
Chapitre 14

Thermochimie des réactions d'oxydoréduction

Objectifs : Quantifier la conversion d'énergie chimique en énergie électrique.

Table des matières

I	Conversion d'énergie chimique en énergie électrique	2
I.1	Rappels	2
I.2	Cellule électrochimique	4
I.3	Travail électrique	5
II	Loi de Nernst	8
II.1	Quotient de réaction	8
II.2	Enthalpie libre de demi-réaction d'oxydoréduction	9
II.3	Loi de Nernst	10

I Conversion d'énergie chimique en énergie électrique

I.1 Rappels

Définition :

On appelle **oxydant** une espèce chimique accepteur d'électron.
On appelle **réducteur** une espèce chimique donneur d'électron.

Exemples :

Fe^{3+} est un oxydant, tandis que Fe est un réducteur. On remarque également que Fe^{2+} peut être soit oxydant soit réducteur.

Remarque :

Oxydant et réducteur forment des couples Ox/Red si lors de l'acceptation des électrons par un oxydant on obtient le réducteur conjugué.

Définition :

On appelle **nombre d'oxydation** le nombre d'électron qu'un élément chimique est susceptible d'accepter.

Exemples :

Il est relativement simple de déterminer le nombre d'oxydation d'un élément chimique lorsque sous forme réduite ou oxydé il ne participe pas à un édifice moléculaire neutre ou ionique. Par exemple pour le fer :

$$n.o(Fe) = 0 \quad n.o(Fe^{2+}) = +II \quad n.o(Fe^{3+}) = +III$$

Pour l'oxygène il faut retenir que lorsqu'il intervient dans une molécule dans laquelle il est l'élément le plus électronégatif ses nombres d'oxydations sont :

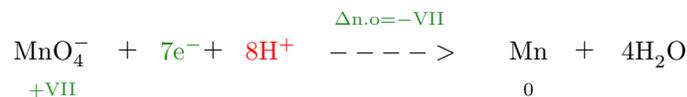
$$n.o(O_2) = 0 \quad n.o(O, H_2O) = -II \quad n.o(O, H_2O_2) = -I$$

dans le cas d'un peroxyde, comme le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée H_2O_2).

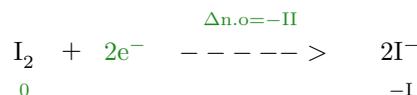
Un peu plus compliqué on peut donner l'exemple de l'ion permanganate MnO_4^- et tenter de trouver le nombre d'oxydation de Mn . Dans cet ion $\chi(O) > \chi(Mn)$ alors : $n.o(O) = -II$. En faisant un bilan des charges on trouve :

$$n.o(Mn, MnO_4^-) = +VII$$

Une fois le nombre d'oxydation connu on peut équilibrer les demi-équations d'oxydoréduction :



On commence par déterminer le nombre d'oxydation de l'élément chimique qui est réduit de gauche à droite et on équilibre les éléments du couple redox. On équilibre les électrons : en indiquant du côté de l'oxydant autant d'électron que la variation du nombre d'oxydation totale pour l'ensemble des oxydants présent à gauche. Enfin le nombre de charge est équilibré par des ions H^+ et l'hydrogène est équilibré en ajoutant de l'eau du côté du réducteur.



Remarques :

i- Une demi-équation d'oxydoréduction s'équilibre toujours **en milieu acide** $pH = 0$ avec des ions H^+ et toujours dans le sens de la réduction.

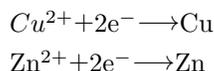
ii- L'espèce oxydante d'un couple correspond à l'espèce de plus haut nombre d'oxydation, le réducteur étant l'espèce de plus bas nombre d'oxydation.

