple subit une **réduction** tandis que le **réducteur** réd subit une **oxydation**.

### 2. Réaction d'oxydo-réduction

**Déf :** Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction d'échange électronique entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.



L'électron ne peut exister à l'état libre dans l'eau ; les transferts d'électrons se font de deux manières :

- directement au sein de la solution,
- par l'intermédiaire d'un circuit électrique fonctionnant en générateur ou récepteur.

**Déf :** Lors d'une **dismutation**, une espèce à la fois oxydante et réductrice réagit sur elle-même pour conduire à des produits. Lors d'une **médiamutation**, un oxydant et un réducteur différents réagissent pour conduire à un unique produit à la fois oxydant et réducteur.

#### Méthode pour équilibrer un bilan d'oxydo-réduction :

- Ecrire les demi-équations électroniques pour chaque couple oxydant-réducteur :
  - équilibrer les atomes de ox et réd autre que O et H
  - équilibrer les O et H avec de l'eau et  $H^+$  ou  $HO^-$ .
  - équilibrer les charges avec des électrons.
- Combiner les deux demi-équations électroniques de manière à faire disparaître les électrons.

Exemple 1 : équilibrer en milieu acide la réaction de formation du diiode aqueux à partir des ions iodure et iodate en milieu acide (TP dosages rédox colorimétriques – étalonnage d'une solution de thiosulfate de sodium) ; comment nomme-t-on cette transformation ?

Couples :  $IO_3^- / I_{2(aq)}$  et  $I_{2(aq)} / I^-$

Exemple 2 : équilibrer la réaction d'étalonnage entre  $S_2O_3^{2-}$  et  $I_{2(aq)}$ . (TP dosages rédox colorimétriques – étalonnage d'une solution de thiosulfate de sodium)

Couples :  $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$  et  $I_{2(aq)} / I^-$

### 3. Nombre d'oxydation

#### a. *Définition et convention*

Pour caractériser l'état d'oxydation d'un élément dans l'édifice atomique, on définit le **nombre d'oxydation no**. Il s'agit d'une conception théorique mais qui reflète malgré tout la structure électronique.

#### Conventions :

- ion simple : le nombre d'oxydation correspond à la charge de l'ion

Exemple :

- corps simple : le nombre d'oxydation est nul

Exemple :

- molécule ou ion complexe : on « casse » la molécule en attribuant fictivement chaque doublet de liaison covalente à l'atome le plus électronégatif lié ; le nombre d'oxydation de chaque élément correspond alors à la charge portée par cet élément après cette opération.

Exemple :

Remarque :

- corps composés usuels :  $no(H) = +I$   
 $no(O) = -II$
- $\sum no = charge\ de\ l'édifice$

Exemple :

#### Cas particuliers :

$no(H) \neq +I$  pour hydrures métalliques et dihydrogène

$no(O) \neq -II$  pour peroxydes et dioxygène

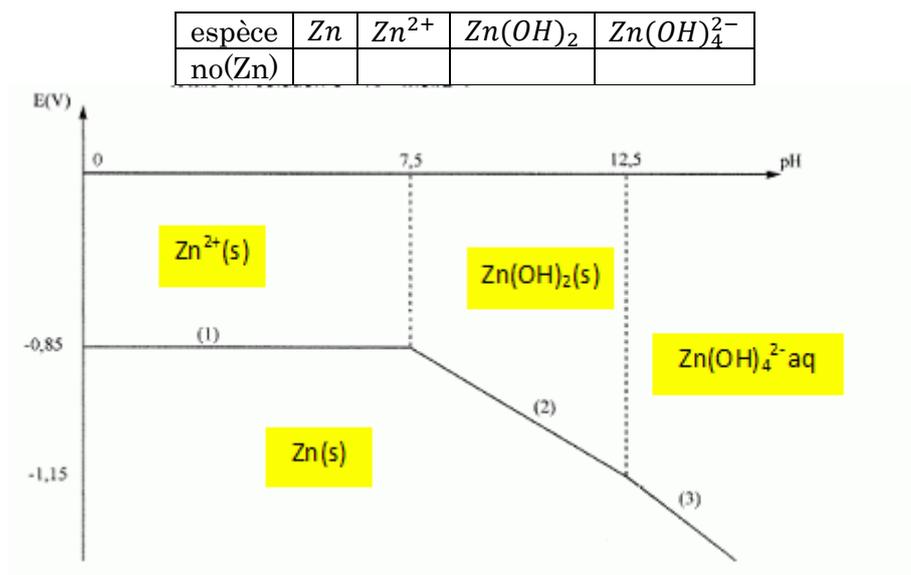
Dans un même édifice, un atome peut posséder deux nombres d'oxydation différents ; si la recherche des no est faite à partir de la formule  $\sum no = \text{charge de l'édifice}$ , c'est un nombre d'oxydation moyen qui est obtenu. On peut s'en rendre compte si on obtient un nombre d'oxydation non entier.

