

Thermodynamique de l'oxydoréduction

Plan du cours

I Oxydants et réducteurs	2
I.A Nombre d'oxydation	2
I.B Potentiel d'oxydoréduction, loi de Nernst	4
I.C Diagrammes de stabilité.	5
I.D Diagrammes potentiel-pH.	6
I.E Cas particulier de l'eau	11
II Prévision qualitative des transformations sous contrôle thermodynamique	12
II.A Diagrammes de prédominance et règle du gamma	13
II.B Superposition de diagrammes potentiel-pH.	14
II.C Application à la stabilité dans l'eau	15
II.D Application à la dismutation	16
III Constantes thermodynamiques des réactions d'oxydoréduction	16
III.A Constante d'équilibre	16
III.B Enthalpie libre $\Delta_r G$ et enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de réaction	17

Au programme

Extrait du programme officiel de PTSI : partie 9 « Transformations chimiques en solution aqueuse », bloc 1 « Réactions d'oxydoréduction ».

Notions et contenus	Capacités exigibles
Oxydants et réducteurs. Nombre d'oxydation.	Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
Potentiel d'électrode, formule de Nernst. Diagramme de prédominance ou d'existence.	Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction.	Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

Extrait du programme officiel de PTSI : partie 9 « Transformations chimiques en solution aqueuse », bloc 3 « Diagrammes potentiel-pH ».

Un nombre considérable de développements technologiques (générateurs électrochimiques, lutte contre la corrosion, traitement des eaux, méthodes d'analyse...) repose sur des phénomènes d'oxydo-réduction en solution aqueuse. L'influence du milieu (pH, possibilité de formation de composés insolubles, ...) est primordiale dans la compréhension et la prévision des phénomènes mis en jeu. Les diagrammes potentiel-pH sont présentés puis superposés pour prévoir ou interpréter thermodynamiquement des transformations chimiques; la confrontation avec la réalité amenant à aborder éventuellement des blocages cinétiques en lien avec l'évolution temporelle des systèmes étudiée au premier semestre. Les conventions de tracé seront toujours précisées.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH.	Attribuer les différents domaines d'un diagramme fourni à des espèces données.

Notions et contenus	Capacités exigibles
	Retrouver la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH. Justifier la position d'une frontière verticale.
Lecture et utilisation des diagrammes potentiel-pH. Limite thermodynamique du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.	Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes. Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir la stabilité d'un d'un état d'oxydation en fonction du pH du milieu. Prévoir une éventuelle dismutation ou médiamutation. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques. Mettre en œuvre une démarche expérimentale s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH.

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

Extrait du programme officiel de PT : partie 6 « Électrochimie », bloc 3 « Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage ».

Notions et contenus	Capacités exigibles
Approche thermodynamique.	Citer la relation entre l'enthalpie libre standard de réaction et les potentiels standard. Citer la relation entre l'enthalpie libre de réaction et la tension à vide d'une pile.

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

Ces cinq dernières années au concours

- ▷ Écrit : épreuve de chimie 2017, 2018 et 2020.
- ▷ Oral : occasionnellement.

L'électrochimie est le domaine à l'interface entre l'électricité et la chimie. Il s'agit d'un domaine dont les applications sont d'importance cruciales : piles, batteries (production et stockage d'énergie électrique) mais aussi électrolyse (métallurgie), corrosion (rouille). Comme les réactions électrochimiques mettent en jeu des échanges d'électrons, elles entretiennent évidemment un lien étroit avec les réactions d'oxydoréduction. Ce premier chapitre a donc pour objectif de compléter vos connaissances en la matière, en ne considérant pour le moment que les aspects thermodynamiques.

I - Oxydants et réducteurs

I.A - Nombre d'oxydation

I.A.1 - Définition et méthodes de calcul

L'état d'oxydation d'un élément chimique dans une structure (ion ou molécule) correspond à son état électronique comparé à l'atome seul.

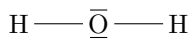
↪ plus l'élément possède d'électrons par rapport à l'atome seul, plus il est dit **oxydé**.

Quantitativement, l'état d'oxydation est décrit par le **nombre** ou **degré d'oxydation**, abrégé NO, défini de manière conventionnelle.

• Calcul des NO à partir des schémas de Lewis

Par convention, les NO sont calculés en attribuant tous les électrons d'une liaison à l'atome le plus électronégatif. Si les deux atomes sont identiques, on attribue un électron à chacun. Le NO est alors défini comme la différence entre le nombre d'électrons de valence de l'atome et le nombre d'électrons qui lui a été attribué.

Exemple : NO des différents atomes de la molécule d'eau.



Rappeler la configuration de O $1s^2 2s^2 2p^4$ et ses six électrons de valence. Dessiner des parenthèses pour attribuer les doublets puis compter : $\text{NO}(\text{H}) = 1 - 0 = +I$ et $\text{NO}(\text{O}) = 6 - 8 = -II$

Espace 1

Généralisation :



La somme des nombres d'oxydation des atomes d'un édifice est toujours égale à la charge totale de l'édifice.

Généralisation (bis) : dans les édifices (= molécules ou ions) usuels, l'oxygène est très souvent l'élément le plus électronégatif de la liaison, et l'hydrogène le moins électronégatif.