Définition :

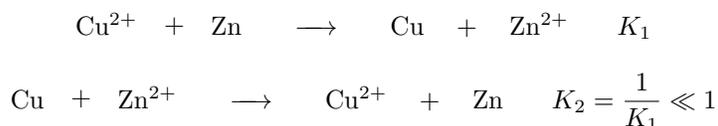
On appelle **réaction d'oxydo-réduction** la réaction entre les espèces oxydantes et réductrices de deux couples différents telle qu'au cours de la réaction, l'espèces oxydantes et réductrices de chacun des couples échangent le même nombre d'électrons.

Exemples :

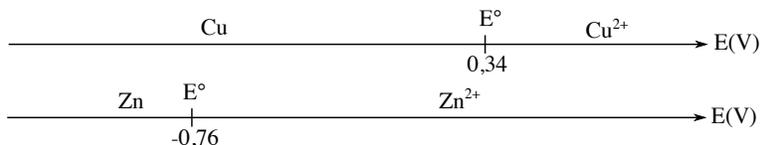
Soient les couples : Cu^{2+}/Cu de potentiel standard $E^\circ(Cu^{2+}/Cu)$ et Zn^{2+}/Zn de potentiel standard $E^\circ(Zn^{2+}/Zn)$. Les deux demi-équations redox à considérer sont :



Alors la réaction de l'oxydant Cu^{2+} sur le réducteur Zn s'exprime :



Afin de connaître le sens favorisé de la réaction on représente les diagramme de prédominance :



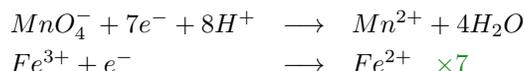
Cu^{2+} et Zn ont des domaines de prédominance disjoint, leur réaction est quantitative (la constante d'équilibre $K_1 \gg 1$).

Propriété :

Sur un diagramme de prédominance en potentiel, l'espèce oxydante du couple prédomine ou existe aux potentiels supérieurs au potentiel standard. L'espèce réductrice existe ou prédomine aux potentiels inférieurs au potentiel standard.

Exemple :

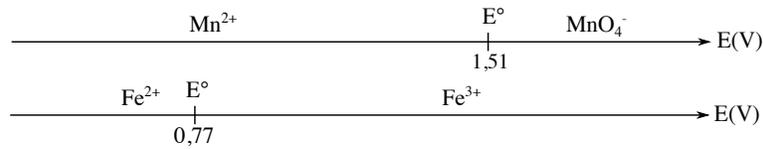
Considérons les couples : $\left\{ \begin{array}{l} MnO_4^-/Mn^{2+} \\ Fe^{3+}/Fe^{2+} \end{array} \right.$ Les demi-équations redox sont les suivantes :



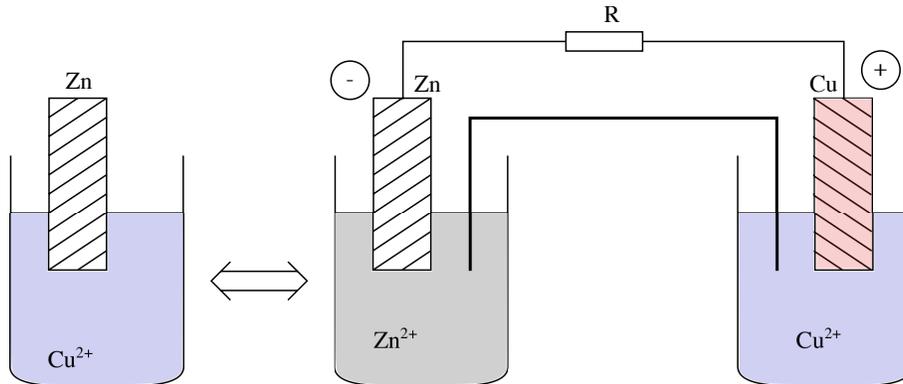
L'équation bilan de réaction des ions permanganates avec les ions fer (II) s'exprime :



A partir des diagrammes de prédominance des espèces :



Le sens spontané de la réaction est bien celui qui fait réagir les ions permanganate sur les ions Fe^{2+} . On peut aussi faire en sorte de forcer les réactions redox dans le sens non spontané. Pour cela on sépare les deux couples :



Dans ce système, le fonctionnement peut être réversible. Le fonctionnement spontané est celui d'une pile ou d'un accumulateur. Le fonctionnement inverse forcé s'appelle une électrolyse.

