

Chapitre TRF 14

Thermodynamique de l'oxydoréduction

Sommaire

I. Couple oxydant/réducteur et potentiel d'électrode

- I.1. Rappels : Couple oxydant/réducteur et relation de Nernst
- I.2. Relation entre E° et enthalpie libre standard de demi-réaction
- I.3. Effet d'un deuxième équilibre sur le potentiel standard

II. Evolution spontanée et équilibre

- II.1. Equilibre d'un système électrochimique
- II.2. Evolution d'un système électrochimique
- II.3. Réaction par l'intermédiaire d'un conducteur électronique

III. Transformations forcées

Ce chapitre effectue la jonction entre deux thèmes abordés séparément : l'oxydoréduction, notamment étudiée dans le chapitre TRF 09 (Piles), et la thermodynamique des équilibres chimiques (TRF 13). Il a donc pour objectif de permettre l'utilisation des concepts introduits en thermodynamique (grandeurs standard de réaction) dans le contexte de l'oxydoréduction. L'enjeu est important : les dispositifs de stockage d'énergie sous forme électrochimique sont très présents, avec le développement de l'"électronique nomade" (ordinateurs, smartphones, mais aussi à une échelle voiture), et les performances attendues de plus en plus complexes (puissance, durée de vie, vitesse de recharge, recyclabilité, ...).

I. Couple oxydant/réducteur et potentiel d'électrode

I.1. Rappels : Couple oxydant/réducteur et relation de Nernst

En chimie des réactions acido-basiques, on utilise la notion de couple acide/base, caractérisé par une grandeur thermodynamique notée pK_a , de particule échangée H^+ , et un paramètre de description du milieu, le pH.

En chimie des réactions d'oxydoréduction, on utilise la notion de couple oxydant/réducteur, caractérisé par une grandeur thermodynamique notée E° , de particule échangée e^- , et un paramètre de description du milieu, le potentiel d'électrode E .

Il existe une relation entre pH d'une solution et pK_a du couple acide/base présent, ce qui ouvre la voie aux diagrammes de prédominance et de distribution.

Application 1 Rappeler cette relation, dite relation de Henderson.

Il existe une relation analogue pour l'oxydoréduction, dite relation de Nernst :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_{i \neq e^-} a_i^{\nu_i} \right) \\ &= E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\prod_{i \neq e^-} a_i^{\nu_i} \right) \text{ à } 25^\circ\text{C} \end{aligned}$$

en écrivant la demi-équation dans le sens de l'oxydation, E° est le potentiel standard du couple (en V), R la constante d'état des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T la température (en K), n est le nombre d'électrons échangés dans la demi-équation, F la constante de Faraday ($F \approx 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), .

Attention !

Dans le cas où d'autres espèces que l'oxydant et le réducteur ($H^+_{(aq)}$ le plus souvent) interviennent dans la demi-équation, leurs activités doivent être prises en compte dans la loi de Nernst.

Attention !

Il ne faut pas mélanger les deux expressions : $\frac{RT}{nF}$ avec \ln , $\frac{0,06}{n}$ avec \log .

**Attention !**

Vigilance sur le sens d'écriture de la demi-équation pour que les coefficients stoechiométriques soient corrects.

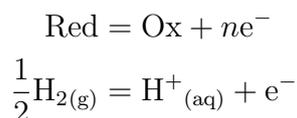
Deux conditions doivent être vérifiées pour écrire la relation de Nernst :

- la composition macroscopique du système ne doit pas varier.
- tous les espèces doivent être présentes.