Le nombre d'oxydation de l'hydrogène est presque toujours égal à +I.
Tant qu'il n'y a pas de double liaison O–O ni d'halogène dans l'édifice étudié, le nombre d'oxydation de l'oxygène est presque toujours égal à –II.

• Calcul des NO en pratique



- Pour déterminer le NO d'un élément au sein d'un édifice,
- ▷ on considère par défaut $\text{NO}(\text{O}) = -II$ et $\text{NO}(\text{H}) = +I$;
 - ▷ on utilise le fait que la somme des NO est égale à la charge totale pour obtenir une équation sur le NO de l'élément restant, appelé parfois élément principal.

Exemple : NO de l'aluminium dans l'aluminate $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

$$\text{NO}(\text{Al}) + 4 \times (-2) + 4 \times 1 = -1 \text{ d'où } \text{NO}(\text{Al}) = +III$$

Espace 2

I.A.2 - Oxydant, réducteur et couple redox



Deux espèces dans lesquelles un même élément chimique, parfois appelé **élément principal**, se trouve à deux NO différents forment un couple redox.

L'espèce où le NO est le plus élevé est appelée l'**oxydant**, celle où il est le plus faible est le **réducteur**.

Comme le NO décrit le nombre d'électrons qui entoure l'élément, on retrouve les définitions connues :

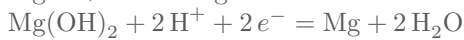
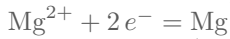
- ▷ un oxydant est une espèce où le NO de l'élément principal est susceptible de diminuer, il peut donc se charger « plus négativement », et peut donc accepter des électrons;
- ▷ un réducteur est une espèce où le NO de l'élément principal est susceptible d'augmenter, elle peut donc céder des électrons.

On le traduit formellement par une **demi-équation** redox, aussi appelée demi-équation électronique. Cette demi-équation est formelle, au sens où elle ne décrit pas une réalité chimique : les électrons libres ne peuvent pas exister en solution.

Exercice C1 : Des couples redox avec du magnésium

Considérons les espèces Mg , Mg^{2+} et $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Identifier lesquelles forment des couples redox et écrire les demi-équations électroniques.

Calcul des NO du cuivre dans chacun de ces édifices : $\text{NO}(\text{Mg}) = 0$, $\text{NO}(\text{Mg}^{2+}) = +\text{II}$ et $\text{NO}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = +\text{II}$. On en déduit deux couples potentiels et les demi-équations correspondantes :



Espace 3

Généralisation :



Le nombre d'électrons impliqués dans une demi-équation redox est égal à l'écart de nombre d'oxydation de l'élément principal.

I.B - Potentiel d'oxydoréduction, loi de Nernst

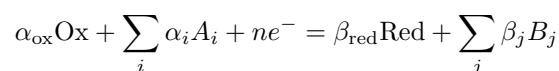
Le **potentiel d'oxydoréduction** E est une grandeur thermodynamique associée à un couple redox, qui étend la notion de potentiel électrique au cas des systèmes électrochimiques en solution aqueuse.

↪ lorsqu'une pile ne débite aucun courant, la tension entre ses deux électrodes est égale à la différence potentiel redox des deux couples impliqués dans les deux demi-piles.

Il est important de noter que le potentiel redox est mesurable (avec une électrode de travail et une électrode de référence) et qu'on peut l'imposer avec un générateur.

La **loi de Nernst** donne le potentiel redox d'un couple lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. Elle n'est donc pas valable lorsqu'une réaction chimique ou électrochimique est en cours.

Dans ce cas, le potentiel redox d'un couple décrit par la demi-équation

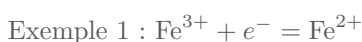


est donné par

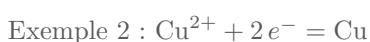
$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^{\alpha_{\text{ox}}} \prod_i a_i^{\alpha_i}}{a_{\text{Red}}^{\beta_{\text{red}}} \prod_j a_j^{\beta_j}} \simeq E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^{\alpha_{\text{ox}}} \prod_i a_i^{\alpha_i}}{a_{\text{Red}}^{\beta_{\text{red}}} \prod_j a_j^{\beta_j}}$$

Exercice C2 : Loi de Nernst

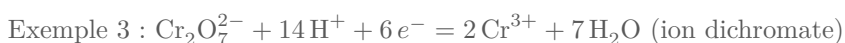
Écrire la loi de Nernst relative aux couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; Cu^{2+}/Cu et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.



$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \text{avec} \quad E^\circ = 0,77 \text{ V .}$$



$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} \quad \text{avec} \quad E^\circ = 0,34 \text{ V .}$$



$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 \times 17} \quad \text{avec} \quad E^\circ = 1,33 \text{ V}$$

Espace 4

I.C - Diagrammes de stabilité

De façon très générale, les diagrammes de stabilité renseignent sur les domaines d'existence (pour un solide) ou de prédominance (pour un soluté) des espèces chimiques en fonction d'un paramètre thermodynamique de la solution : ici le potentiel redox de la solution ou le pH comme vous l'avez vu l'an dernier. En oxydoréduction, ils se construisent à partir de la loi de Nernst.

Nous allons tracer le diagramme de stabilité dans le cas du fer, qui intervient dans les espèces Fe, Fe²⁺ et Fe³⁺.

Couple 1 : couple Fe³⁺/Fe²⁺ ($E^\circ = 0,77\text{ V}$).



