

OXYDORÉDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE

THERMODYNAMIQUE DE L'OXYDOREDUCTION

I. Oxydant et réducteur

1. Couple rédox

Un **réducteur** est un **donneur d'électrons**, un **oxydant** est un **accepteur d'électrons**.

Un oxydant et un réducteur, associés, forment un **couple rédox Ox/Red**.

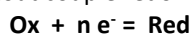
Dans un couple rédox, il y a toujours un élément pour lequel le n.o dans l'oxydant est supérieur au n.o dans le réducteur.

Exemples : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ $\text{H}_2\text{C}=\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$

Couples importants en solution aqueuse : les couples de l'eau : $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_{2(\text{g})}$

2. Demi-réaction électronique

A tout couple rédox Ox/Red, on associe une **demi-réaction électronique** :



On a alors :

$$n = \Delta(\text{n.o}).\text{coeff}_{\text{élément}}$$

En solution aqueuse, il peut apparaître H_2O et H^+ (resp. OH^-) en milieu acide (resp. basique)

Exemples :

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

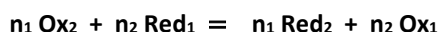
$\text{CH}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ en milieu basique :

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ en milieu acide :

3. Réaction d'oxydoréduction

Quand, dans une réaction, un élément au moins voit son n.o changer, il s'agit d'une **réaction d'oxydoréduction** ou **réaction rédox**.

Une réaction rédox met en jeu **deux** couples rédox ; il y a échange d'électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur de l'autre couple. L'équation bilan est du type :



Cet échange d'électrons a lieu :

- Soit directement dans le milieu réactionnel : il s'agit d'une réaction chimique
- Soit grâce à un circuit électrique extérieur : il s'agit d'une réaction électrochimique.

II. Électrode, cellule galvanique, pile

1. Définitions

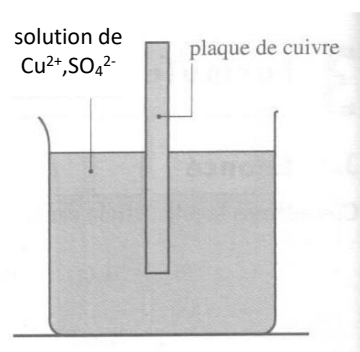
a. Demi-pile et électrode

Demi-pile ou électrode : c'est l'ensemble d'un système comprenant :

- ✓ Les deux espèces d'un couple rédox
- ✓ Un conducteur métallique
- ✓ Un électrolyte

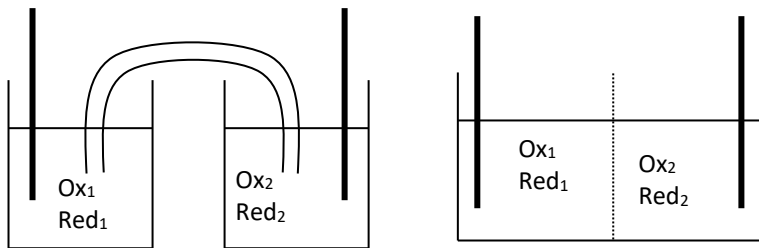
Exemple ci-contre : électrode du cuivre.

Représentation conventionnelle : $\text{Cu}_{(\text{s})} \mid \text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$



b. Cellule galvanique et pile

Cellule galvanique : ensemble de deux demi-piles reliées par une jonction électrolytique (jonction laissant passer certains ions : pont salin ou paroi poreuse)



Une cellule galvanique est un dipôle électrique, qui, placé dans un circuit électrique, peut être un récepteur ou un générateur.

Quand une cellule galvanique fonctionne en générateur, le système évolue spontanément : $\Delta_r G < 0$; l'échange d'électrons entre réducteur et oxydant se fait par l'intermédiaire du circuit électrique, et il y a apparition d'un courant électrique. La cellule galvanique est appelée **pile**.

Quand une cellule galvanique fonctionne en récepteur, le système n'évolue pas spontanément ; le sens de circulation des électrons, et donc de la réaction chimique, est imposé par le circuit extérieur au système. La cellule galvanique est appelée **cellule d'électrolyse** ou **électrolyseur**.

L'électrode où se produit l'**oxydation** est appelée **anode**.

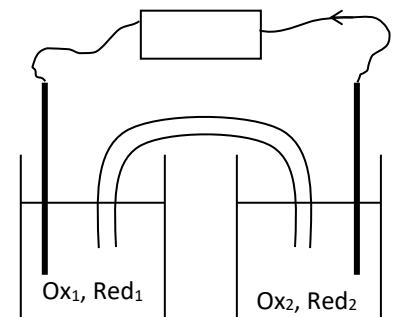
L'électrode où se produit la **réduction** est appelée **cathode**.