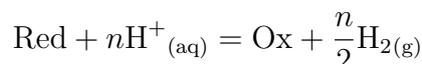
Cette situation est qualifiée d'équilibre électrochimique (de manière analogue aux équilibres chimiques étudiés dans TRF 13)

I.2. Relation entre E° et enthalpie libre standard de demi-réaction

Considérons la demi-équation d'oxydoréduction suivante : $\text{Red} = \text{Ox} + ne^-$. Nous ne pouvons pas écrire directement l'expression pour un équilibre usuel $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$ car se pose la question de la définition de l'activité de l'électron. Pour contourner ce problème, nous allons considérer l'équilibre entre le réducteur et les ions oxonium (du couple $\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$) en combinant :



Nous obtenons ainsi :



(L'équation paraît ne pas être équilibrée à cause des notations Red et Ox sans charges).

Pour cet équilibre nous pouvons écrire :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}} \times a_{\text{H}_{2(\text{g})}}^{\frac{n}{2}}}{a_{\text{Red}} \times a_{\text{H}^+_{(\text{aq})}}^n} \right)$$

Si nous nous plaçons dans des conditions telles que $a_{\text{H}_{2(\text{g})}} = 1$ et $a_{\text{H}^+_{(\text{aq})}} = 1$, nous obtenons :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right)$$

Or les conditions précédentes ($P_{\text{H}_2} = P^\circ = 1,0 \text{ bar}$; $[\text{H}^+] = C^\circ = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) sont celles de l'électrode de référence absolue, l'électrode standard à hydrogène (ESH). Par convention, le potentiel associé à cette électrode est nul : $E_{\text{ESH}} = 0,0 \text{ V}$. La différence de potentiel $e = E - E_{\text{ESH}}$ entre les deux électrodes suit alors la loi de Nernst du couple Ox/Red :

$$e = E - E_{\text{ESH}} = E = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right)$$

soit :

$$nFE = nFE^\circ(\text{Ox/Red}) + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right)$$

Il est possible de montrer que l'analogie entre cette expression et la précédente n'est pas une coïncidence, et que :

$$\Delta_r G = nFE \text{ et } \Delta_r G^\circ = nFE^\circ(\text{Ox/Red})$$

pour une demi-équation écrite dans le sens de l'oxydation.

Remarque

Du fait des conventions choisies en électrochimie qui font du couple $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ une référence, le potentiel E est numériquement égal à la différence de potentiel de la pile. Par extension, on utilise la relation $\Delta_r G = nFE$, montrée pour l'équation d'oxydoréduction précédente, pour la demi-équation $\text{Red} = \text{Ox} + ne^-$. La notation avec un r en indice est donc abusive, mais effectuée car la grandeur $\Delta_r G^\circ$ pourra être combinée avec celles étudiées avec les équilibres chimiques généraux dans TRF 13. Un choix différent peut être effectué, en notant $\Delta \tilde{G}^\circ$ ou $\Delta_{\frac{1}{2}} G^\circ$ la grandeur pour la demi-équation.

A retenir

Pour une demi-équation de la forme $\text{Red} = \text{Ox} + ne^-$: $\Delta_r G^\circ = nFE^\circ(\text{Ox/Red})$

Attention !

Si la demi-équation est écrite dans le sens $\text{Ox} + ne^- = \text{Red}$, il faut alors écrire $\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ(\text{Ox/Red})$.

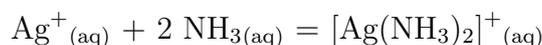
Cette relation va nous permettre d'appliquer les lois des équilibres chimiques étudiées dans le chapitre TRF 13 aux demi-équations d'oxydoréduction, ce qui n'était pas possible jusqu'à présent car E° n'est pas une constante d'équilibre, contrairement à K_a ou K_s (ce qui rend possible l'application de la relation $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$).

