

Thermodynamique des processus redox.....	2
I-Rappels.....	2
1- Relation de Nernst	2
2- Diagrammes potentiel / pH.....	3
2-a Principe de construction	3
2-b Completer un diagramme E/pH	4
3- Etude de piles.....	7
II-Enthalpie libre d'une réaction redox	9
1- Echange d'énergie électrique : différence pile et électrolyseur	9
2- Conséquence : Relations ΔrG / potentiel et sens d'évolution spontané	9
3- Coefficient de température d'une pile.....	10
III- Enthalpie libre standard associée à une demi-équation redox.....	10
IV-Applications pratiques.....	10
1- Constante d'équilibre d'une réaction redox	10
2- Calculs de constantes pour tous types de réactions	10
3- Calculs de potentiels standards pour tous types de couples : nouvelle méthode.....	11
Exercices.....	13

THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS REDOX

I-RAPPELS

1- Relation de Nernst

Donne le potentiel d'une électrode, où sont présents simultanément l'oxydant ET le réducteur d'un couple redox :

$$E_{\text{Nernst}} = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{\text{"ox"}}{\text{"red"}} \quad (\text{V})$$

"ox" signifie le produit des activités, élevées à la puissance stœchiométrique (valeur absolue) , de tout ce qui est du côté de l'oxydant (sauf l'électron !)

"red" signifie le produit des activités, élevées à la puissance stœchiométrique (valeur absolue) , de tout ce qui est du côté du réducteur.

Application

Quel est le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans une solution contenant du permanganate de potassium, à la concentration de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, du dichlorure de manganèse à la concentration de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, au pH de 2 ?
Donnée : $E^{\circ}(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$

2- Diagrammes potentiel / pH

2-A PRINCIPE DE CONSTRUCTION

Dans un diagramme E / pH ou E / pL on trace des frontières de prédominance ou d'existence entre 2 formes d'un même atome. Prioritairement , on cherche les frontières entre 2 formes REDOX (NO différents) de l'atome, mais il faut aussi tenir compte , pour un NO unique, de formes différentes, en équilibre A/B, ou de précipitation/solubilisation, complexation/dissociation.

On parle de domaine de prédominance pour

On parle de domaine d'existence pour

Sur les frontières

Les frontières NON verticales séparent

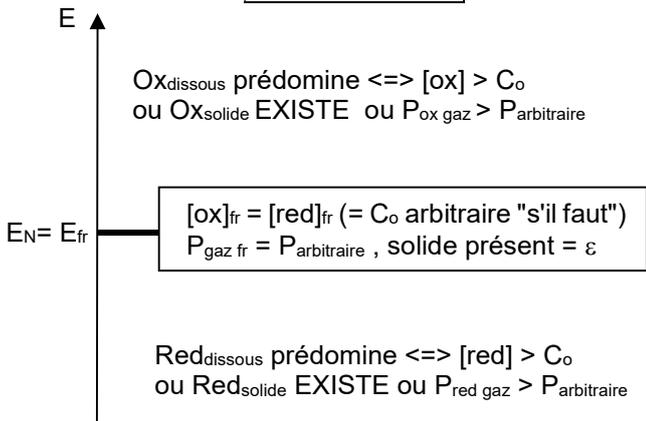
Les frontières verticales séparent

Le principe théorique de la frontière : il y a **égalité des concentrations des espèces dissoutes sur les frontières.**

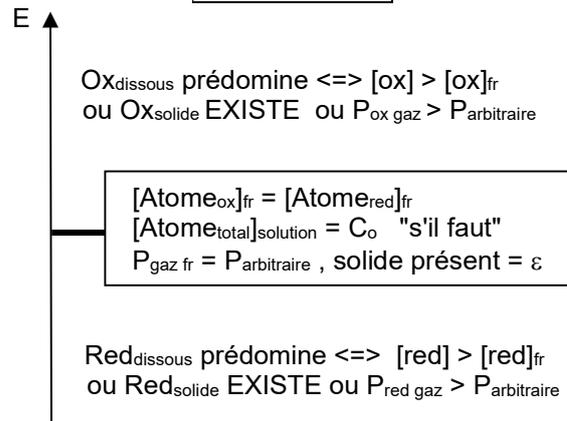
Mais parfois, les espèces étudiées ne sont pas dans la même phase (solides, gaz...) ou leur stœchiométrie est différente, par exemple $H^+ / H_2\text{gaz}$ $Fe^{2+} / Fe(s)$ Hg^{2+} / Hg_2^{2+} $Fe(OH)_3(s) / Fe^{3+}$

Il existe alors 2 grandes façons de définir la frontière de prédominance entre 2 formes redox d'un même atome, dans les cas plus complexes (présence d'un gaz, d'un solide, ou de 2 espèces de stœchiométrie différente) , mentionnés "s'il faut" ci-dessous !