I.2 Cellule électrochimique

Définition :

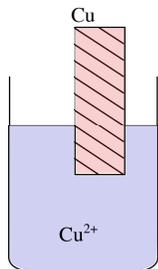
On appelle **cellule électrochimique** un système constitué de deux électrodes séparées par une jonction électrolytique (pont salin ou membrane poreuse)

Définition :

On appelle **électrode** l'association d'un couple oxydant-réducteur avec un conducteur métallique.

On peut distinguer différentes espèces d'électrode en fonction de la nature du conducteur métallique ou du couple redox.

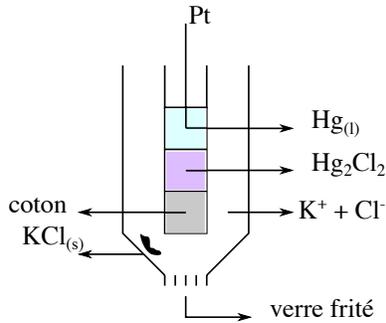
- **Electrode de première espèce :**



Le conducteur métallique constitue le réducteur du couple, la solution contenant l'oxydant. Par exemple : un électrode de cuivre : Cu a le rôle de réducteur et de conducteur métallique, tandis que Cu^{2+} est en solution.

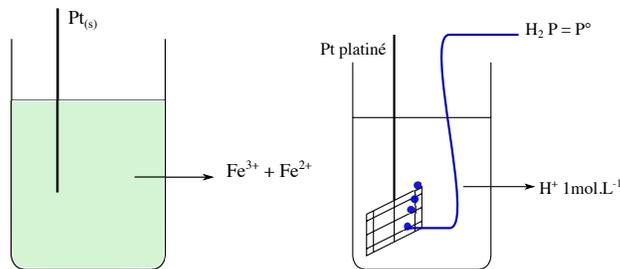
- **Electrode de deuxième espèce :**

Le métal réducteur du couple est mis en contact avec un sel peu soluble contenant l'oxydant du couple. Par exemple l'électrode au calomel saturé est une électrode de deuxième espèce contenant les couples Hg^+/Hg , mais Hg^{2+} est contenu dans un sel (le calomel) : Hg_2Cl_2



• **Electrode de troisième espèce :**

L'oxydant et le réducteur du couple sont en solution, le conducteur métallique étant un métal noble ou inerte. Par exemple l'électrode contenant le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} ou l'électrode standard à hydrogène.



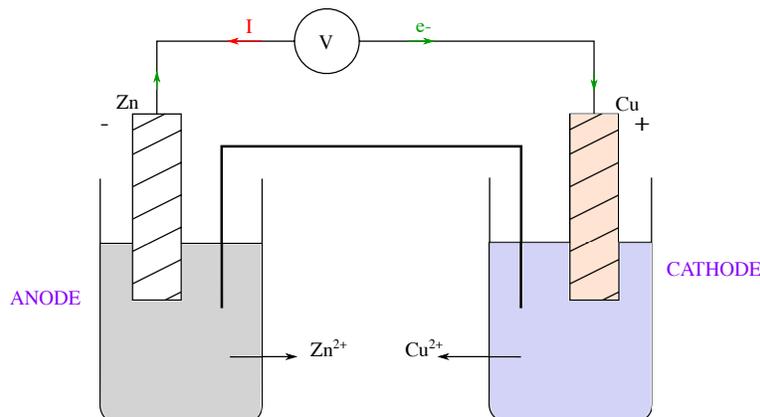
Définition :

On appelle **anode** l'électrode siège d'une oxydation.