Convention : dans le circuit extérieur, le courant i va de l'électrode de droite vers l'électrode de gauche.

Conséquence pour une pile, si par exemple le courant *réel* est tel que $i > 0$:

Electrode de gauche : - borne $\ominus$
-siège de l'oxydation = anode
Electrode de droite : - borne $\oplus$
- siège de la réduction = cathode

Donc **pour une pile** : **anode = borne $\ominus$**
cathode = borne $\oplus$

2. *Force électromotrice d'une cellule galvanique*

Soit U la tension aux bornes de la pile ; par convention, $U = V_D - V_G$

avec : V_D : potentiel électrique de l'électrode de droite

V_G : potentiel électrique de l'électrode de gauche.

$U = e - r \cdot i$ où e est la **force électromotrice** (f.é.m.) de la pile et r sa résistance interne.

si $i = 0$: $U = e$ donc $e = V_D - V_G$ à $i = 0$

e peut être positive ou négative ; unité : **V**.

Si tous les constituants de la pile sont dans leur état standard, alors on a :

e° : f.é.m standard de la pile. e° ne dépend que de T .

3. *Fém et enthalpie libre de réaction*a. Rappels de thermodynamique

On considère une transformation élémentaire au sein de la pile. Alors :

- $dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta W_u + \delta Q$ $\delta W_u = \text{travail utile ; transformation électrochimique : } \delta W_u \neq 0$
- $dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$
- $dU = -PdV + TdS + \delta W_u - T\delta S_c$
- $dG = VdP - SdT + \delta W_u - T\delta S_c$

D'autre part : $dG = VdP - SdT + \Delta_r G \cdot d\xi$; on en déduit : $\Delta_r G \cdot d\xi = \delta W_u - T\delta S_c$ et donc, comme $T\delta S_c \geq 0$:

- $\Delta_r G \cdot d\xi \leq \delta W_u$
- dans le cas d'un courant $i \approx 0$: conditions proches de la réversibilité : $\delta S_c = 0$ et $\Delta_r G \cdot d\xi = \delta W_u$

Remarque : pour une pile, $\delta W_u < 0$.

b. Expression de $\Delta_r G$

Soit U la tension aux bornes de la pile. On suppose $i \approx 0$. Pendant un intervalle de temps élémentaire dt , soit dq la quantité de charges passant de la borne $\oplus$ à la borne $\ominus$ **dans le circuit extérieur**, et $d\xi$ la variation d'avancement de la réaction au sein de la pile.

Soit $n = n_1 n_2$ le nombre **total** d'électrons échangés : alors $\Delta_r G = -nFe$

Remarque : pour une pile, $\delta W_u < 0$. Le travail électrique recupérable est donc : $-\delta W_u$

$\Delta_r G d\xi \leq \delta W_u$ donc $-\delta W_u \leq -\Delta_r G \cdot d\xi$ soit encore : $-\delta W_u \leq nFe \cdot d\xi$

Le travail électrique maximum récupérable est donc : $\int_0^{\xi_f} nFe \cdot d\xi$

c. Grandeurs thermodynamiques standard d'une pile

Si tous les constituants de la réaction sont dans leur état standard, alors :

- $\Delta_r G^\circ = -nFe^\circ$
- $-RT \cdot \ln K^\circ = -nFe^\circ$ soit :

$$K^\circ = 10^{\frac{n e^\circ}{0,06}}$$

- $\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = -\Delta_r S^\circ$ donc $\Delta_r S^\circ = nF \frac{de^\circ}{dT}$

- $\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T\Delta_r S^\circ$ donc $\Delta_r H^\circ = nF \left(T \frac{de^\circ}{dT} - e^\circ \right)$

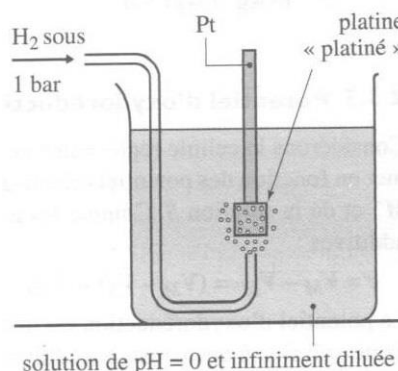
III. Potentiel d'électrode

1. Électrode standard à hydrogène (ESH)

L'électrode standard à hydrogène, ou ESH, est composée de :

- Un fil de platine platiné (i.e. recouvert de noir de platine)
- Une solution acide infiniment diluée, de pH = 0 et où barbote du dihydrogène gazeux sous une pression $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Tous les constituants de l'électrode sont dans leur état standard.