I.3. Effet d'un deuxième équilibre sur le potentiel standard

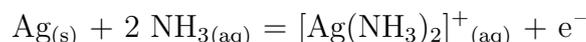
Considérons une solution contenant des ions $\text{Ag}^+_{(aq)}$ à la concentration $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dans laquelle nous immergeons une lame d'argent. Les deux espèces du couple $\text{Ag}^+_{(aq)} / \text{Ag}_{(s)}$ de potentiel standard à 25°C égal à $0,80 \text{ V}$, sont présentes. A l'équilibre électrochimique, le potentiel de l'électrode d'argent peut se calculer par la relation de Nernst :

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+_{(aq)}/\text{Ag}_{(s)}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \right) = 0,80 + 0,06 \log \left(\frac{1,0 \times 10^{-2}}{1,0} \right) = 0,68 \text{ V}$$

Nous ajoutons à la solution précédente quelques gouttes d'ammoniaque $\text{NH}_{3(aq)}$ concentré. Il se forme alors une molécule appelée complexe diammineargent (I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{(aq)}$, selon l'équation :



Cet équilibre ne relève pas de l'oxydoréduction : le nombre d'oxydation de l'argent vaut 1 dans les deux espèces et n'est donc pas changé lors de la réaction. Cette transformation est thermodynamiquement très favorable aux produits (la constante d'équilibre associée, notée β_2 , vaut $10^{7,4}$). Il pourrait donc paraître plus pertinent de considérer que l'argent au degré d'oxydation +I est représenté par le complexe (la concentration résiduelle $[\text{Ag}^+]$ est très faible). Le couple considéré serait donc $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{(aq)} / \text{Ag}_{(s)}$. La demi-équation associée est :



La relation de Nernst s'écrit alors :

$$E = E^\circ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{(aq)}/\text{Ag}_{(s)}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] \times C^\circ}{[\text{NH}_3]^2} \right)$$

⚠ Attention !

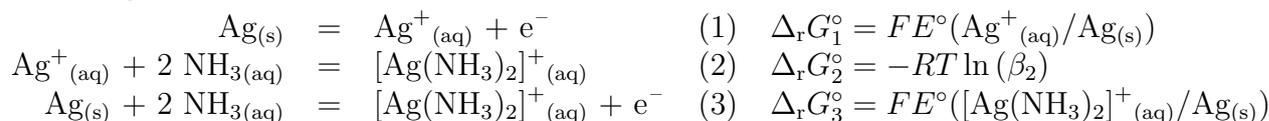
Le potentiel standard n'est pas celui du couple $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$.

🔍 Remarque

Nous pourrions également considérer qu'il reste des traces d'ions Ag^+ non complexés (= n'ayant pas réagi), et appliquer la relation de Nernst au couple $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$ en prenant pour concentration celle de ces traces.

Il vient alors une question essentielle. Le potentiel indiqué par l'électrode d'argent est-il celui calculé avec le couple $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$ (en supposant le potentiel standard associé connu) ou celui calculé avec le couple $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$? La réponse est en fait simple : les deux valeurs sont identiques ! Quelle que soit la forme considérée pour $\text{Ag}(\text{I})$, la valeur est la même, car les potentiels standard sont différents, mais liés. Cette situation est à rapprocher de la détermination du pH d'une solution : il prend une valeur unique, même si plusieurs couples de $\text{p}K_a$ différents sont présents.

Si nous souhaitons appliquer la relation de Nernst au couple avec le complexe, nous devons connaître le potentiel standard associé. Nous souhaitons donc calculer le potentiel standard associé au couple $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$ à partir de celui associé au couple $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$ et de la constante globale de formation du complexe β_2 . Les trois équations impliquées sont donc :



Comme (3) = (1) + (2), $\Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ$, donc :

$$\begin{aligned} E^\circ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) &= E^\circ(\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) - \frac{RT}{F} \ln(\beta_2) \\ &= E^\circ(\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) - 0,06 \log(\beta_2) \\ &= 0,80 - 0,06 \times 7,4 \\ &= 0,36 \text{ V} \end{aligned}$$

♥ A retenir

Pour calculer un potentiel standard à partir d'autres données thermodynamiques, il faut écrire les équilibres correspondant à ces données, et les combiner pour obtenir la demi-équation associée au couple étudié.

Application 2 Calculer les potentiels standard des couples suivants : $\text{HO}^-_{(\text{aq})}/\text{H}_2(\text{g})$ (utile pour les piles en milieu basique), $\text{AgCl}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$, $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$.