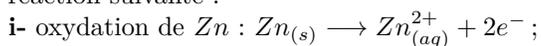
On appelle **cathode** l'électrode siège d'une réduction.

I.3 Travail électrique

Considérons la réaction spontanée suivante : $Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$. Comme vu précédemment cette réaction peut être réalisée au sein d'une pile (pile Daniell) en séparant dans deux électrodes différentes les deux couples considérés.



Le bilan de la réaction déjà connu nous permet de conclure que dans chaque électrode se produisent les demi-réaction suivante :



ii- réduction de Cu^{2+} : $Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$.

L'électrode de cuivre constitue la cathode siège d'une réduction et l'électrode de zinc l'anode siège d'une oxydation. On en déduit le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur : **de l'électrode de zinc vers l'électrode de cuivre**. Finalement on en déduit la polarité de chacune des électrodes.

Avec un voltmètre dans le circuit extérieur on peut considérer que $I \approx 0$, alors il n'y a pas d'effets irréversible, la transformation peut-être considéré telle que $\delta S_{créé} = 0$, soit un fonctionnement réversible de la pile.

Propriété :

Lors d'un fonctionnement réversible d'une cellule électrochimique le travail électrique de la cellule :

$$\delta W_{el} = -dq(E_+ - E_-)$$

est tel que : $\Delta_r G \cdot d\xi = \delta W_{el}$ avec :

- dq la charge échangée entre les deux électrodes comptée positivement au cours du fonctionnement de la pile.
- E_+ le potentiel de la borne +.
- E_- le potentiel de la borne -.

Considérons la cellule électrochimique précédemment représentée en révolution monobare $P = P_{ext} = cte$, et monotherme $T = T_{ext} = cte$.

Ce système n'échange pas de matière avec l'extérieur : $I = 0$, le premier principe s'exprime :

$$dU = \delta W_{el} + \delta W + \delta Q$$

On rappelle que par définition $\sum_i \nu_i \cdot \mu_i = \Delta_r G$. La première identité thermodynamique donne : $dU = T_{ext} dS - P_{ext} dV + \Delta_r G d\xi$.

En rassemblant les deux expressions :

$$T_{ext} \cdot dS - P_{ext} \cdot dV + \Delta_r G \cdot d\xi = \delta W_{el} + \delta W + \delta Q$$

avec $\delta W = -P_{ext} \cdot dV$:

$$T_{ext} \cdot dS + \Delta_r G \cdot d\xi = \delta W_{el} + \delta Q.$$

Le second principe : $dS = \delta S_{ech} + \delta S_{cr} = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_{cr}$ d'où :

$$T_{ext} \cdot \delta S_{cr} + \delta Q + \Delta_r G \cdot d\xi = \delta W_{el} + \delta Q$$

Alors :

$$\Delta_r G \cdot d\xi = \delta W_{el} - T_{ext} \cdot \delta S_{cr}$$

En l'absence de courant circulant dans le circuit extérieur $\delta S_{cr} = 0$ (pas d'effet Joule), on retrouve bien l'expression recherchée :

$$\Delta_r G \cdot d\xi = \delta W_{el}$$

Remarques :

i- $\Delta_r G \cdot d\xi$ est le travail chimique récupérable. Il correspond au travail électrique maximal récupérable. En effet en l'absence de perte toute l'énergie chimique est convertie en énergie électrique.

ii- δW_{el} correspond au travail électrique, celui-ci est maximal lorsqu'aucun courant ne circule dans le circuit extérieur, c'est-à-dire en l'absence d'effet Joule.

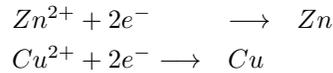
Propriété :

Dans le cas d'une cellule électrochimique le travail chimique de la réaction $\Delta_r G \cdot d\xi$ apparaît comme le travail électrique maximal récupérable par un opérateur extérieur.