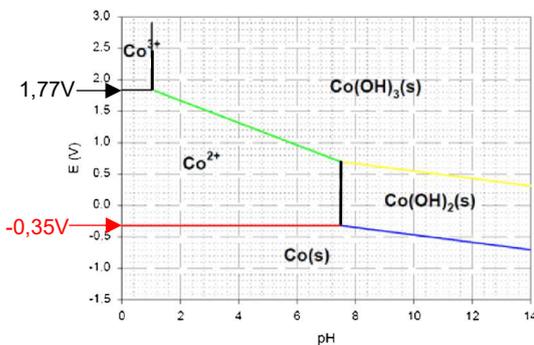
Méthode arbitraire



Méthode réaliste

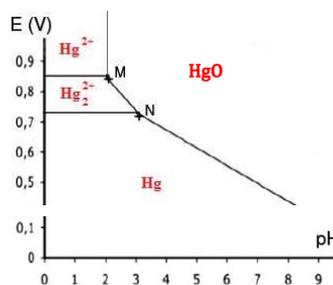


Exemples du diagramme E/pH du cobalt



$E^\circ(Co^{2+}/Co) = -0.29\text{ V}$ $E^\circ(Co^{3+}/Co^{2+}) = 1,77\text{ V}$
 Justifier les 2 valeurs des $E_{frontière}$ à $pH = 0$.

Exemple du diagramme E/pH du mercure



$E^\circ(Hg_2^{2+}/Hg_{liq}) = 0,79\text{ V}$ $E^\circ(Hg^{2+}/Hg_2^{2+}) = 0,91\text{ V}$
 En déduire les valeurs précises de potentiels frontière à $pH = 0$, pour une concentration totale atomique en mercure de $10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$.

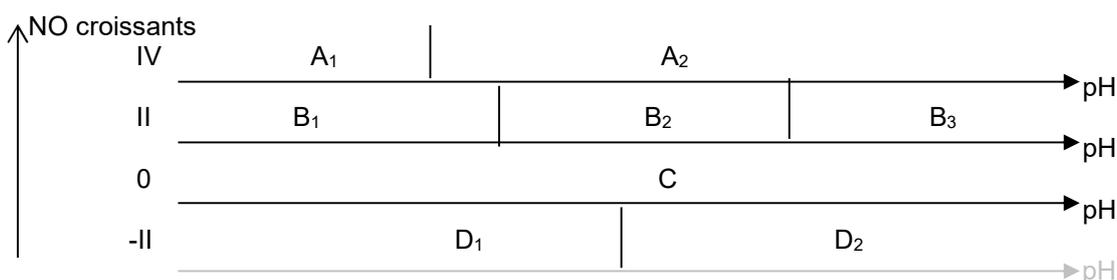
2-B COMPLETER UN DIAGRAMME E/PH

Pour analyser / compléter un diagramme potentiel pH, il convient en travail préliminaire :

1) classer les espèces prises en compte (données) en fonction de leur degré d'oxydation. Prévoir un axe de prédominance par degré d'oxydation.



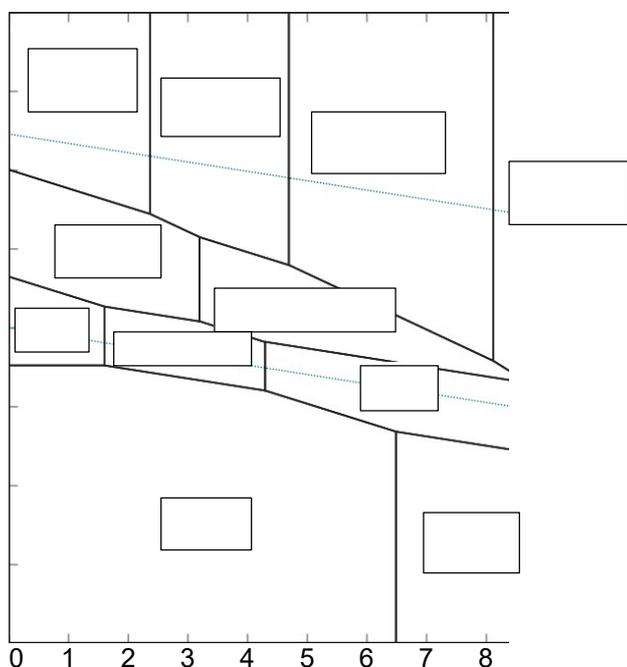
2) classer les espèces, dans un degré d'oxydation donné, en fonction du pH.