Exemple :

### b. Application

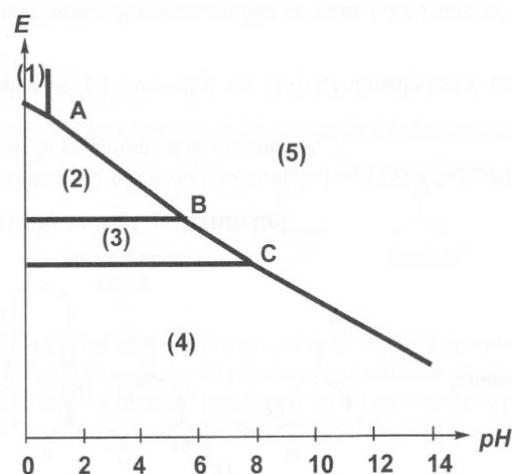
La notion de nombre d'oxydation a été largement utilisée en PCSI dans le chapitre sur les diagrammes E-pH.

Exemple :



Exemple : placer les espèces suivantes sur le diagramme E-pH de l'iode :  $I_2$ ,  $I^-$ ,  $I_3^-$ ,  $IO_3^-$  et  $HIO_3$ . Pourquoi faut-il se placer en milieu acide pour former le diiode aqueux à partir des ions iodure et iodate en milieu acide ? (TP dosages rédox colorimétriques – étalonnage d'une solution de thiosulfate de sodium)

espèce	$I_2$	$I^-$	$I_3^-$	$IO_3^-$	$HIO_3$
no(I)					



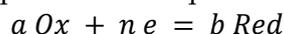
## II. **Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction**

### 1. Approche expérimentale d'une pile

#### a. *Demi-pile*

**Déf :** une **demi-pile** est un système constitué d'au moins deux phases conductrices en contact, dont une est un solide appelé **électrode** et une autre est un **électrolyte**, pouvant être le siège d'un transfert de charge à l'interface séparant les deux phases.

Ce transfert de charge peut être résumé par la demi-équation électronique :



Notation : | entre les constituants de chaque phase

Porteurs de charge : électron dans le solide, ion appelé électrolyte dans la phase liquide

Exemples :

Deux modes de fonctionnement de la demi-pile : **anode - cathode**

#### b. *cellule électrochimique – force électromotrice*

**Déf :** Une **cellule électrochimique** est l'association de deux demi-piles reliées par une jonction électrolytique qui peut être :

- une paroi poreuse
- un pont salin (tube rempli d'un électrolyte KCl ou KNO<sub>3</sub> dans un gel d'agar-agar)

Notation : || représente la jonction électrolytique

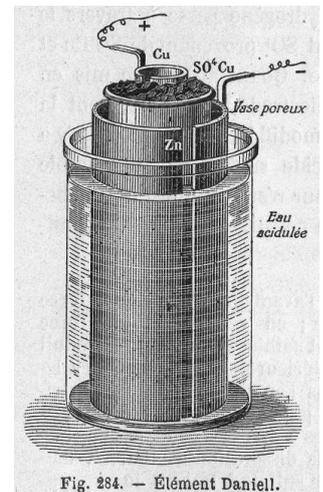
**Déf :** La **tension à vide** (force électromotrice) est la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes à courant nul. Elle est notée  $e$ .

Pour mesurer une différence de potentiel à courant nul, on branche un voltmètre entre les deux électrodes.

### Exemple : pile Daniell

La pile Daniell a été inventée par le chimiste britannique John Daniell en 1836, au moment où le développement du télégraphe faisait apparaître un besoin urgent de sources de courant sûres et constantes.

La pile électrique Daniell est constituée d'une lame de zinc plongée dans une solution contenant du sulfate de zinc et d'une lame de cuivre plongée dans une solution contenant du sulfate de cuivre. Les deux solutions sont reliées par un pont salin.