Données :

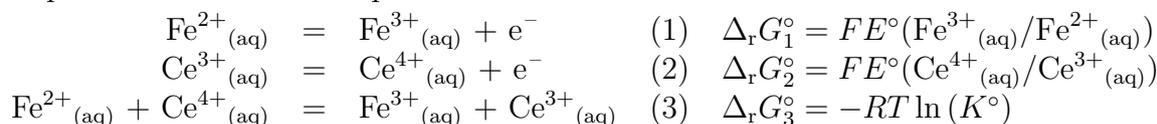
$$\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,7; K_e = 10^{-14,0}$$

Couple	$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$	$\text{Cu}^+_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$
E° (V)	0,00	0,80	0,52	0,16

II. Evolution spontanée et équilibre

II.1. Equilibre d'un système électrochimique

Considérons la réaction d'oxydoréduction entre les ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et les ions $\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}$ (Ce est le symbole du cérium). Les couples mis en jeu sont $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}$. Les demi-équations associées et l'équation-bilan sont :



Application 3 Calculer la constante d'équilibre K° avec les outils développés dans le chapitre TRF 13. Données à 25 °C : $E^\circ(\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}) = 1,72 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = 0,77 \text{ V}$

Comme (3) = (1) - (2) nous pouvons écrire $\Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ$, soit :

$$-RT \ln(K^\circ) = FE^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) - FE^\circ(\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})})$$

ou encore

$$\ln(K^\circ) = \frac{F}{RT} (E^\circ(\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}))$$

donc

$$\log(K^\circ) = \frac{\ln(K^\circ)}{\ln(10)} = \frac{F}{RT \ln(10)} (E^\circ(\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}))$$

et à 25 °C

$$\log(K^\circ) = \frac{1}{0,06} (E^\circ(\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}))$$

Application numérique

$$\log(K^\circ) = \frac{1}{0,06} (1,72 - 0,77) = 15,8$$

A retenir

La constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction s'obtient en combinant les données thermodynamiques associées aux demi-équations et celles de l'équilibre étudié. Les relations obtenues sont de la forme $\Delta_r G^\circ = n_{\text{éch.}} F \Delta E^\circ$ ou encore $\log(K^\circ) = \frac{n_{\text{éch.}}}{0,06} \Delta E^\circ$. $n_{\text{éch.}}$ est le nombre d'électrons échangés et ΔE° la différence des potentiels standard.

Attention !

Il est recommandé de retrouver ces relations dans chaque cas traité, par la méthode développée précédemment. Cela évite notamment les erreurs de signe sur ΔE° ou les erreurs sur le terme $n_{\text{éch.}}$.

Application 4 Calculer la constante d'équilibre associée à la réaction entre l'ion permanganate $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$ et les ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}_{(\text{aq})}$.

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}) = E_1^\circ = 1,51 \text{ V} ; E^\circ(\text{CO}_2(\text{g})/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}_{(\text{aq})}) = E_2^\circ = -0,49 \text{ V}.$$

Remarque

La valeur de la constante thermodynamique ne dépend que des potentiels standard. Ceci est à rapprocher du fait que dans le chapitre TRF 13 les grandeurs d'équilibre provenaient également des grandeurs standard : K° , $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$.

Avec cette expression de la constante d'équilibre nous pouvons retrouver une propriété intéressante à l'équilibre :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]_{\text{éq}}}{[\text{Ce}^{3+}]_{\text{éq}}} \right) \\ &= E^\circ(\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}) + 0,06 \log \left(\frac{1}{K^\circ} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}} \right) \\ &= E^\circ(\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}) - 0,06 \log(K^\circ) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}} \right) \\ &= E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}} \right) \end{aligned}$$

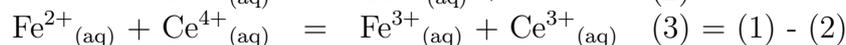
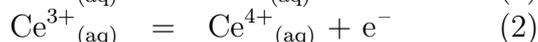
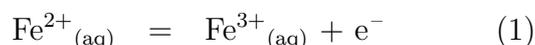
A retenir

Le potentiel d'une électrode plongeant dans la solution à l'équilibre suit la loi de Nernst pour les deux couples présents.