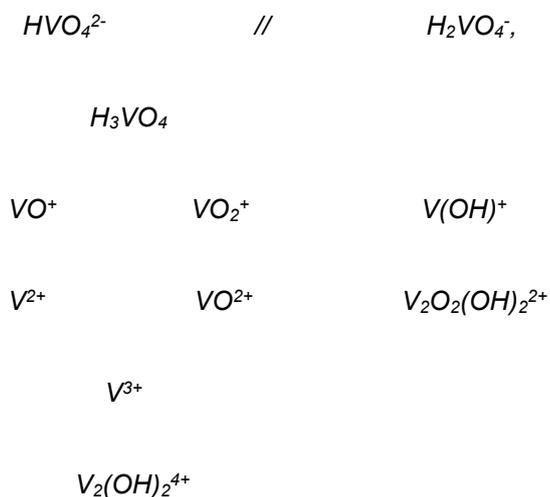
3) On en déduit la structure générale du diagramme E / pH : Toute frontière verticale donnera une frontière verticale sur le diagramme final. Toute frontière horizontale **séparant 2 espèces aux nombres d'oxydation différents** se transforme en frontière de prédominance NON verticale entre un oxydant au dessus et un réducteur en dessous.

Conséquence : Les espèces au NO le plus élevé sont en haut du diagramme, les espèces de NO le plus faible sont en bas du diagramme. Les autres sont rencontrées successivement de bas en haut dans l'ordre croissant des NO.

Application : Diagramme (partiel) du vanadium :



Il est construit en tenant compte des espèces suivantes, classées ici par charges globales :



- 1- Compléter le diagramme E/pH du vanadium. Que représentent les 2 droites en pointillé ?
- 2- Quelles sont les espèces du vanadium a priori instables dans l'eau désaérée ?

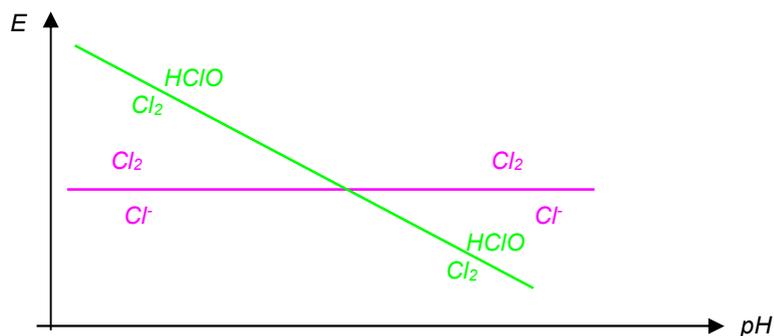
En réalité, pour des raisons cinétiques, ces espèces ont une durée de vie non négligeable dans l'eau. Dans les questions suivantes, on négligera les réactions avec l'eau.

- On mélange (a) V^{2+} et VO_2^+ (en excès) à pH = 1 .
 (b) $V(OH)^+$ (en excès) et $H_2VO_4^-$ à pH = 7

3- Ecrire dans chaque cas la réaction prépondérante qui se produira.

Cas particulier de la dismutation

Soit l'exemple du diagramme du chlore :



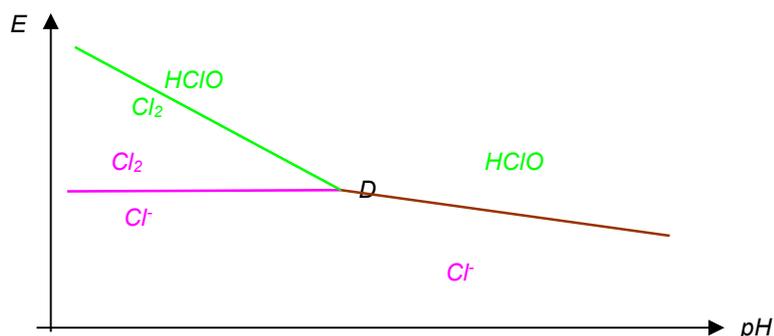
Par augmentation du pH, qu'advient-il de Cl₂ ?