Ici, construire le diagramme de prédominance est simple : si $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$ alors $E > E^\circ = 0,77\text{ V}$ et réciproquement.

Espace 5

Généralisation :



L'oxydant d'un couple est prédominant aux potentiels élevés, le réducteur aux potentiels faibles.

Couple 2 : couple Fe²⁺/Fe ($E^\circ = -0,34\text{ V}$).



Espace 6



Pour tracer un diagramme redox de stabilité, il peut être nécessaire de définir conventionnellement une **concentration de frontière**, aussi appelée **concentration de tracé**.

La convention doit être adaptée à la situation physico-chimique étudiée, nécessairement différente si l'on s'intéresse à la corrosion en milieu naturel très diluée ou au contraire à une solution métallurgique très concentrée : elle sera toujours précisée par l'énoncé.

Retour sur l'exemple :

▷ pour $c_{tr} = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $E_{fr} = -0,37 \text{ V}$

Espace 7

▷ pour $c_{tr} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $E_{fr} = -0,46 \text{ V}$

Espace 8



La position précise du potentiel frontière dépend du choix de la concentration de frontière, mais sauf cas extrême le potentiel frontière est toujours voisin du potentiel standard du couple.

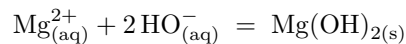
Conclusion :

tracer le diagramme tenant compte des deux couples.

Espace 9

I.D - Diagrammes potentiel-pH

L'exercice C1 a permis d'identifier deux couples potentiels pour le magnésium : Mg^{2+}/Mg et $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}$... mais Mg^{2+} et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sont reliés par la réaction de précipitation

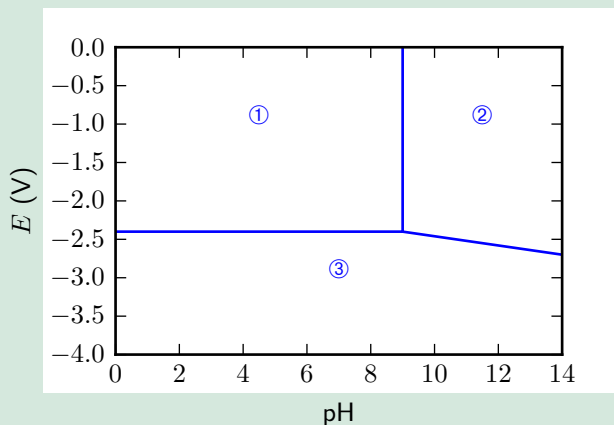


dont il est clair qu'elle est favorisée en milieu basique. Plusieurs questions peuvent se poser :

- ▷ dans un contexte donné, comment savoir lequel des deux couples est pertinent pour décrire la réalité chimique ?
- ▷ quel est l'impact de la réaction de précipitation sur les domaines de prédominance ?

Les réponses sont données par les diagrammes potentiel-pH, qui généralisent les diagrammes de prédominance, en « cartographiant » l'espèce prédominante dans laquelle intervient un élément chimique d'intérêt en fonction des deux paramètres E et pH, et ce pour une concentration de tracé fixée par convention.

Exercice C3 : Diagramme potentiel-pH du magnésium



Le diagramme potentiel-pH du magnésium est représenté ci-contre pour une concentration de tracé de $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces considérées sont $\text{Mg}_{(s)}$, $\text{Mg}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$.

Données :

- ▷ $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$;
- ▷ $\text{p}K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 11$.

1 - Attribuer chaque domaine à l'espèce adéquate.

2 - Déterminer l'équation des trois droites frontières séparant les domaines.

I.D.1 - Attribution des domaines

Idée de physique :

- ▷ les oxydants prédominent aux potentiels élevés, les réducteurs aux potentiels faibles ;
- ▷ les acides prédominent à pH faible, les bases à pH élevé.

↪ il faut classer toutes les espèces impliquées !

• Classement redox : calcul des nombres d'oxydation

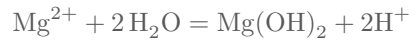
$\text{NO}(\text{Mg}) = 0$; $\text{NO}(\text{Mg}^{2+}) = +\text{II}$ et en reposant éventuellement le calcul on trouve que $\text{NO}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = +\text{II}$.

Espace 10

- **Classement acido-basique des espèces du même NO**

Le NO 0 ne concerne qu'une seule espèce, il n'y a donc rien de plus à faire, mais il faut déterminer qui de Mg^{2+} ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est « le plus basique », c'est-à-dire laquelle des deux espèces prédomine à pH faible et élevé.

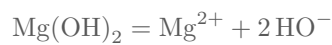
Méthode infallible mais lente : écriture d'une demi-équation acido-basique formelle entre les deux espèces.



Espace 11

Méthode rapide : on reconnaît que $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est un hydroxyde, c'est-à-dire un précipité contenant des ions HO^- .

Il se forme lorsque ces ions sont présents en grande quantité, c'est-à-dire en milieu basique. On peut le retrouver en écrivant l'équilibre de solubilité : il y a formation de précipité si bcp de HO^- .



Espace 12

Méthode encore plus rapide : Comme seul H^+ peut faire varier la charge à NO fixé, une espèce est en général d'autant plus acide qu'elle est chargée positivement.