A l'équilibre, il est donc possible de choisir le couple avec lequel il est le plus facile de calculer la valeur du potentiel (parce que les concentrations sont calculées facilement).

II.2. Evolution d'un système électrochimique

Nous venons de décrire l'état d'équilibre, dans lequel la loi de Nernst appliquée aux deux couples fournit la même valeur de potentiel, celle que prendrait une électrode immergée dans la solution. Dans ce paragraphe, nous allons caractériser les systèmes hors équilibre. Revenons à l'exemple de la réaction entre l'ion fer (II) et l'ion cérium (IV). Les équations étudiées sont :



Nous souhaitons pouvoir prédire le sens d'évolution d'un système contenant ces différentes espèces. La première méthode consiste à calculer le quotient réactionnel Q_r et à le comparer à la constante d'équilibre K° , comme pour n'importe quel équilibre chimique. La deuxième méthode, spécifique aux réactions d'oxydoréduction, consiste à utiliser la notion de potentiel électrique.

Comme étudié dans le chapitre TRF 13, le critère d'évolution peut s'exprimer $\Delta_r G d\xi \leq 0$. Le sens d'évolution du système est donc gouverné par le signe de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$, qui peut s'écrire $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r) = -RT \ln(K^\circ) + RT \ln(Q_r) = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right)$.

Dans l'exemple étudié :

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= RT \ln(Q_r) - RT \ln(K^\circ) \\ &= RT \ln\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]}\right) - RT \ln\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}[\text{Ce}^{3+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}[\text{Ce}^{4+}]_{\text{éq}}}\right) \\ &= RT \ln\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) - RT \ln\left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}\right) - RT \ln\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}}\right) + RT \ln\left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]_{\text{éq}}}{[\text{Ce}^{3+}]_{\text{éq}}}\right)\end{aligned}$$

Considérons le potentiel qui serait calculé par la relation de Nernst pour chacun de ces couples, en ne se préoccupant pas des conditions d'application de celle-ci (nous notons alors ce potentiel, sans réalité physique, $E_{\text{calc.}}$) :

$$\begin{aligned}E_{\text{calc.}}(\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}) &= E^\circ(\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}) + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}\right) \\ E_{\text{calc.}}(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) &= E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)\end{aligned}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= F(E_{\text{calc.}}(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})})) \\ &\quad - F(E_{\text{calc.}}(\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}) - E^\circ(\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})})) \\ &\quad - F(E_{\text{éq}} - E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})})) \\ &\quad + F(E_{\text{éq}} - E^\circ(\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})})) \\ &= F(E_{\text{calc.}}(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) - E_{\text{calc.}}(\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}))\end{aligned}$$

De manière générale, pour une réaction entre Ox_1 et Red_2 ,

$$\Delta_r G d\xi = -n_{\text{éch.}} F (E_{\text{calc.}}(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) - E_{\text{calc.}}(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)) d\xi \leq 0$$

avec $n_{\text{éch.}}$ le nombre d'électrons échangés lors de la réaction entre Ox_1 et Red_2 , $E_{\text{calc.}}(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)$ le potentiel calculé par la relation de Nernst pour le couple 1 et $E_{\text{calc.}}(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$ le potentiel calculé par la loi de Nernst pour le couple 2.

Lorsque le potentiel $E_{\text{calc.}}(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)$ calculé par la loi de Nernst pour le couple 1 est supérieur au potentiel $E_{\text{calc.}}(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$ calculé par la loi de Nernst pour le couple 2 (c'est-à-dire le potentiel associé à l'oxydant considéré comme réactif est supérieur au potentiel associé au réducteur considéré comme réactif), l'enthalpie libre de réaction est négative : le système évolue dans le sens direct (consommation de Ox_1 et de Red_2).