Il seselon la réaction a priori très avancée :

Si on suppose la réaction totale, alors les seules espèces présentes sont donc

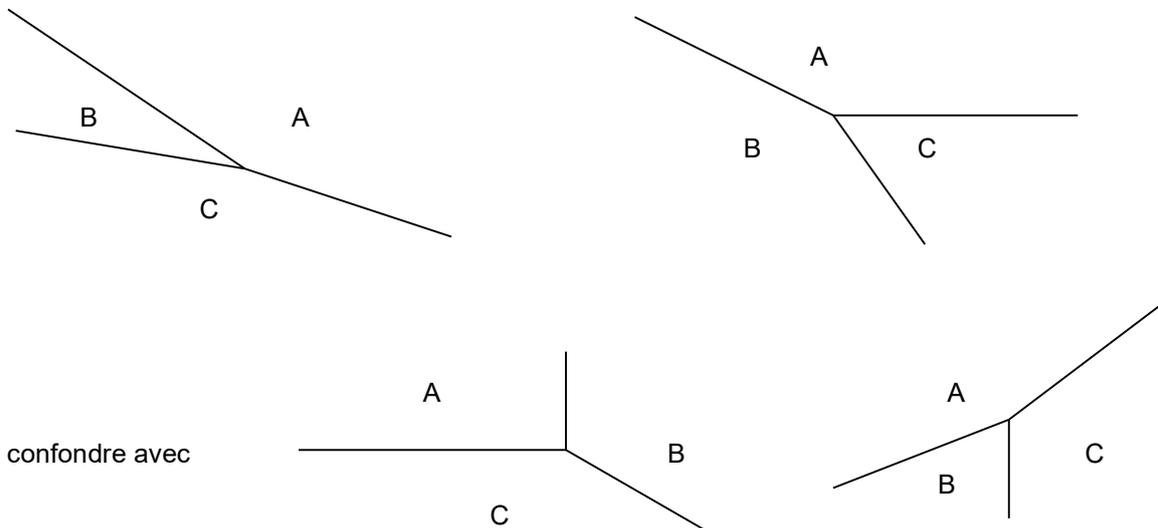
Le diagramme doit faire disparaître Cl₂ qui n'a plus de domaine de prédominance. Le seul couple possible est alors le couple :

Le diagramme devient alors :



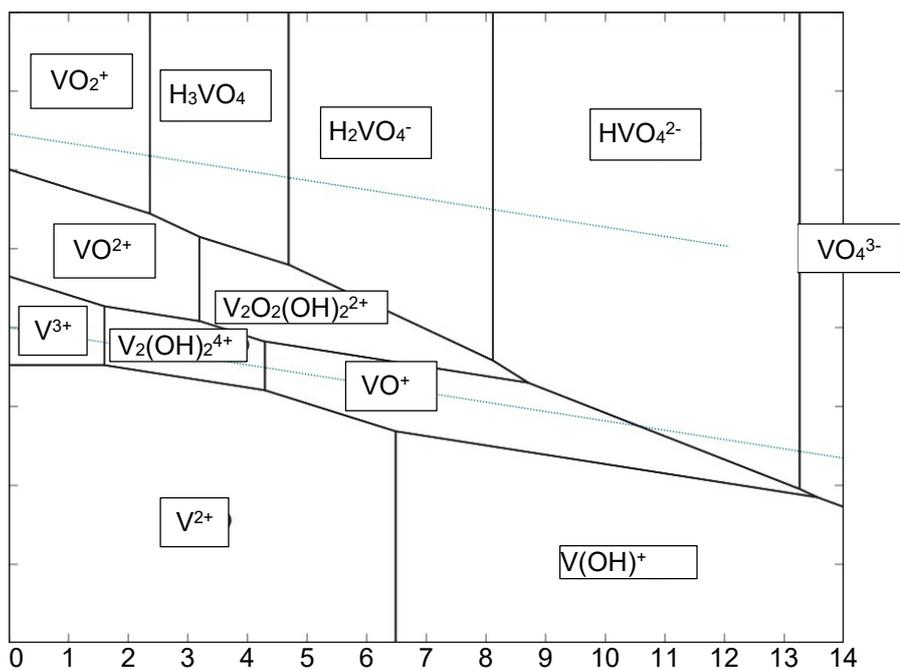
Le point de dismutation *D* est reconnaissable : c'est un point "étoile" dont aucune branche n'est verticale. L'espèce dans l'angle aigu (Cl₂), de NO médian, se dismute pour les pH élevés, en les 2 espèces HclO et Cl⁻ , de NO qui encadrent celui de Cl₂

Généralisation :