Remarque :

En pratique le fonctionnement est réversible si $I \approx 0$.

On avait précédemment :



Ecrivons l'oxydation du zinc dans le sens où elle se fait effectivement : $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$. Un bilan de matière donne :

	Cu^{2+}	+	Zn	\longrightarrow	Zn^{2+}	+	Cu
EI	n_1		n_0		n_3		n_2
Eint	$n_1 - d\xi$		$n_0 - d\xi$		$n_3 + d\xi$		$n_2 + d\xi$

Ce qui sur la demi-équation redox du zinc donne :

	Zn	\longrightarrow	Zn^{2+}	+	$2.e^-$
EI	n_0		n_3		
Eint	$n_0 - d\xi$		$n_3 + d\xi$		$2.d\xi$

Au cours du fonctionnement de la pile, il y a échange de $2d\xi$ moles d'électron. Or la charge élémentaire est : $e = 1,6.10^{-19} \text{ C}$, alors la charge d'une mole d'électrons est :

$$1,6.10^{-19} \cdot \mathcal{N}_A = 6,02.10^{23} \times 1,6.10^{-19} = 96400 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On note $1\mathcal{F} = 96400 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 1 Faraday. La charge totale échangée pour un avancement $d\xi$ de la réaction de fonctionnement de la pile est donc :

$$dq = 2d\xi \cdot \mathcal{F}$$

Propriété :

Au cours du fonctionnement spontané de la cellule électrochimique, les deux électrode ont échangé une charge dq pour un avancement $d\xi$ de la réaction bilan tel que :

$$dq = n\mathcal{F}d\xi$$

avec n le nombre commun d'électrons échangé par les couples ; \mathcal{F} la constante de Faraday.

Lors d'un fonctionnement réversible de la cellule ($I \approx 0$) :

$$\begin{aligned} \Delta_r G d\xi &= -n\mathcal{F}(E_+ - E_-)d\xi \\ \Delta_r G &= -n\mathcal{F}(E_+ - E_-) \end{aligned}$$

Remarque :

Le travail d'une charge q dans une différence de potentiel : $V_1 - V_2$ s'exprime : $q \cdot (V_1 - V_2)$. Le signe moins présent dans l'expression précédente vient du fait qu'on considère $dq > 0$ alors que les charges échangées sont des électrons.

Définition :

On appelle **travail électrique** d'un électron dans une différence de potentielle U :

$$W_{el} = -e \cdot U$$

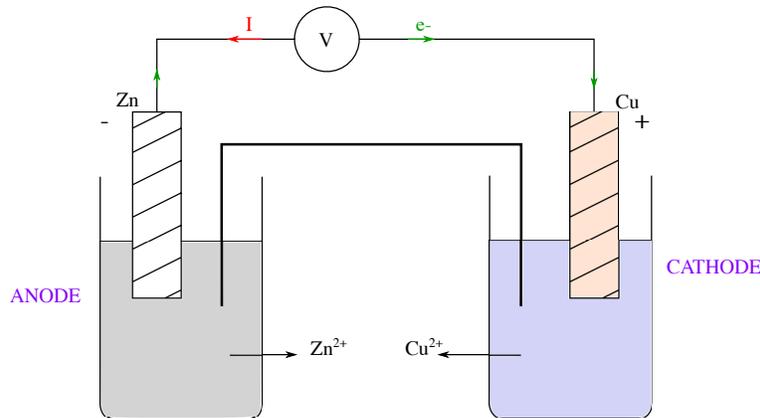
II Loi de Nernst

II.1 Quotient de réaction

Définition :

On appelle **potentiel électrode**, notée E , la différence de potentiel mesurée à $pH = 0$ entre l'électrode considérée et l'électrode standard à hydrogène (ESH).