### *c. fonctionnement en générateur (pile)*

On remplace le voltmètre par une résistance : la pile débite !

Le courant circule grâce au déplacement des électrolytes en solution et des électrons dans le métal.

**Déf :** La **capacité d'une pile** est la quantité maximale de charge électrique qu'elle peut fournir au cours de sa décharge.

Calcul de la capacité d'une pile :

### Exemple : pile Daniell

Lorsque la cellule fonctionne en générateur (pile), la réaction se fait dans le sens spontané. Il y a transformation d'énergie chimique en énergie électrique.

## 2. Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydo-réduction

**Déf :** le **potentiel d'électrode** ou **potentiel d'oxydo-réduction** relatif à un couple ox/red correspond à la différence de potentiel électrique entre le métal constituant l'électrode et la solution avec laquelle elle est en contact :

$$E_{ox/red} = V_{métal} - V_{solution}$$

Lien avec la tension à vide :

**Problème :** expérimentalement on ne peut mesurer que des différences de potentiel et non des potentiels.

→ nécessité d'une référence à partir de laquelle on compare les autres couples.

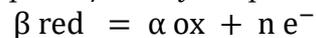
Électrode de référence :

**Convention de mesure :** le **potentiel d'électrode** ou **potentiel d'oxydo-réduction** relatif à un couple ox/red correspond à la différence de potentiel entre l'électrode associée au couple ox/red (noté E) et l'ESH :

$$E_{ox/red} = V_{métal} - V_{Pt,ESH}$$

## 3. Formule de Nernst

**Formule de Nernst :** considérons un couple *ox/red* ayant pour demi-équation électronique :



Le **potentiel d'électrode** ou **potentiel d'oxydo-réduction** relatif à un couple *ox/red* peut être calculé en utilisant la relation :

$$E_{(ox/red)} = E_{(ox/red)}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{ox}^{\alpha}}{a_{red}^{\beta}}$$

Avec

$E_{(ox/red)}$  : potentiel redox du couple *ox/red* en Volt

$E_{(ox/red)}^0$  : potentiel redox standard du couple *ox/red* en Volt

$R$  : constante des gaz parfaits ( $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$T$  : température en Kelvin

$F$  : constante de Faraday = charge d'une mole d'électrons  $F = N_A \cdot e = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$a_{ox}$  : activité de l'espèce *ox*

$a_{red}$  : activité de l'espèce *red*

Ne pas oublier éventuellement l'activité des sous-produits ne changeant pas de n.o. mais apparaissant dans la demi-équation rédox ( $H^+$  par exemple)

Pour une température  $T = 298K$ ,  $\ln(10) \cdot \frac{RT}{F} \approx 0,060$

On obtient alors une expression plus pratique de la formule de Nernst, valable à 25°C :

$$E_{(ox/red)} = E_{(ox/red)}^0 + \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{a_{ox}^\alpha}{a_{red}^\beta}$$

Exemple : retrouver la fem de la pile Daniell

#### 4. Différentes classes d'électrodes

- **Electrodes de première espèce :**

- Electrode métallique composée du métal (réducteur) trempant dans une solution contenant l'oxydant dissout
- Electrode à gaz composée d'un métal inerte trempant dans une solution dans laquelle barbote un gaz et un composé dissout.

Exemple :

électrode métallique : pile Daniell

électrode à gaz : ESH

- **Electrodes de deuxième espèce** composée de l'enchaînement suivant :

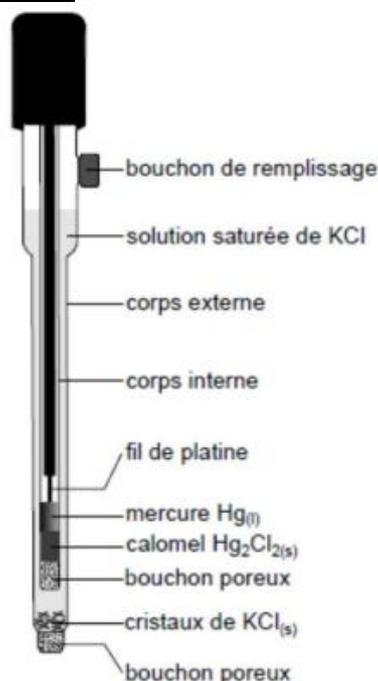
- Métal réducteur
- Précipité contenant un cation du métal (oxydant)
- Trempant dans une solution contenant l'anion du précipité

Exemple à connaître : **électrodes de références**

Electrode au chlorure d'argent

Electrode au sulfate mercurieux

Electrode au calomel saturée (ECS)



Calcul du potentiel et intérêt :

Attention, lors de son utilisation ! L'ECS ne peut être plongée directement dans une solution aqueuse qui perturberait sa concentration en ions chlorure, soit dans une solution d'ions argent (risque de précipitation de AgCl) ou d'ions chlorure.