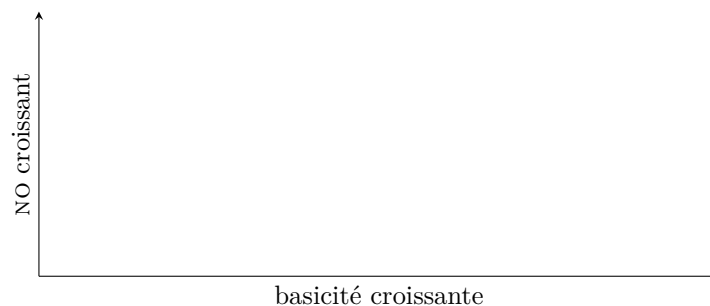
Mg^{2+} plus acide que $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Espace 13

Attention ! C'est une « astuce », pas une démonstration, qui doit forcément se baser sur l'écriture d'équations chimiques.

- **Pré-diagramme**

Toutes les informations précédentes sont à regrouper dans un tableau récapitulatif appelé **pré-diagramme**, mais aussi diagramme de situation ou encore diagramme primitif.



Les domaines du diagramme se déduisent du pré-diagramme par analyse de **l'empilement** des espèces chimiques.

Conclusion pour le magnésium :

① Mg^{2+} , ② $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ③ Mg

Espace 14

Généralisation :



Deux espèces l'une au dessus de l'autre à pH fixé ont des NO différents et forment donc un couple redox.
Deux espèces l'une à côté de l'autre à potentiel fixé ont même NO et forment un couple acido-basique.

I.D.2 - Équation des frontières entre domaines

Deux types de frontières sont à distinguer :

- ▷ frontières qui séparent les domaines de deux espèces de NO différents : frontières « redox » ou « horizontales » ;
- ▷ frontières qui séparent les domaines de deux espèces de même NO : frontières « acido-basiques » ou « verticales ».

Ces frontières impliquent une convention de frontière : sur la frontière, toutes les concentrations des espèces impliquant l'élément principal sont égales à la concentration de tracé.

- **Frontière acido-basique entre Mg^{2+} et $\text{Mg}(\text{OH})_2$**

Étape 1 : écrire l'équation de la réaction « de référence » qui relie ces deux espèces.

↔ réaction « de référence » : de l'acide sur l'eau si on a un K_a , ou de dissolution du précipité si l'on a un K_s .



Espace 15

Étape 2 : exprimer la loi d'action des masses.

Lorsque le précipité existe, $[\text{HO}^-]^2 [\text{Mg}^{2+}] = K_s$

Espace 16

Étape 3 : utiliser la convention de frontière.

Ainsi, à la limite d'apparition du précipité, $[\text{Mg}^{2+}] = c_{\text{tra}}$ fixée par convention, donc $[\text{HO}^-]_{\text{fr}}^2 c_{\text{tra}} = K_s$
On veut le pH, il nous faut faire apparaître H_3O^+ : produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$. Finalement,

$$\frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{fr}}^2} c_{\text{tra}} = K_s$$

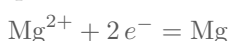
Détailler les calculs : pour ne pas se tromper on prend d'abord le log puis le p-machin dans un deuxième temps.

$$\text{pH}_{\text{fr}} = \frac{1}{2} (2\text{p}K_e - \text{p}K_s - \log c_{\text{tra}}) = 9$$

Espace 17

- **Frontière redox entre Mg^{2+} et Mg**

Étape 1 : écrire la demi-équation.



Espace 18

Étape 2 : exprimer la loi de Nernst

$$E = E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{1}$$

Espace 19

Étape 3 : utiliser la convention de frontière.

$$E_{\text{fr}} = E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\circ} + 0,03 \log c_{\text{tra}} = -2,4 \text{ V}$$

Comme H^+ n'intervient pas dans la demi-redox, alors le potentiel frontière ne dépend pas du pH, donc la frontière est horizontale : cohérent avec le diagramme.

Espace 20

🚫🚫🚫 **Attention !** Contrairement à ce que l'on peut penser trop vite, le potentiel frontière n'est pas égal au potentiel standard : il implique la concentration de tracé.

- **Frontière redox entre Mg et $\text{Mg}(\text{OH})_2$**

Étape 1 : demi-équation.



Espace 21

Étape 2 : loi de Nernst.

$$E = E_{\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2 \times 1}{1 \times 1^2}$$

Espace 22

Étape 3 : conclusion ... et pas besoin de convention ici.

$$E = E_{\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}}^{\circ} - 0,06\text{pH}$$

La frontière a donc une pente de $-0,06 \text{ V}$ (on dit parfois V par unité de pH).

Espace 23

- **Continuité du potentiel**

On constate sur le diagramme et on peut démontrer que, si les conventions sont cohérentes, alors



Le potentiel frontière entre deux NO est une fonction continue du pH.