Revenons à l'exemple précédent de la pile Daniell :



La réaction décrivant le fonctionnement de cette pile est :



Supposons un fonctionnement réversible : $I \approx 0$ et donc $\delta S_{cr} = 0$. Nous avons déjà montré que :

$$\begin{aligned} \Delta_r G d\xi &= \delta W_{el} \\ &= dq(E_+ - E_-) \end{aligned}$$

avec $dq = -n\mathcal{F}d\xi$:

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}(E_+ - E_-)$$

et par définition : $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i$, soit dans notre cas :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \mu(\text{Cu}) + \mu(\text{Zn}^{2+}) - \mu(\text{Cu}^{2+}) - \mu(\text{Zn}) \\ &= \mu^\circ(\text{Cu}) + RT \ln(a(\text{Cu})) + \mu^\circ(\text{Zn}^{2+}) + RT \ln(a(\text{Zn}^{2+})) - \mu^\circ(\text{Cu}^{2+}) - RT \ln(a(\text{Cu}^{2+})) - \mu^\circ(\text{Zn}) - RT \ln(a(\text{Zn})) \end{aligned}$$

En rassemblant les grandeurs standard pour faire apparaître l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G = \mu^\circ(\text{Cu}) - \mu^\circ(\text{Cu}^{2+}) + RT \ln \frac{a(\text{Cu})}{a(\text{Cu}^{2+})} - \left(\mu^\circ(\text{Zn}) - \mu^\circ(\text{Zn}^{2+}) + RT \ln \frac{a(\text{Zn})}{a(\text{Zn}^{2+})} \right)$$

On remarque que l'enthalpie libre de réaction s'écrit comme la différence entre deux quantités propre à chaque couple oxydant-réducteur, ici Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn .

En reformulant la relation : $\Delta_r G = -n\mathcal{F}(E_+ - E_-)$ qui dans notre cas de figure peut s'écrire :

$$\Delta_r G = -2\mathcal{F}E_+ + 2\mathcal{F}E_-$$

Définition :

On appelle **force électromotrice** ou f.e.m, notée e d'une pile, la différence de potentiel à courant nul entre la cathode et l'anode. Dans les conditions standard on parle de **f.e.m standard** notée e° en V.

Propriété :

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= -n \cdot \mathcal{F} \cdot e \\ \Delta_r G^\circ &= -n \cdot \mathcal{F} \cdot e^\circ\end{aligned}$$

Comme $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r) = -n \cdot \mathcal{F} \cdot e^\circ + RT \ln(Q_r) = -n \cdot \mathcal{F} \cdot e$ on trouve :

$$e = e^\circ - \frac{RT}{n \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln(Q_r)$$

Remarques :

i- La constante $\frac{RT}{\mathcal{F}} \times \ln(10)$ pour $T = 298 \text{ K}$ donne :

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \times \ln(10) = \frac{8,314.298}{96400} \times \ln(10) = 0,059 \approx 0,06 \text{ V}$$

On trouve alors l'expression de la f.e.m en fonction de la f.e.m standard :

$$e = e^\circ - \frac{0,06}{n} \log(Q_r)$$

ii- La f.e.m d'une pile s'exprime par rapport à une référence standard, sa mesure est une image du travail chimique fournie par la réaction bilan au cours du fonctionnement de la pile.

II.2 Enthalpie libre de demi-réaction d'oxydoréduction

Définition :

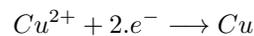
On appelle **enthalpie libre de demi-équation rédox** notée

$$\tilde{\Delta}_r G$$

l'enthalpie libre de réaction associée à une demi-équation rédox écrite dans le sens de la réduction à $pH = 0$.

On rencontre aussi les notations : $\Delta_{1/2} G$; $\Delta_r G_{1/2}$ de même pour les grandeurs standard.

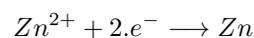
Exemples :



L'enthalpie libre de demi-équation s'exprime : $\tilde{\Delta}_r G(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \tilde{\Delta}_r G^\circ + RT \cdot \ln \frac{a(\text{Cu})}{a(\text{Cu}^{2+})}$.