Si l'E.C.S doit plonger dans de telles solutions, on la munit d'une allonge protectrice contenant une solution saturée de nitrate d'ammonium (qui fait office de barrage tout en assurant le rôle de pont salin).

- **Electrodes de troisième espèce** : métal inerte trempant dans une solution contenant l'oxydant et le réducteur

Exemple :

- Electrodes spécifiques : mesure du pH

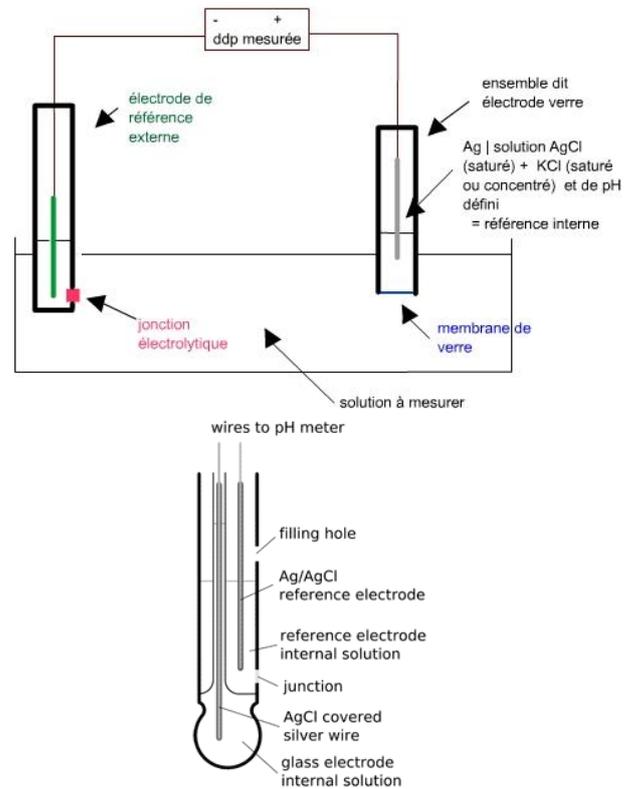
Le pH-mètre est un voltmètre mesurant la différence de potentiel entre deux électrodes :

- **une électrode de référence** (ECS par exemple) ;
- **une électrode de verre**, qui est reconnaissable par son extrémité arrondie en verre, qui est la partie active de l'électrode.

Le pH de la solution est lié à la tension mesurée par une relation affine :  $U = a \times pH + b$

L'étalonnage du pH-mètre permet, à l'aide de deux solutions étalons de pH connu, de déterminer les valeurs des coefficients  $a$  et  $b$  pour afficher directement la valeur du pH à partir de la mesure de la tension  $U$ .

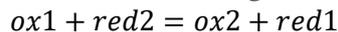
Pour un usage plus pratique, il est fréquent que ces deux électrodes soient rapprochées et rassemblées en une « sonde » unique. Cela a en plus l'avantage de les protéger dans un manchon. On parle alors d'électrodes combinées. Il ne faut pas oublier que, même peu visibles, il y a bien toujours deux électrodes pour mesurer un pH.