Cela va entraîner ici la consommation d'ions Fe^{2+} pour former des ions Fe^{3+} . La concentration en ions Fe^{2+} va donc diminuer alors que celle en ions Fe^{3+} va augmenter, ce qui entraîne une augmentation du potentiel $E_{\text{calc.}}(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})})$. De la même manière $E_{\text{calc.}}(\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})})$ diminue. Avec les notations précédentes, $E_{\text{calc.}}(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)$ diminue quand $E_{\text{calc.}}(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$ augmente, donc l'enthalpie libre de réaction tend progressivement vers 0. Les potentiels calculés des deux couples sont alors égaux, ce qui correspond à l'équilibre.

Application 5 On considère les couples d'une application précédente. Les potentiels calculés par la relation de Nernst sont les suivants :

$$E_{\text{calc.}}(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E_1 = 1,41 \text{ V}$$

$$E_{\text{calc.}}(\text{CO}_2(\text{g}) / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = E_2 = -0,52 \text{ V}.$$

Décrire l'évolution du système.

Souvent dans le calcul du potentiel par la relation de Nernst le terme en activités est faible devant le potentiel standard. La comparaison des potentiels standard fournit alors le même résultat que la comparaison des potentiels calculés par la relation de Nernst. C'est pourquoi il est parfois indiqué une prévision de sens d'évolution à partir des potentiels standard. Ce n'est pas rigoureux. Les potentiels standard E° permettent de connaître la composition à l'équilibre, puisqu'ils sont liés à l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$. Pour prévoir l'évolution d'un système, c'est un problème d'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$, donc de potentiel E . Il est donc essentiel de bien différencier les relations avec des grandeurs standard des autres, et de prêter attention aux éventuels abus.

♥ A retenir

Soit un système chimique dans lequel il peut se dérouler un équilibre d'oxydoréduction à partir de Ox_1 et de Red_2 . Son enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ se calcule à partir des potentiels de Nernst des couples mis en jeu selon :

$$\Delta_r G = -n_{\text{éch.}} F (E_{\text{calc.}}(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) - E_{\text{calc.}}(\text{Ox}_2/\text{Red}_2))$$

avec :

- $n_{\text{éch.}}$ le nombre d'électrons échangés lors de la réaction,
- $E_{\text{calc.}}(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)$ le potentiel de Nernst pour le couple 1,
- $E_{\text{calc.}}(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$ le potentiel de Nernst pour le couple 2.



Attention !

Les potentiels $E_{\text{calc.}}$ calculés par la loi de Nernst, simplement appelés potentiels de Nernst, n'ont pas de signification physique si le système n'est pas à l'équilibre électrochimique.

II.3. Réaction par l'intermédiaire d'un conducteur électronique

Il existe deux grands types de situation pour une réaction d'oxydoréduction de la forme $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 = \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$ (équation simplifiée par commodité, les coefficients stœchiométriques peuvent être différents de un, d'autres espèces peuvent intervenir) :

- La réaction directe : Ox_1 et Red_2 sont au contact l'un de l'autre, le transfert d'électrons s'effectue directement.
- La pile : Ox_1 et Red_2 sont physiquement séparés, le transfert d'électrons est effectué par un milieu tiers (conducteur métallique).

Les raisonnements effectués précédemment sont valides dans les deux cas. La différence essentielle est que les potentiels calculés $E_{\text{calc.}}$ n'ont aucune réalité physique dans le cas de la réaction directe, alors qu'ils correspondent au potentiel de chaque demi-pile lorsque la pile cesse de débiter (ouverture du circuit).