À ne pas confondre avec

La diagramme complet du vanadium est le suivant :

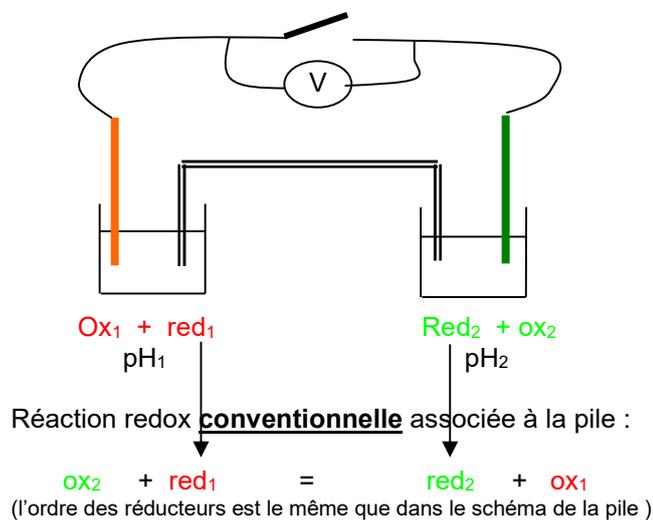
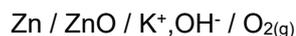


- 1- Qu'advient-il du $\text{V}_2\text{O}_2(\text{OH})_2^{2+}$ par addition de soude ?
- 2- Même question pour H_2VO_4^- .
- 3- Même question pour VO^+ .

3- Etude de piles

Une pile est constituée de 2 pôles, avec un couple à chaque pôle.

// signifie un pont / signifie « pas dans la même phase que » , signifie « dans la même phase que »



La réaction **conventionnelle** ne donne aucun renseignement sur la réaction de fonctionnement trouvée grâce à l'encadré précédent.

Hypothèse : $E_1 > E_2$: compléter le graphe ci-dessus. En déduire la réaction de fonctionnement de la pile

- 1) Comparer E_1 et E_2 (**potentiels de Nernst** ou diagramme E / pH) pour placer les polarités :
 E le plus grand \Rightarrow pôle +
 E le plus faible \Rightarrow pôle -
- 2) En déduire le sens de déplacement des e^- à **l'extérieur de la pile** .
 e^- quittent pôle - $\Rightarrow \text{red} \rightarrow \text{ox} + e^-$
 soit oxydation
 donc ANODE
 e^- arrivent au pôle + $\Rightarrow \text{ox} + e^- \rightarrow \text{red}$
 soit réduction
 donc CATHODE
- 3) En déduire la **réaction de fonctionnement** de la pile par addition des 2 $\frac{1}{2}$ équations précédentes.

La capacité d'une pile est la charge Q_{\max} (coulombs) qu'elle est capable de libérer jusqu'à usure complète, en délivrant un courant i pendant un temps maximum t .

Définition : **Capacité pile** = $Q_{\max} = i \cdot t_{\max}$ \Rightarrow 1 A.s = 1 C \Rightarrow 1 A.h = 3600 C \Rightarrow 1 mA.h = 3,6 C.

Définition

Analyse réaction : capacité = $Q_{\max} = n F \xi_{\max}$ (n = stœchiométrie d'échange des électrons dans la réaction)

Analyse réaction

\Rightarrow Méthodes de calcul : Capacité = $i \cdot t_{\max} = n F \xi_{\max}$ et $i \cdot t = n F \xi_t$

Application directe :

On réalise la pile suivante : Ag / Ag⁺ (0,1 mol.L⁻¹) // Ni²⁺ (0,001 mol.L⁻¹) /Ni.

1. Décrire en s'aidant d'un schéma annoté la réalisation d'une telle pile.
2. Déterminer la polarité de la pile et sa f.e.m. Écrire les équations des réactions se produisant à chaque électrode ainsi que la réaction bilan du fonctionnement de la pile.
3. Donner les valeurs minimales en nbe de moles d'Ag⁺ et en masse de nickel pour assurer une capacité à cette pile de 2800 mA.h .

Potentils standard: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23\text{V}$.