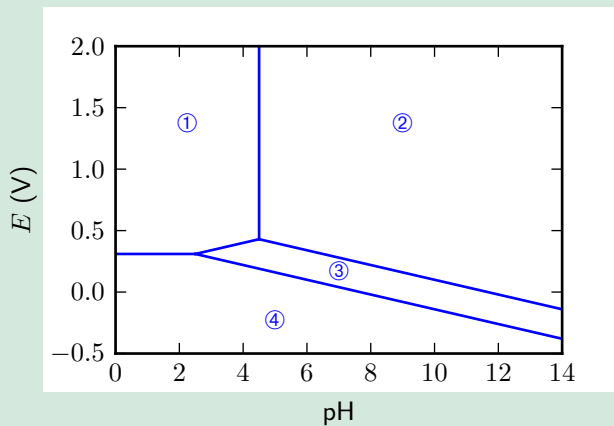
Conséquence pratique : au niveau du point commun aux deux frontières entre les NO 0 et +II, il y a continuité (unicité) du potentiel frontière,

$$E_{\text{fr}} = E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\circ} + 0,03 \log c_{\text{tra}} = E_{\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}}^{\circ} - 0,06\text{pH}_{\text{fr}}$$

↪ on peut par exemple déterminer des potentiel standard inconnus, ici $E_{\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}}^{\circ}$.

I.D.3 - Cas d'un « domaine manquant » : dismutation

Exercice C4 : Diagramme potentiel-pH du cuivre



Le diagramme potentiel-pH du cuivre est représenté ci-contre, pour les espèces Cu , Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et Cu_2O .

Attribuer chaque domaine à l'espèce adéquate.

- Classement redox

Détailler les calculs au tableau. $\text{NO}(\text{Cu}) = 0$; $\text{NO}(\text{Cu}^{2+}) = +\text{II}$; $\text{NO}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = +\text{II}$ et enfin $\text{NO}(\text{Cu}_2\text{O}) = +\text{I}$.

Espace 24

- Classement acido-basique

Uniquement pour le NO +II, et on constate que $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est un hydroxyde donc plus basique que Cu^{2+} . Écrire l'équation de dissolution du précipité.

Espace 25

- Pré-diagramme et attribution des domaines

à faire au tableau

Espace 26

On constate qu'il manque un domaine à bas pH : on s'attendrait à un empilement de trois domaines, or il n'y en a que deux.

↪ signe caractéristique d'une instabilité du NO +I à bas pH : on parle de **dismutation**.

Si on diminue le pH d'une solution contenant Cu_2O , celui-ci va spontanément réagir avec lui même pour former Cu et Cu^{2+} .

- Généralisation



Un point commun entre trois espèces de trois NO différents est le signe caractéristique d'une dismutation. Le NO intermédiaire devient instable, et seuls demeurent les NO extrêmes au delà du point de dismutation.

I.E - Cas particulier de l'eau

Le diagramme potentiel-pH de l'eau est un cas un peu particulier : normalement, un diagramme potentiel-pH est relatif à un *élément* chimique, et pas à une *espèce* chimique. L'eau est à la fois un oxydant et un réducteur : on dit que c'est un **ampholyte redox**.


• L'eau comme oxydant

L'eau intervient comme oxydant dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, c'est alors l'hydrogène qui change de NO. Déterminons l'équation de la frontière associée.

Étape 1 : demi-équation.



Espace 27



Sur le plan de l'oxydoréduction, le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ est exactement équivalent au couple H^+/H_2 .
Son potentiel standard est nul par convention : c'est le couple qui intervient comme référence dans l'électrode standard à hydrogène.

Étape 2 : loi de Nernst.

$$E = E^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^2 p^\circ}{p_{\text{H}_2}} \quad \text{avec} \quad E^\circ = 0$$

Espace 28

Étape 3 : frontière.

On constate sur l'expression précédente la nécessité d'une convention sur la pression partielle en dihydrogène : on considère qu'à la frontière $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$, ce qui donne $a_{\text{H}_2} = 1$.

Remarque : Cette convention s'explique par le fait que la pression est de 1 bar dans une solution au contact de l'atmosphère. Ainsi, si une bulle de dihydrogène apparaît dans cette solution, elle est nécessairement à cette pression sous peine d'imploser.

↪ équation de la frontière :

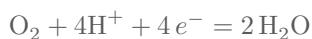
$$E_{\text{fr}} = -0,06 \text{ pH}$$

Espace 29

• L'eau comme réducteur

L'eau intervient comme réducteur dans le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$) : cette fois c'est l'oxygène qui change de NO. Déterminons l'équation de la frontière associée.

Étape 1 : demi-équation.



Espace 30

Étape 2 : loi de Nernst.

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log \frac{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{p^\circ} \quad \text{avec} \quad E^\circ = 1,23 \text{ V}$$

Espace 31

Étape 3 : frontière

La même convention de frontière est utilisée pour l'espèce gazeuse : on considère qu'à la frontière on a $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, et ainsi

$$E_{\text{fr}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} \quad (\text{en V})$$

Espace 32

• Conclusion

Le diagramme potentiel-pH de l'eau se présente sous la forme de deux droites parallèles de même pente.



Remarque : En pratique, les couples de l'eau présentent de fortes surtensions sur la plupart des métaux, et les réactions les impliquant sont souvent sous contrôle cinétique. En pratique, le domaine effectif de stabilité de l'eau (appelé domaine d'inertie électrochimique) est élargi de quelques centaines de millivolts.

II - Prévision qualitative des transformations sous contrôle thermodynamique

Les méthodes exposées dans ce paragraphe ne reposent que sur la thermodynamique, et peuvent éventuellement être mises en défaut par la cinétique : même thermodynamiquement favorisée, une réaction peut en pratique ne pas avoir lieu si elle est trop lente.