Dans ce cas la relation $\Delta_r G = -n_{\text{éch.}} F (E_{\text{calc.}}(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) - E_{\text{calc.}}(\text{Ox}_2/\text{Red}_2))$ fait apparaître la tension à vide e de la pile :

$$\Delta_r G = -n_{\text{éch.}} F e$$

La tension à vide d'une pile décroît donc progressivement, au fur et à mesure que la réaction se déroule. La pile atteint théoriquement un état pour lequel la différence de potentiel entre les deux bornes est nulle, en pratique elle est usée lorsque la tension à ses bornes ou le courant qu'elle débite n'est plus suffisant pour alimenter l'objet.

Application 6 Soit la pile Daniell suivante :

- Compartiment 1 contenant une lame de zinc immergée dans une solution de sulfate de zinc de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Compartiment 2 contenant une lame de cuivre immergée dans une solution de sulfate de cuivre de concentration $C_2 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Calculer la tension à vide, l'enthalpie libre de réaction et décrire l'évolution spontanée.

Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$; $F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

♥ A retenir

L'énergie chimique d'une réaction d'oxydoréduction peut être utilisée pour produire un courant électrique. Pour cela il faut utiliser deux électrodes distinctes : l'électrode où se produit l'oxydation est appelée anode, celle où se déroule la réduction est la cathode. La tension à vide est directement reliée à l'enthalpie libre de réaction par $\Delta_r G = -n_{\text{éch.}} F e$.

La mesure de la tension à vide $e = E_{\oplus} - E_{\ominus}$, permet donc de déterminer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$. Dans les conditions standard :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= -n_{\text{éch.}} F e^\circ \\ \Delta_r S^\circ &= -\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = n_{\text{éch.}} F \frac{de^\circ}{dT} \\ \Delta_r H^\circ &= \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ = n_{\text{éch.}} F \left(T \frac{de^\circ}{dT} - e^\circ \right) \end{aligned}$$

Le coefficient $\frac{de^\circ}{dT}$ est appelé coefficient de température de la pile.

♥ A retenir

La mesure de la tension à vide standard à différentes températures permet de connaître les grandeurs thermodynamiques standard associées à la réaction de pile :

$$\Delta_r G^\circ = -n_{\text{éch.}} F e^\circ \qquad \Delta_r S^\circ = n_{\text{éch.}} F \frac{de^\circ}{dT} \qquad \Delta_r H^\circ = n_{\text{éch.}} F \left(T \frac{de^\circ}{dT} - e^\circ \right)$$

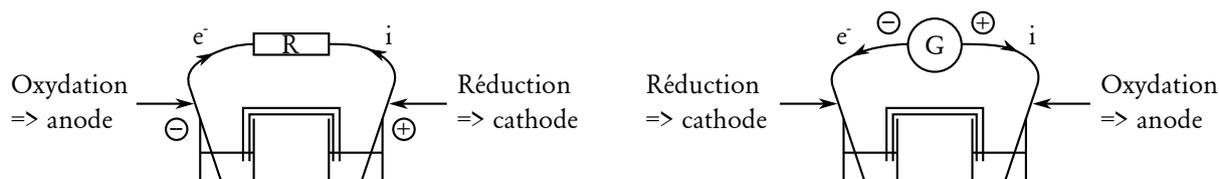
III. Transformations forcées

Il est possible d'inverser le sens d'évolution d'un système électrochimique en lui fournissant de l'énergie électrique, qu'il convertit en énergie chimique. On parle alors de transformation forcée, et dans le contexte de l'électrochimie, d'électrolyse.

Cette technique permet de recharger une batterie, de produire des métaux réducteurs (zinc, manganèse, ...) ou d'autres substances (dichlore, soude, dihydrogène, ...) ou encore de déposer un film métallique sur une surface conductrice (bijoux plaqués, chromage de pièces automobiles ou de robinetterie, ...).

On appelle couramment accumulateur un système de type pile capable d'être rechargé. Les accumulateurs classiques sont celui au plomb pour la batterie de voiture, et ceux à base de nickel ou lithium pour les téléphones et ordinateurs.