Masses molaires atomiques: $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$;

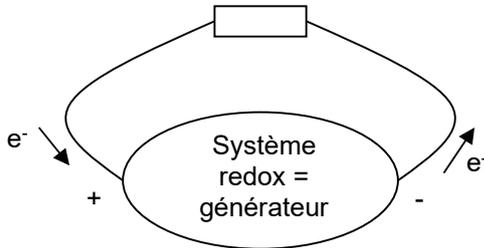
II-ENTHALPIE LIBRE D'UNE REACTION REDOX

1- Echange d'énergie électrique : différence pile et électrolyseur

L'énergie potentielle d'une charge q, placée à un potentiel Φ vaut : $E_p = q\Phi$

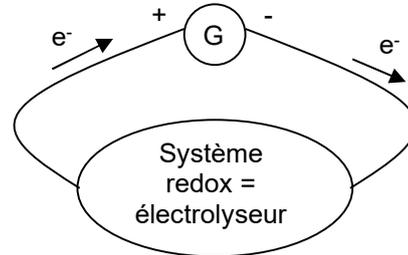
force électromotrice d'une pile ou fem e : $e > 0$: $e = E_+ - E_-$

pile :



$dq < 0$

électrolyse :



$dq > 0$ (convention)

L'énergie échangée par dn électrons d'un système redox :

$dW' = e \cdot dq = \text{travail électrique}$

$\Rightarrow dW' < 0$

$dW' > 0$

(une pile fournit de l'NRJ à l'extérieur)

(le système gagne de l'NRJ issue du générateur)

Ainsi, tous les calculs de thermo doivent être modifiés en intégrant ce nouveau terme $e \cdot dq$: $dU = \delta Q - PdV + e \cdot dq$

2- Consequence : Relations ΔrG / potentiel et sens d'évolution spontané

Soit une pile de polarité INCONNUE: (?) Ox_1 , Red_1 // Ox_2 , Red_2 (?)
($n e^-$)



$\Delta_r G(T) = -n \int E(R)$ avec $E(R) = E_{ox \text{ réactif}} - E_{red}$

$\Delta_r G^\circ(T) = -n \int E^\circ(R)$ où $E^\circ(R) = E^\circ_{ox \text{ réactif}} - E^\circ_{red \text{ réactif}}$

$\Delta_r G_{\text{réaction redox}} = -n \int (E_{ox} - E_{red})$ Or $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$ de sorte que **$d\xi$ et $E_{ox} - E_{red}$ sont de même signe**
2nd PRINCIPE

Etude de l'évolution d'un mélange, réaction globale fournie :

Grâce à la relation entre E et $\Delta_r G$, on en déduit aussi que $E(R) = E^\circ(R) - \frac{0,06}{n} \log Q$ qui permet facilement de trouver le signe de E et donc le signe de $d\xi$. Si on trouve $d\xi < 0$: la réaction envisagée ne se produit pas : une électrolyse sera nécessaire pour la contraindre.

Rappel : Etude d'une pile

Il suffit de calculer le potentiel de Nernst de chaque couple dans une pile, de les comparer, pour connaître le sens de la réaction **spontanée de la pile**. On vient seulement de relier la méthode usuelle au second principe !

Rappel : Etude à l'aide d'un diagramme E/pH

On rappelle que ce potentiel de Nernst peut-être rapidement évalué sur un diagramme E/pH. Si les espèces en présence sont dans un domaine commun du diagramme E/pH, alors on est sûr que $E_{ox} < E_{red}$, et donc $d\xi < 0$, c'est que la réaction que l'on souhaite faire N'est PAS spontanée : elle nécessite un générateur pour la CONTRAINDRE , c'est-à-dire qu'elle ne se produira que sous électrolyse. Si les espèces sont dans les domaines disjoints, alors c'est que $E_{ox} > E_{red}$ et donc $d\xi > 0$: la réaction se produit spontanément.

3- Coefficient de température d'une pile

On définit le coefficient de température d'une pile : $\frac{dE^\circ}{dT}$ en V.K⁻¹ ; Or $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = -n \mathcal{F} E^\circ \Rightarrow$

$$\Delta_r S^\circ = n \mathcal{F} \cdot \frac{dE^\circ}{dT} \quad \text{et} \quad \Delta_r H^\circ = -n \mathcal{F} \cdot \left(E^\circ - T \cdot \frac{dE^\circ}{dT} \right)$$