### III. **Etude thermodynamique de la cellule électrochimique**

#### 1. **Lien entre la tension à vide et l'enthalpie libre de réaction**

On étudie la réaction d'oxydo-réduction suivante qui traduit le fonctionnement d'une pile (évolution spontanée) et au cours de laquelle  $n$  électrons sont échangés :



Hypothèses sur la transformation :

- A l'équilibre mécanique : à chaque instant la pression est égale à  $P_{ext}$
- A l'équilibre thermique : à chaque instant la température est égale à  $T_{ext}$
- Réversible : transfert de charge infiniment lent (intensité quasi-nulle)

*Application du premier principe :*

*Application du second principe :*

*Expression de la différentielle de  $G$  :*

Transformation réversible :

Expression du travail électrique « reçu » :

Expression de la différentielle de  $G$  :

Expression de la différentielle de  $G$  vue dans le chapitre « Application du second principe » :

**Relation entre tension à vide et enthalpie libre de réaction** : L'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$  de la réaction de fonctionnement d'une pile est reliée à la tension à vide  $e$  par la relation :

$$\Delta_r G = -nFe$$

Avec :  $n$  nombre d'électrons échangés  
 $F$  constante de Faraday ( $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Si les espèces chimiques sont dans leur état standard alors :

$$\Delta_r G^\circ = -nFe^\circ$$

Exemple : enthalpie libre de réaction de la pile Daniell

## 2. Enthalpie et entropie de réaction

La variation de la tension à vide d'une pile avec la température permet d'accéder aux valeurs de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction de fonctionnement.

**Coefficient de température de la pile** :  $\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_{P,\xi}$

$$\Delta_r S = nF \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_{P,\xi} \quad \text{et} \quad \Delta_r H = -nFe + nFT \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_{P,\xi}$$

Si les espèces chimiques sont dans leur état standard alors :

$$\Delta_r S^\circ = nF \frac{de^\circ}{dT} \quad \text{et} \quad \Delta_r H^\circ = -nFe^\circ + nFT \frac{de^\circ}{dT}$$

## IV. Thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

### 1. Démonstration de la formule de Nernst

On repart de la convention permettant de définir le potentiel d'un couple  $ox/red$  ; on étudie la pile constitué par l'ESH dans le compartiment gauche et la demi-pile associée au couple  $ox/red$  dans le compartiment de droite. La tension à vide de cette pile est :

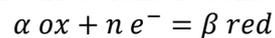
$$e = E_{ox/red} - E_{ESH}$$

Écriture de l'équation-bilan :

## 2. Grandeurs thermodynamiques de demi-réaction

### Enthalpie libre de demi-réaction :

Soit une demi-équation d'oxydo-réduction écrite dans le sens de la réduction :



On lui associe une enthalpie libre appelée enthalpie libre de demi-réaction et notée  $\Delta_{1/2}G$  :

$$\Delta_{1/2}G = -nFE_{\text{ox/red}}$$

Dans les conditions standards, on obtient :

$$\Delta_{1/2}G^\circ = -nFE_{\text{ox/red}}^\circ$$

Exemple : retour sur la pile Daniell

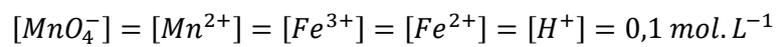
Généralisation :

### 3. Sens d'évolution

Première méthode : utilisation du signe de  $\Delta_r G$

Deuxième méthode : utilisation de la règle du gamma

Exercice : on réalise le mélange suivant :



Quel est le sens d'évolution du système ?

*Données* :  $E_1^{\circ}(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V}$  et  $E_2^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

## 4. Constante d'équilibre

Première méthode : utilisation de la relation entre  $\Delta_r G$  et  $K^\circ$

Deuxième méthode : utilisation de la règle du gamma

Exercice : on reprend l'exercice précédent

Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.

## 5. Détermination de E°

Exercice : on donne  $E_1^{\circ}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.09 \text{ V}$  et  $E_2^{\circ}(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 1.44 \text{ V}$   
En déduire  $E_3^{\circ}(\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2)$

## 6. Influence de la complexation

Exercice : On sait que l'or  $\text{Au}$  est un métal très peu oxydable. Justifier l'oxydation possible de l'or en milieu cyanure par le dioxygène de l'air.

On donne à 298 K :  $E_1^{\circ}(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1,7 \text{ V}$        $E_2^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$   
 $\log \beta_2([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) = 38,3$

## V. **Titration d'oxydo-réduction**

### 1. Dosage par titrage direct

On prélève avec du matériel de précision un volume d'une solution de l'espèce chimique de concentration inconnue. On place ce volume dans un bécher posé sur un agitateur magnétique et on introduit un barreau aimanté.

On remplit une burette graduée préalablement rincée d'une solution titrante de concentration connue. On ajoute progressivement cette solution au bécher en maintenant une agitation régulière.