Pendant la phase de décharge, un accumulateur se comporte comme une pile. Lors de la phase de charge, la réaction inverse se déroule, ce qui est rendu possible par l'apport externe d'énergie électrique. Pour recharger un accumulateur il faut inverser le sens de circulation des électrons. Pour cela, la polarité est contrainte par un générateur extérieur, comme indiqué partie droite de la figure (la partie gauche correspond à la décharge).



♥ A retenir

En fournissant de l'énergie électrique à certains systèmes d'oxydoréduction il est possible de forcer la réaction dans le sens inverse de l'évolution spontanée. L'électrolyse est une technique industrielle très présente, pour produire des métaux ou d'autres composés inorganiques, ou pour déposer des revêtements. Elle permet de convertir de l'énergie électrique en énergie chimique.

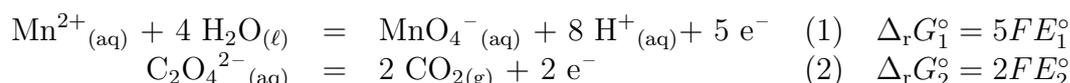
Corrections

Application 1 $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}\right)$

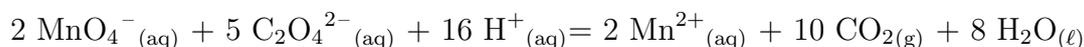
Application 2

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{HO}^-_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}) &= E^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}) - 0,06 \text{ p}K_e = -0,84 \text{ V} \\ E^\circ(\text{AgCl}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) &= E^\circ(\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) - 0,06 \text{ p}K_s(\text{AgCl}) = 0,22 \text{ V} \\ E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}) &= \frac{E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}^+_{(\text{aq})}) + E^\circ(\text{Cu}^+_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})})}{2} = 0,34 \text{ V} \end{aligned}$$

Application 4



L'équilibre étudié est (3) = - 2 (1) + 5 (2) :

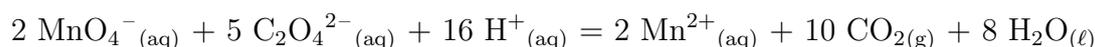


donc :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_3^\circ &= -2\Delta_r G_1^\circ + 5\Delta_r G_2^\circ \\ -RT \ln(K^\circ) &= -2 \times 5FE^\circ(\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}) + 5 \times 2FE^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}_{(\text{aq})}) \\ \ln(K^\circ) &= \frac{10F}{RT} (E^\circ(\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}) - E^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}_{(\text{aq})})) \\ \log(K^\circ) &= \frac{10F}{RT \ln(10)} (E^\circ(\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}) - E^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}_{(\text{aq})})) \end{aligned}$$

Application numérique : $\log(K^\circ) = \frac{10}{0,06} (1,51 - (-0,49)) = 333$

Application 5 Le système évolue de manière à diminuer le potentiel associé au couple $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ et à augmenter celui associé au couple $\text{CO}_{2(\text{g})}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}_{(\text{aq})}$. Donc dans le sens direct pour l'équation suivante :



Application 6

$$\begin{aligned} E_1 &= E^\circ(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^\circ}\right) = -0,76 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{10^{-2}}{1,0}\right) = -0,82 \text{ V} \\ E_2 &= E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ}\right) = 0,34 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{10^{-2}}{1,0}\right) = 0,28 \text{ V} \end{aligned}$$

Le compartiment 1 est le pôle -, le compartiment 2 le pôle +, la tension à vide vaut $e = E_2 - E_1 = 1,10 \text{ V}$. En écrivant la réaction de pile $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ vaut :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= -n_{\text{éch.}} F (E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})})) \\ &= -2 \times 96485 \times (0,34 - (-0,76)) = -2,1 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

Le système évolue dans le sens direct, selon l'équation de réaction indiquée. Lorsque la pile débite le zinc $\text{Zn}_{(\text{s})}$ est oxydé, le compartiment 1 est l'anode. Dans le compartiment 2 Cu^{2+} est réduit, il s'agit de la cathode.