Une transformation chimique est dite **sous contrôle thermodynamique** si la thermodynamique suffit à l'interpréter.

Lorsqu'il est nécessaire de prendre en compte des effets cinétiques, elle est dite **sous contrôle cinétique**.

Qualitativement :

▷ influence du temps de réaction :
temps court favorise le contrôle cinétique

Espace 33

▷ influence de la température :

une température élevée favorise (paradoxalement ?) le contrôle thermodynamique, car l'équilibre est atteint plus rapidement

Espace 34

▷ il existe des réactions cinétiquement bloquées, qui ne peuvent pas atteindre leur état d'équilibre.

Lorsque deux couples sont mis en contact, le potentiel redox et le pH prennent une unique valeur, et c'est a fortiori le cas à l'équilibre thermodynamique.

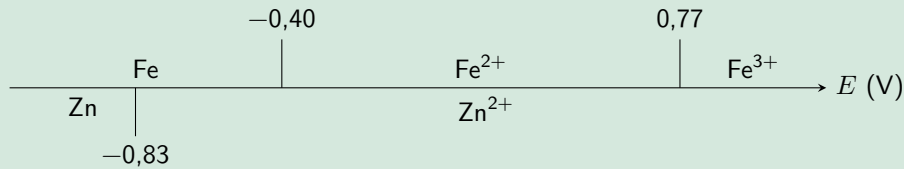
Lorsque l'équilibre chimique est atteint, les domaines de stabilité des espèces majoritaires doivent être compatibles avec cette valeur.

II.A - Diagrammes de prédominance et règle du gamma

Exercice C5 : Réactions entre le fer et le zinc

On donne ci-dessous les diagrammes de prédominance relatifs aux couples du fer et du zinc pour une concentration de tracé de $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,77 \text{ V}$.



1 - Par analyse des diagrammes de prédominance, identifier s'il y a réaction entre Fe^{3+} et Zn, puis entre Fe^{2+} et Zn^{2+} . Le cas échéant, écrire l'équation bilan correspondante.

2 - Retrouver ces résultats par la règle du gamma.

II.A.1 - Superposition de diagrammes de prédominance

• Méthode

- ▷ s'il n'existe aucune valeur de potentiel pour laquelle les deux espèces sont simultanément prédominantes au sein de leur couple, alors la réaction entre ces espèces est thermodynamiquement favorisée, elles sont dites **incompatibles** ;
- ▷ au contraire, s'il existe un tel intervalle de potentiel, alors les deux espèces sont dites **compatibles** et elles ne réagissent pas lorsqu'elles sont mises en contact l'une de l'autre.

• Entre Fe^{3+} et Zn ?

Pas de domaine commun donc réaction.

Choix du couple du fer ? Fe^{3+} pourrait se transformer en Fe^{2+} ou en Fe, mais comme Fe^{2+} est incompatible avec Zn l'état final ne pourrait pas exister, il y aurait directement une autre réaction : on comprend qu'il faut raisonner sur le couple Fe^{3+}/Fe .

Équation bilan à écrire en détaillant les demi redox :



Espace 35

• Entre Fe^{2+} et Zn^{2+} ?

Domaine commun donc pas de réaction.

Espace 36

II.A.2 - Règle du gamma

● **Méthode**

La règle du gamma est une recette qu'il faut respecter **à la lettre** pour qu'elle donne des résultats concluants. Elle reprend les raisonnements sur les diagrammes de prédominance de manière plus rapide, en considérant que le potentiel frontière est toujours de l'ordre du potentiel standard.

- ▷ Les couples sont placés sur un axe vertical en fonction de leur potentiel standard, les oxydants sont **obligatoirement à gauche de l'axe** et les réducteurs **obligatoirement à droite**.
- ▷ Pour savoir si une réaction peut avoir lieu entre un oxydant et un réducteur, tracer un gamma γ **en partant de l'oxydant** : s'il est dans le bon sens, la réaction est thermodynamiquement favorisée, s'il est dans le mauvais sens c'est que les deux espèces sont compatibles et ne réagissent pas entre elles.

● **Mise en pratique**

Entre Fe^{3+} et Zn :

gamma dans le bon sens donc réaction, mais il n'est pas immédiat de voir qu'en fin de compte il y a formation de Fe^{2+}

Entre Fe^{2+} et Zn^{2+} :

le gamma a la tête en bas donc pas de réaction

Espace 37

Espace 38

↪ la règle du gamma est intéressante et rapide dès qu'il n'y a pas d'ambiguïté sur les couples à utiliser.

II.B - Superposition de diagrammes potentiel-pH

L'idée est exactement la même : deux espèces sont compatibles si leurs domaines se superposent.

Exercice C6 : Prédiction de réactions par superposition de diagrammes E-pH

La figure ci-contre donne la superposition des diagrammes potentiel-pH du fer et de l'iode. Le diagramme du fer est représenté en traits pointillés, celui de l'iode en traits épais.

- 1 - Du diiode peut-il coexister avec des ions Fe^{2+} ?
- 2 - Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre ces deux espèces à pH 4.

- 3 Tout dépend du pH : pour $pH < 1.5$ oui, mais pas pour pH plus élevé
- 4 Tracer un trait vertical sur le diagramme pour bien indiquer comment on raisonne.

Couples théoriquement envisageables : d'une part, IO_3^-/I_2 ou I_2/I^- et d'autre part $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ ou Fe^{2+}/Fe , ce qui fait théoriquement quatre combinaisons.