Exercice 4

III- ENTHALPIE LIBRE STANDARD ASSOCIEE A UNE DEMI-EQUATION REDOX

Une réaction redox: $v_{o2} \text{Ox}_2 + v_{r1} \text{Red}_1 \stackrel{(ne^-)}{=} v_{r2} \text{Red}_2 + v_{o1} \text{Ox}_1$ est la différence de deux 1/2 équations redox :

$$\frac{1}{2} \text{ éq (2)} \quad v_{o2} \text{Ox}_2 + n e^- = v_{r2} \text{Red}_2 \quad \text{On DEFINIT } \Delta_r G^\circ(2) = -n \mathcal{F} E^\circ(2)$$

$$\frac{1}{2} \text{ éq (1)} \quad v_{o1} \text{Ox}_1 + n e^- = v_{r1} \text{Red}_1 \quad \text{ON DEFINIT } \Delta_r G^\circ(1) = -n \mathcal{F} E^\circ(1)$$

$$\text{En effet, comme (R) = (2) - (1) } \Rightarrow \Delta_r G^\circ(\text{R}) = \Delta_r G^\circ(2) - \Delta_r G^\circ(1) = -n \mathcal{F} (E^\circ(2) - E^\circ(1)) = (-n \mathcal{F} E^\circ(2)) - (-n \mathcal{F} E^\circ(1))$$

$$\text{Il est cohérent de poser que} \quad \Delta_r G^\circ(2) = -n \mathcal{F} E^\circ(2) \quad \Delta_r G^\circ(1) = -n \mathcal{F} E^\circ(1)$$

Plus généralement :

$$\text{Pour } \alpha \text{ox} + n e^- \rightarrow \beta \text{réd} \quad \Delta_r G^\circ_{1/2 \text{ éq}} = -n \mathcal{F} E^\circ(\text{ox,réd})$$

IV-APPLICATIONS PRATIQUES

1- Constante d'équilibre d'une réaction redox

$$\Delta_r G^\circ_{\text{réaction redox}} = \Delta_r G^\circ_{(1/2 \text{ pile ox réactif})} - \Delta_r G^\circ_{(1/2 \text{ pile réd réactif})} \Rightarrow K^\circ_{\text{redox}} = \exp(-\Delta_r G^\circ_{\text{réaction redox}} / RT)$$

$$\Rightarrow K^\circ_{\text{redox}} = 10^{\frac{n}{0,06}(E^\circ_{\text{ox}} - E^\circ_{\text{réd}})}$$

On peut aussi définir (maths) la constante associée à une 1/2 équation :

$$K^\circ_{1/2 (\text{ox} \rightarrow \text{réd})} = 10^{\frac{n}{0,06}(E^\circ_{\text{couple}})}$$

2- Calculs de constantes pour tous types de réactions

Si une réaction est une combinaison linéaire d'autres réactions, alors $\Delta_r G^\circ$ est la même combinaison linéaire des $\Delta_r G^\circ$ des autres réactions, et K se calcule par le produit des constantes assortis des puissances égales aux coefficients algébriques de la combinaison linéaire, avec dorénavant la possibilité d'intégrer des (R) redox à la CL :

$$\text{Si } (R) = 3(R)_1 + (R)_2 - 2(R)_3$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ_{(R)} = 3 \cdot \Delta_r G^\circ_{(R)_1} + \Delta_r G^\circ_{(R)_2} - 2 \Delta_r G^\circ_{(R)_3} \quad \text{avec } \Delta_r G^\circ_{(R)} = -RT \ln K^\circ \quad \text{ou} \quad \Delta_r G^\circ_{(R)} = -n \mathcal{F} E^\circ$$

$$\Rightarrow K^\circ_{(R)} = K^\circ_{(R)_1}{}^3 \times K^\circ_{(R)_2} \times K^\circ_{(R)_3}{}^{-2}$$

Pour une réaction qui présente un mélange de types de réactions (redox, complexation, A/B, précipitation), il convient de séparer tous les phénomènes pour trouver facilement la constante de réaction.

Attention :

-une réaction "globale" est une réaction redox si le nombre d'oxydation d'un atome a minima change.

-si aucun élément ne voit son nombre d'oxydation varier, la réaction N'est PAS une réaction redox, mais seulement A/B, complexation, précipitation, ou la combinaison des 3 .

Il convient donc de vérifier au préalable le type de réaction, et en particulier sa nature redox ou pas !

Exercices 5

3- Calculs de potentiels standards pour tous types de couples : nouvelle méthode

Pour calculer un potentiel standard d'un couple modifié par complexation , précipitation, A/B :

MÉTHODE: •Écrire la demi équation du couple étudié

- Définir le couple source (en général celui des données, en se repérant aux nombres d'oxydation, qui doivent être les mêmes dans le couple étudié)
- Écrire la demi équation du couple « source » (celui dont on connaît E°)
- Analyser la(les) modification(s) du couple source → étudié.
- Traduire cette remarque par l'écriture de la(des) réaction(s) provoquant la(les) modification(s) dans le sens qui convient.
- La demi-équation du couple étudié peut donc s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire de la demi-équation du couple source et des réactions de modification (qui ne sont pas des réactions rédox).