En utilisant les potentiel chimique : $\tilde{\Delta}_r G(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i$ pour une demi-équation rédox, sachant que les électrons n'interviennent pas :

$$\tilde{\Delta}_r G(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \mu^\circ(\text{Cu}) - \mu^\circ(\text{Cu}^{2+}) + RT \cdot \ln \frac{a(\text{Cu})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$



L'enthalpie libre de demi-équation s'exprime : $\tilde{\Delta}_r G(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \tilde{\Delta}_r G^\circ + RT \cdot \ln \frac{a(\text{Zn})}{a(\text{Zn}^{2+})}$.

Et de même :

$$\tilde{\Delta}_r G(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \mu^\circ(\text{Zn}) - \mu^\circ(\text{Zn}^{2+}) + RT \cdot \ln \frac{a(\text{Zn})}{a(\text{Zn}^{2+})}$$

Alors la relation précédemment trouvée :

$$\Delta_r G = \mu^\circ(\text{Cu}) - \mu^\circ(\text{Cu}^{2+}) + RT \ln \frac{a(\text{Cu})}{a(\text{Cu}^{2+})} - \left(\mu^\circ(\text{Zn}) - \mu^\circ(\text{Zn}^{2+}) + RT \ln \frac{a(\text{Zn})}{a(\text{Zn}^{2+})} \right)$$

S'exprime avec cette notation :

$$\Delta_r G = \tilde{\Delta}_r G(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \tilde{\Delta}_r G(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

II.3 Loi de Nernst

Repartant de cette dernière expression : $\Delta_r G = \tilde{\Delta}_r G(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \tilde{\Delta}_r G(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$, et avec :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= -2\mathcal{F}E_+ + 2\mathcal{F}E_- \\ \Delta_r G &= -2\mathcal{F}E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 2\mathcal{F}E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \end{aligned}$$

avec $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ le potentiel d'électrode du couple Cu^{2+}/Cu , également potentiel de la cathode et $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ potentiel électrode du couple Zn^{2+}/Zn également potentiel de l'anode. Par identification on trouve :

$$\tilde{\Delta}_r G(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = -2\mathcal{F}.E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \tilde{\Delta}_r G^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + R.T \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu})}$$

$$\tilde{\Delta}_r G(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -2\mathcal{F}.E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \tilde{\Delta}_r G^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + R.T \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Zn})}$$

Ainsi :

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = -\frac{\tilde{\Delta}_r G^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}{2\mathcal{F}} - \frac{R.T}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a(\text{Cu})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

Définition :

On appelle **potentiel standard** d'un couple oxydant-réducteur, noté E° , la grandeur telle que :

$$\tilde{\Delta}_r G^\circ = -n.\mathcal{F}.E^\circ$$

avec n le nombre d'électrons échangés dans la demi-équation rédox écrite dans le sens de la réduction à $pH = 0$. Son unité est le volt.

Alors :

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu})}$$

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu})} \quad \text{à 298 kelvin.}$$

Propriété :

Les grandeurs de demi-équation rédox sont toujours définies pour les demi-réaction écrite dans le sens de la réduction à $pH = 0$.

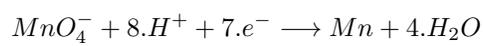
Propriété :

A l'équilibre thermodynamique, le potentiel électrode d'un couple oxydant/réducteur est donné par la loi de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n.\mathcal{F}} \log \frac{a(\text{espèces côtés oxydant})^{\nu_{ox}}}{a(\text{espèces côtés réducteur})^{\nu_{red}}}$$

avec n le nombre d'électrons échangés dans la demi-équation.

Exemple :



$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}) + \frac{0,06}{7} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{a(\text{Mn}_{(s)}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})^4}$$