Parmi I_2 et Fe^{2+} , l'un doit agir en oxydant et l'autre en réducteur ce qui élimine déjà deux combinaisons.

La combinaison IO_3^-/I_2 et Fe^{2+}/Fe n'est pas possible non plus car on formerait des espèces incompatibles

On en déduit que les couples pertinents sont donc $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ et I_2/I^- . reste à écrire l'équation bilan comme d'habitude.

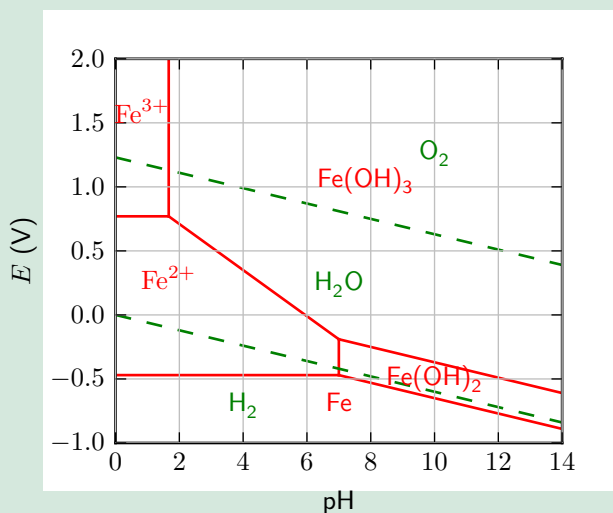
Espace 39

II.C - Application à la stabilité dans l'eau

Lorsque l'on étudie la stabilité d'une espèce chimique dans l'eau par les diagrammes potentiel-pH, il est d'usage de distinguer :

- ▷ l'eau **aérée**, c'est-à-dire en contact avec l'air : il y a dans ce cas du dioxygène dissout dans l'eau, et le potentiel redox du milieu est voisin du potentiel frontière entre H_2O et O_2 ;
- ▷ l'eau **désaérée** ou eau **pure**, dans laquelle le potentiel redox est simplement dans le domaine de stabilité de H_2O .

Exercice C7 : Stabilité du fer dans l'eau



La figure ci-contre donne la superposition des diagrammes potentiel-pH du fer, en traits pleins, et de l'eau, en traits pointillés.

- 1 - Peut-on conserver une solution de sulfate de fer (II) à l'air libre ? dans un bidon fermé ?
- 2 - Qu'arrive-t-il aux outils en fer laissés par exemple dans un jardin ?

3 Air libre non car eau aérée avec renouvellement permanent du dioxygène dissout dans l'eau, du coup même si ça prend du temps tous les ions fer (II) vont finir par s'oxyder.

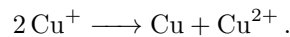
Bidon fermé pourquoi pas : quelques ions vont s'oxyder au début, mais comme il n'y a pas de nouvel apport de dioxygène on va se retrouver dans une situation d'eau désaérée, dans laquelle Fe^{2+} est stable.

4 Ils s'oxydent et rouillent : c'est un phénomène de corrosion. Le fer en contact avec l'eau aérée va d'abord s'oxyder en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ puis l'hydroxyde de fer (III) va progressivement évoluer pour former la rouille. Ce sont des réactions lentes, un objet de fer ne rouille pas instantanément mais en plusieurs mois/années.

II.D - Application à la dismutation

Le diagramme E-pH du cuivre prend a priori en compte le métal $\text{Cu}_{(s)}$, les ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Cu}_{(aq)}^+$, l'oxyde cuivreux $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et l'hydroxyde cuivrique $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

En traçant le diagramme E-pH en prenant en compte l'ion Cu^+ , voir figure 1, on remarque qu'il est prédominant dans deux domaines disjoints : il ne peut donc pas coexister avec lui-même. Il réagit en milieu acide par une **réaction de dismutation**,



Il faut alors déterminer l'équation de la nouvelle frontière relative au couple Cu^{2+}/Cu pour accéder au diagramme réel.