La réaction support du dosage doit être :

- Quantitative
- Rapide, instantanée
- Détection possible de l'équivalence

L'équivalence se produit lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. L'équivalence peut être repérée par diverses techniques ; nous étudierons dans ce chapitre :

- Mesure de potentiel d'oxydo-réduction : titrage potentiométrique
- Changement de couleur : titrage colorimétrique

Désavantage de ce type de dosage : méthode destructive.

### 2. Dosage par titrage indirect et titrage en retour

Titration indirecte : on souhaite titrer l'espèce chimique A. On ajoute alors dans le bécher une quantité connue mais en excès de l'espèce chimique B. Il se forme alors par réaction entre A et B une espèce chimique C. On réalise alors le titrage de l'espèce C par une solution contenant l'espèce titrante D.

Titration en retour : on souhaite titrer l'espèce chimique A. On ajoute alors dans le bécher une quantité connue mais en excès de l'espèce chimique B. On réalise alors le titrage de l'espèce B restante par une solution contenant l'espèce titrante D.

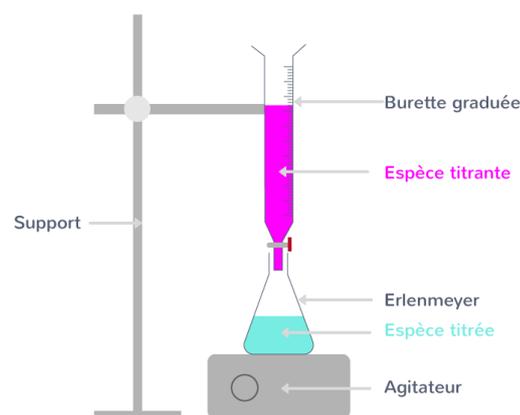
### 3. Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage d'oxydo-réduction

#### a. *Suivi colorimétrique*

On remplit une burette graduée préalablement rincée d'une solution de concentration connue appelée solution titrante.

On prélève avec du matériel de précision un volume d'une solution de l'espèce chimique de concentration inconnue appelée solution titrée. On place ce volume dans un erlenmeyer posé sur un agitateur magnétique et on introduit un barreau aimanté.

On ajoute progressivement cette solution à l'erlenmeyer en maintenant une agitation régulière.



On peut utiliser un suivi colorimétrique lorsque la réaction support de titrage est une réaction d'oxydo-réduction. On rencontre deux situations :

- **Utilisation d'un indicateur de fin de réaction** : couple oxydant-réducteur pour lequel l'oxydant et le réducteur ont des couleurs différentes. L'indicateur doit changer de couleur pour des potentiels proches du potentiel à l'équivalence. Il faudra employer l'indicateur de fin de réaction en faible quantité pour ne pas perturber le dosage.
- **Utilisation d'un réactif coloré** : diiode, ions permanganates...

## b. *Suivi potentiométrique*

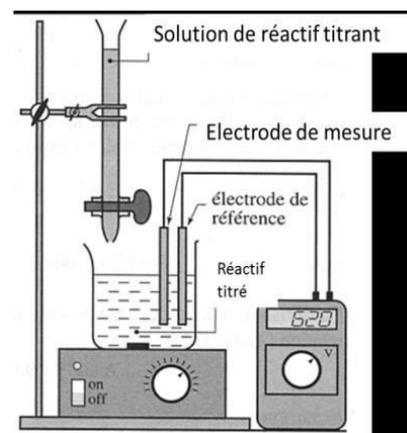
On remplit une burette graduée préalablement rincée d'une solution de concentration connue appelée solution titrante.

On prélève avec du matériel de précision un volume d'une solution de l'espèce chimique de concentration inconnue appelée solution titrée.

On place ce volume dans un bécher posé sur un agitateur magnétique et on introduit un barreau aimanté.

On mesure le potentiel de la solution en utilisant un voltmètre reliée à une électrode de mesure (par exemple platine) et une électrode de référence (ECS ou électrode AgCl/Ag).

On ajoute progressivement la solution titrante au bécher en maintenant une agitation régulière. On relève la valeur de la tension après chaque ajout.



Lorsqu'on suit un titrage par potentiométrie, on trace la courbe  $U = E - E_{réf} = f(V)$  ou  $E = f(V)$ .  
A l'équivalence, on observe un saut de potentiel.

## 4. Exploitation TP rédox titrages colorimétriques et TP argentimétrie