Si nécessaire rajouter H⁺+OH⁻→H₂O.

- Traduire cette combinaison linéaire par une relation entre les constantes associées aux réactions écrites : en déduire E° cherché.

Exemples: Données: $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$ $pK_{s3}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 37,5$ $pK_{s2}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$
 Déterminer le potentiel standard des couples $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$
 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$

Calcul de E°_{(Fe(OH)3/Fe2+)}:

Couple étudié: $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$: (1) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- + 3\text{H}^+ \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{2+}$ $\Delta_r G^\circ_{1/2\text{pile}} = -n \mathcal{F} E^\circ_{(\text{ox},\text{réd})} \Rightarrow K^\circ_{1/2(1)} = 10^{\frac{E^\circ(1)}{0,06}}$

Couple source: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: (2) $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $\Delta_r G^\circ_{1/2\text{pile}} = -n \mathcal{F} E^\circ_{(\text{ox},\text{réd})} \Rightarrow K^\circ_{1/2(2)} = 10^{\frac{E^\circ(2)}{0,06}}$

Fe^{3+} a précipité en $\text{Fe}(\text{OH})_3$: (3) $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$ $K^\circ_{(3)} = K_{s3}$

Pour faire disparaître OH^- : (4) $3\text{H}^+ + 3\text{OH}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$ $K^\circ_{(4)} = \frac{1}{K_e^3}$

(1) = (2) + (3) + (4) $\Leftrightarrow K^\circ_{1/2(1)} = K^\circ_{1/2(2)} \cdot K^\circ_{(3)} \cdot K^\circ_{(4)}$ *exprimer alors toutes les K°_i en 10^{valeur}*
 $\Leftrightarrow K^\circ_{1/2(1)} = 10^{\frac{E^\circ(1)}{0,06}} = 10^{\frac{E^\circ(2)}{0,06}} \cdot K_{s3} \cdot \frac{1}{K_e^3}$ *But : obtenir une équation 10^{inconnue} = 10^{valeur}*

$\Leftrightarrow 10^{\frac{E^\circ(1)}{0,06}} = 10^{\frac{E^\circ(2)}{0,06}} \cdot 10^{-37,5} \cdot 10^3 \times 14 = 10^{\left(\frac{E^\circ(2)}{0,06} - 37,5 + 3 \times 14\right)}$ *les puissances sont égales*

$\Leftrightarrow \frac{E^\circ(1)}{0,06} = \frac{E^\circ(2)}{0,06} - 37,5 + 3 \times 14$ *on peut isoler l'inconnue*

$\Leftrightarrow E^\circ_{(1)} = E^\circ_{(2)} - 0,06 \times 37,5 + 3 \times 0,06 \times 14 = 1,04\text{V}$

Calcul de E°_{(Fe(OH)3/Fe(OH)2)}:

Couple étudié: $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$: (1) $\Delta_r G^\circ_{1/2\text{pile}} = -n \mathcal{F} E_1^\circ \Rightarrow K^\circ_{1/2(1)} =$

Couple source: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: (2) $\Delta_r G^\circ_{1/2\text{pile}} = -n \mathcal{F} E_2^\circ \Rightarrow K^\circ_{1/2(2)} =$

Fe^{3+} a précipité en $\text{Fe}(\text{OH})_3$: (3) $K^\circ_{(3)} =$

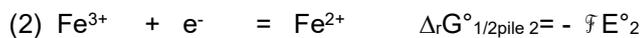
Fe^{2+} a précipité en $\text{Fe}(\text{OH})_2$: (4) $K^\circ_{(4)} =$

Pour faire disparaître OH^- : (5) $K^\circ_{(5)} =$

(1) = $\Rightarrow K^\circ_{1/2(1)} =$

On peut par la même méthode calculer les potentiels standards de couples successifs :

Soient les couples du fer : $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$ $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$
 E° ? 0,77 V -0,44 V



(1) = (2) + (3) => $\Delta_r G^\circ_{1/2\text{pile } 1} = \dots\dots\dots$

Généralisation :



Alors $(m+n)E^\circ_{M(\text{NO}_{\text{max}}} / M(\text{NO}_{\text{min}})} = n E^\circ_{M(\text{NO}_{\text{max}}} / M(\text{NO}_{\text{int}})} + m E^\circ_{M(\text{NO}_{\text{int}}} / M(\text{NO}_{\text{min}})}$

Exercices 6