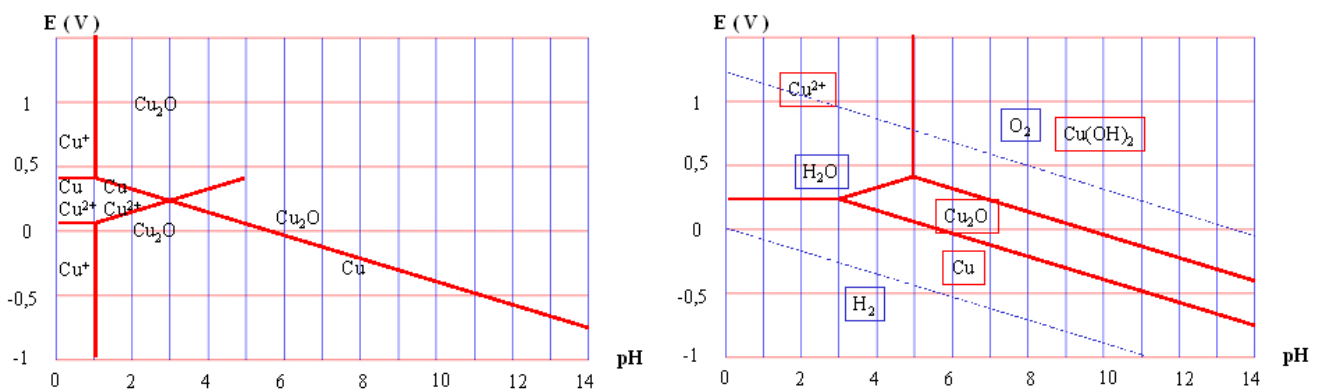


Figure 1 – Diagramme potentiel-pH du cuivre. Gauche : diagramme construit comme s'il n'y avait pas de dismutation. Droite : diagramme réel. Sur les deux diagrammes, la concentration de tracé est prise égale à $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On appelle **réaction de dismutation** d'un élément chimique une réaction au cours de laquelle son NO augmente et diminue simultanément, c'est-à-dire qu'il intervient à la fois en tant qu'oxydant et en tant que réducteur.

↪ ici, le NO du cuivre passe de +I à 0 et +II.

III - Constantes thermodynamiques des réactions d'oxydoréduction

III.A - Constante d'équilibre

• Démonstration sur un exemple

Contrairement à tous les exercices de cours, cette démonstration est là pour comprendre mais n'est pas forcément à savoir refaire.

Exemple de réaction : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

Loi d'action des masses :

lorsque l'équilibre est atteint,
$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}} = K^\circ$$

Loi de Nernst :

lorsque l'équilibre est atteint,
$$E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}}$$

Conclusion :

On utilise l'unicité du potentiel et on regroupe les deux log pour faire apparaître la constante d'équilibre

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}} \quad \text{d'où} \quad K^\circ = 10^{\frac{2(E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}))}{0,06}}$$

Espace 43

Généralisation :

La constante d'équilibre de la réaction entre un oxydant Ox et un réducteur Red s'écrit

$$K = 10^{\frac{n[E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]}{0,06}}$$

où n est le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction.

Plus les potentiels standard sont différents plus la réaction (entre espèces incompatibles) est thermodynamiquement favorisée.

L'expression est à savoir donner directement. Le seul piège est d'inverser la position des potentiels standard de part et d'autre du signe $-$, mais c'est très facile à contrôler par superposition de diagrammes de stabilité : si les espèces sont incompatibles, alors $K^\circ > 1$.

Ordre de grandeur : quelques dixièmes de volt d'écart dans les potentiels standard suffit à donner une réaction quantitative.

III.B - Enthalpie libre $\Delta_r G$ et enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de réaction

L'objectif de ce paragraphe est de relier les grandeurs thermodynamiques aux grandeurs électrochimiques, et donc de faire le lien entre oxydoréduction et thermochimie.

• Rappels de thermochimie

Enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K^\circ}$$

où $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln K^\circ$ se calcule à partir des tables thermodynamiques et Q est le quotient de réaction qui implique les activités des espèces présentes.

Le signe de $\Delta_r G$ renseigne sur le sens d'évolution du système :

▷ Si $\Delta_r G > 0$, c'est-à-dire $Q > K^\circ$:
évolution en sens direct

▷ Si $\Delta_r G < 0$, c'est-à-dire $Q < K^\circ$:
évolution en sens inverse

Espace 44

Espace 45

- **Enthalpie libre standard et potentiels standard**

Nous venons de montrer que la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction impliquant l'échange de n électrons est donnée par

$$K^\circ = 10^{\frac{n}{0,06} [E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]} = \exp\left(\frac{n\mathcal{F}}{RT} [E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]\right)$$

où $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la charge d'une mole d'électrons, appelée **constante de Faraday**.

Enthalpie libre standard :

$$\ln K^\circ = \frac{n\mathcal{F}}{RT} [E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})] \quad \text{d'où} \quad \Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F} [E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]$$

Espace 46

L'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ d'une réaction d'oxydoréduction est proportionnelle à la différence des potentiels **standard** des couples impliqués,

$$\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F} [E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})] = -n\mathcal{F} \Delta E^\circ,$$

avec \mathcal{F} la constante de Faraday et n le nombre d'électrons échangés dans la réaction.

- **Enthalpie libre de réaction et potentiels de Nernst**

Supposons maintenant que l'équilibre n'est **pas** atteint.

↔

le potentiel redox est le même pour tous les couples, mais il n'est PAS donné par la loi de Nernst.

Espace 47

Démonstration sur un exemple : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \\ &= -2\mathcal{F}(E_{\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}}^\circ) + RT \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \\ &= -2\mathcal{F} \left[E_{\text{Cu}}^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln[\text{Cu}^{2+}] - E_{\text{Zn}}^\circ - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln[\text{Zn}^{2+}] \right] \\ &= -2\mathcal{F} [E_N(\text{Ox}) - E_N(\text{Red})] \end{aligned}$$

Généralisation :

L'enthalpie libre $\Delta_r G$ d'une réaction d'oxydoréduction est proportionnelle à la différence des potentiels **de Nernst** des couples impliqués,

$$\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F} [E_N(\text{Ox}) - E_N(\text{Red})] = -n\mathcal{F} \Delta E_N,$$

avec \mathcal{F} la constante de Faraday et n le nombre d'électrons échangés dans la réaction.

On retrouve que dans l'état d'équilibre où $\Delta_r G = 0$ les deux couples ont le même potentiel de Nernst.