2. Potentiel d'électrode (ou potentiel rédox)

a. Définition

Le **potentiel d'électrode** ou **potentiel rédox du couple Ox/Red**, noté **$E(\text{Ox/Red})$** , est égal à la f.é.m. d'une cellule galvanique hypothétique constituée :
 - à gauche, de l'ESH
 - à droite, d'une électrode avec le couple Ox/Red

$$E(\text{Ox/Red}) = V(\text{Ox/Red}) - V(\text{ESH}) = V(\text{Ox/Red}) - V^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) \text{ à } i = 0$$

E peut être positif ou négatif.

Si tous les constituants de la cellule galvanique sont dans leur état standard, E est appelé **potentiel rédox standard** du couple Ox/Red et noté **E°** .

E° ne dépend que de la température T.

Exemples : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: $E^\circ = 0,77 \text{ V}$ à $T = 298 \text{ K}$

$$\text{H}^+/\text{H}_{2(g)} : E^\circ = 0 \text{ V } \forall T$$

b. Formule de Nernst

Soit un couple rédox Ox/Red caractérisé par la demi-réaction électronique suivante :



Alors le potentiel rédox de ce couple est donné par **la formule de Nernst** :

$$E(\text{Ox / Red}) = E^\circ(\text{Ox / Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha}{(a_{\text{Red}})^\beta}$$

avec : R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

T : température en Kelvin

F : constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$)

a_i : activité du constituant i.

à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$; alors

$$E(\text{Ox / Red}) = E^\circ(\text{Ox / Red}) + \frac{0,06}{n} \log \frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha}{(a_{\text{Red}})^\beta}$$

c. Relation entre f.é.m et potentiel rédox

Soit une cellule galvanique constituée :

- à gauche, d'une électrode avec le couple Ox_1/Red_1 (pot. rédox E_1)

- à droite, d'une électrode avec le couple Ox_2/Red_2 (pot. rédox E_2)

Alors à $i = 0$: **$e = E_2 - E_1$**

Et donc, pour la réaction support de la pile :

$$\Delta_r G =$$

$$\Delta_r G^\circ =$$

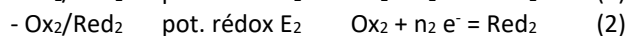
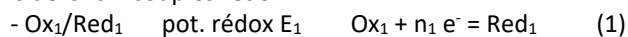
$$K^\circ =$$

3. Enthalpie libre de réduction électronique

Soit un couple Ox/Red, de pot. rédox E, caractérisé par une demi-équation électronique : $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$.

A ce processus électrochimique, on associe une **enthalpie libre de réduction électronique**, notée $\Delta_{1/2}G$.

Considérons 2 couples rédox :



Soit la réaction globale : $n_1 \text{Ox}_2 + n_2 \text{Red}_1 \rightleftharpoons n_1 \text{Red}_2 + n_2 \text{Ox}_1 \quad (R) = n_1(2) - n_2(1).$

Alors :

Soit un couple Ox/Red, de pot. rédox E, de demi-équation électronique : $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$, d'enthalpie libre de réduction électronique $\Delta_{1/2}G$. Alors $\Delta_{1/2}G = -nFE$. A l'état standard : $\Delta_{1/2}G^\circ = -nFE^\circ$.

4. Calculs de potentiels rédox standards

a. À partir d'autres couples du même élément

Lorsqu'un élément chimique peut exister sous au moins 3 n.o. différents, on peut définir plusieurs couples rédox. Les potentiels rédox standard de ces couples ne sont pas indépendants.

Exemple : l'élément manganèse. On considère les espèces Mn^{2+} , MnO_2 et MnO_4^- .

b. Influence de la précipitation

Lorsque l'une des espèces (ou les deux !) d'un couple rédox participe à une réaction de précipitation, on obtient un nouveau couple rédox.

Exemple : Soit le couple Ag^+/Ag : $E^\circ = 0,8 \text{ V}$ (à 298 K). Ag^+ précipite en présence de Cl^- : $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 10$.

Calculons $E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$:

c. Influence de la complexation

Lorsque l'une des espèces (ou les deux !) d'un couple rédox participe à une réaction de complexation, on obtient un nouveau couple rédox.

Exemple : Soit le couple $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$: $E^\circ = 1,83 \text{ V}$ (à 298 K). Co^{2+} et Co^{3+} sont complexés en présence de CN^- :

$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$: $\log \beta_6 = 64$

$\text{Co}(\text{CN})_4^{2-}$: $\log \beta'_4 = 19$.

Calculons E° du couple $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_4^{2-}$: