

Oxydoréduction

Chapitre 1 : Thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Savoir	Savoir faire
Réactions d'oxydo-réduction	<ul style="list-style-type: none">• Ecrire les 1/2 équations et en déduire l'équation-bilan associée• Identifier oxydant et réducteur• Déterminer un nombre d'oxydation
Expression de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction du potentiel standard	Exprimer $\Delta_r G^\circ$ pour une 1/2 équation en fonction du E° (attention au sens de la 1/2 équation)
Travail électrique	Exprimer le travail électrique en fonction de la tension à vide ΔE de la pile

Introduction

Après avoir étudié l'application des deux principes de la thermodynamique à des systèmes chimiques, ce chapitre s'intéresse à l'étude particulière des réactions d'oxydo-réduction.

- La thermodynamique permet-elle de quantifier le travail électrique reçu ou fourni lors d'une transformation chimique d'oxydo-réduction ?
- Comment les outils de la thermodynamique permettent-ils de lier potentiels standard d'oxydo-réduction et constante d'équilibre ?

I) Réactions d'oxydo-réduction

1) Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation d'un élément (n.o.) au sein d'une espèce chimique s'identifie à la charge formelle d'un atome de cet élément après répartition de chaque doublet liant à l'atome le plus électronégatif de la liaison. Le nombre d'oxydation caractérise l'état d'oxydation d'un élément.

Exemple : Déterminer l'évolution du nombre d'oxydation de l'atome de carbone fonctionnel dans l'éthanol, l'éthanal et l'acide éthanoïque.

Calcul d'un nombre d'oxydation moyen

Les nombres d'oxydation correspondant à des charges formelles fictives au sein d'un édifice, leur somme est égale à la charge totale de l'édifice. Ainsi, en utilisant les valeurs de NO typiques pour l'oxygène et l'hydrogène, il est possible de déterminer un nombre d'oxydation moyen pour d'autres éléments.

Oxygène :

Hydrogène :

Exemples :

- Ion permanganate

- Magnétite

Valeurs extrêmes du nombre d'oxydation d'un élément chimique

L'analyse de la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental permet de déterminer les valeurs extrêmes de nombre d'oxydation que peut prendre cet élément.

Exemple : Soufre

2) Couples oxydant-réducteur

Oxydation et Réduction

Lors d'une oxydation, un élément chimique voit son nombre d'oxydation augmenter (il est oxydé et perd des électrons) alors que lors d'une réduction, un élément chimique voit son nombre d'oxydation diminuer (il est réduit et gagne des électrons).

Oxydant et Réducteur

Un oxydant est une espèce chimique susceptible d'accepter des électrons.

Un réducteur est une espèce chimique susceptible de céder des électrons.

Couple oxydant-réducteur

Un couple oxydant-réducteur met en jeu deux espèces entre lesquelles un seul élément chimique voit son nombre d'oxydation varier. Ces deux espèces sont reliées par une demi-équation électronique .

Méthode pour ajuster les demi-équations électroniques :

1. Ajuster les éléments autres que O et H
2. Ajuster le nombre d'atomes d'Oxygène au moyen d'eau $H_2O_{(l)}$
3. Ajuster le nombre d'atomes d'Hydrogène avec des protons $H^+_{(aq)}$
4. Ajuster les charges avec des Électrons.

Exemples :

- Couple $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}$:

- Couple $MnO_4^-_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}$

- Couple $Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}/Cr^{3+}_{(aq)}$

Remarques :

- La valeur absolue de la variation du nombre d'oxydation de l'élément chimique est égale au nombre d'électrons échangés par atome de cet élément, ce qui permet de vérifier l'ajustement d'une demi-équation électronique.
- Il est possible d'ajuster une demi-équation en utilisant l'ion hydroxyde HO^- mais il faudra s'interdire de le faire lorsque cette demi-équation sera utilisée avec des potentiels standard définis par rapport au couple $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$: l'état standard de ce couple implique une activité de l'ion H^+ égale à 1 (pH=0)

3) Réaction d'oxydo-réduction

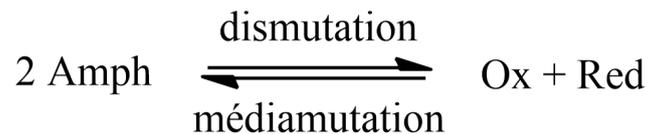
Les électrons ne s'accumulent en solution, les électrons cédés par un réducteur sont gagnés par un oxydant. Cet échange formel d'électrons est modélisé par une réaction d'oxydo-réduction obtenue par combinaison de deux demi-équations électroniques.

Il n'y a pas d'électron dans une équation-bilan.

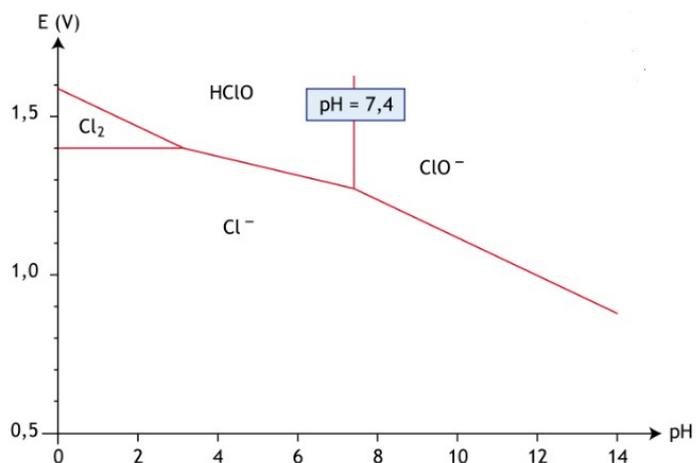
Exemple : Oxydation du fer par les ions permanganate :

Dismutation / Médiamutation

Une dismutation est une réaction d'oxydo-réduction au cours de laquelle un ampholyte redox Amph réagit avec lui-même pour conduire à ses deux espèces conjuguées Ox et Red. La réaction inverse est nommée médiamutation.



Exemple :



II) Force électromotrice d'une pile

1) Réalisation d'une pile

Une pile est un système réalisant une conversion d'énergie stockée sous forme chimique en travail électrique. Le caractère spontané de l'échange d'électrons oblige à séparer les espèces chimiques en jeu si l'on souhaite pouvoir orienter le flux d'électrons vers le circuit à alimenter.

Une pile est obtenue par l'association, via une jonction électrolytique interne, de deux demi-piles associées à des couples oxydant-réducteur. Elle comporte quatre constituants :

- L'oxydant et le réducteur du couple considéré,
- Une électrode (surface métallique permettant la connexion à un circuit électronique externe),
- Un électrolyte (solution contenant des ions).

On caractérise la pile avec les notions suivantes :

- **Anode** : électrode siège de l'oxydation.
- **Cathode** : électrode siège de la réduction.
- **Force électromotrice (f.e.m)** : différence de potentiel à courant nul.

Exemple : Pile (Cu^{2+}/Cu) (Zn^{2+}/Zn).

Avec $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$

- **Schéma** :



Pile Volta

- **Echelle de potentiel standard** :

- Equation-bilan :

2) Travail électrique

Par rapport à une réaction chimique classique, une pile libère un travail électrique δW_e .

Soit une particule de charge q soumise à un champ électrique \vec{E} et effectuant un déplacement $d\vec{OM}$. Le travail élémentaire de la force s'écrit :

La variation élémentaire d'énergie potentielle s'écrit donc :

La variation de potentiel électrique ΔE correspond à la différentielle de l'énergie potentielle par unité de charge associée à la particule q :

$$\Delta E = \frac{dE_p}{q} \quad \text{donc} \quad dE_p = q \cdot \Delta E$$

Le travail élémentaire électrique de la pile s'écrit finalement :

$$\delta W_e = q \cdot \vec{E} \cdot d\vec{OM} = -q \cdot \Delta E$$

Pour une pile, la différence de potentiel (tension à vide) est notée ΔE . On retiendra donc la relation suivante :

$$\delta W_e = -q \cdot \Delta E$$

Le travail électrique est fourni par la pile, il est donc négatif.

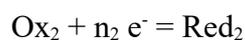
3) Description thermodynamique

Nous allons appliquer les deux principes de la thermodynamique pour étudier la variation d'enthalpie libre de la pile. On considérera que la transformation est réversible, isobare et isotherme.

Réaction non réversible :

3) Expression de la force électromotrice ΔE

Soit la réaction entre deux couples redox :



Détermination de la charge élémentaire (positive) dq échangée pour un avancement $d\xi$:

Détermination de l'expression du travail électrique sous la tension ΔE :

Expression de l'enthalpie libre de réaction pour une réaction réversible, isobare et isotherme

Finalement :

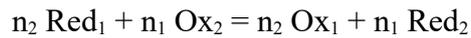
$$\Delta_r G = -n_1 \cdot n_2 \cdot F \cdot \Delta E$$

Ainsi :

- Si $\Delta_r G = 0$:
- Si $\Delta_r G > 0$:
- Si $\Delta_r G < 0$:

4) Relation de Nernst

Soit l'équation bilan :



On peut exprimer l'enthalpie libre de réaction à l'aide des potentiels chimiques et de la loi de Hess :

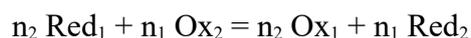
Les potentiels chimiques μ_i peuvent s'écrire en fonction des activités a_i :

On en déduit l'expression de la fem $\Delta E = E_2 - E_1$ en fonction des potentiels chimiques :

Finalement, chaque potentiel s'exprime :

5) Enthalpie libre standard de réaction d'une demi-équation

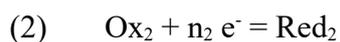
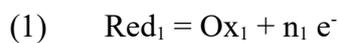
Soit l'équation bilan :



L'enthalpie libre standard de réaction s'écrit :

$$\Delta_r G^\circ = -n_1 \cdot n_2 \cdot F \cdot \Delta E^\circ$$

On peut retrouver l'équation-bilan à partir des deux demi-équations :



De manière générale :

- pour la demi-équation de réduction : $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$, on a
- pour la demi-équation d'oxydation : $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$, on a

$$\Delta_r G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = +n \cdot F \cdot E^\circ$$

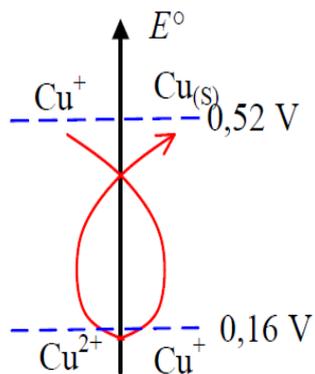
III) Applications

1) Détermination de E° à partir des potentiels chimiques standards

Déterminer E° ($O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$) à 298K

Donnée : $\mu^\circ(H_2O_{(l)}) = -237,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K.

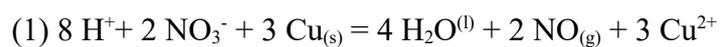
2) Relation entre les E° pour différents degrés d'oxydation



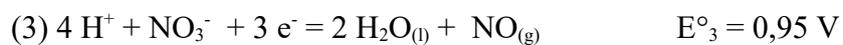
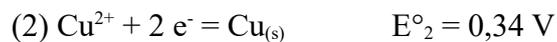
Déterminer le potentiel standard du couple (Cu^{2+}/Cu)

3) Calcul d'une constante d'équilibre redox

Soit la réaction entre l'acide nitrique et le cuivre :



La réaction (1) est une combinaison linéaire des deux réactions suivantes :

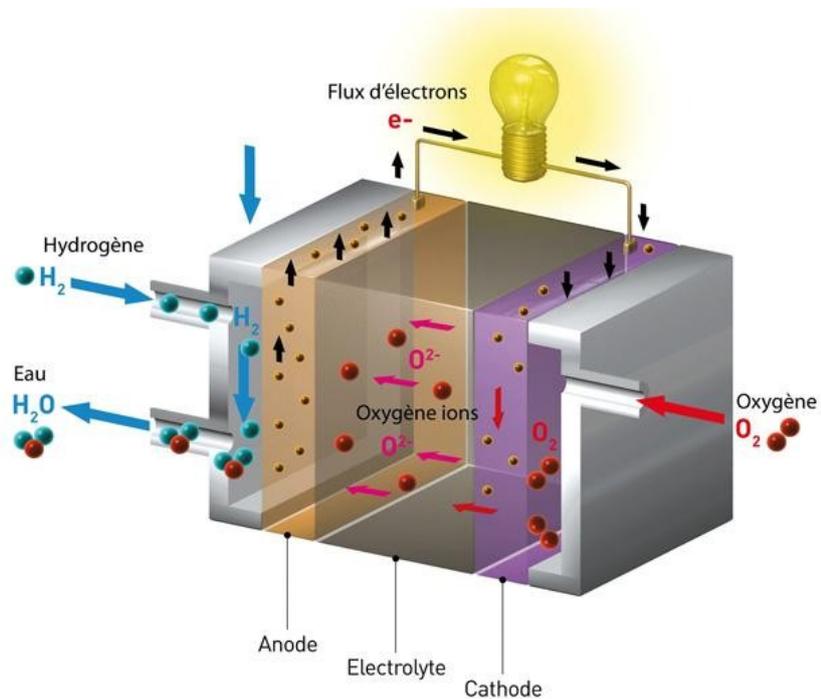


→ déterminer K°_1 .

4) Piles, électrolyses et accumulateurs

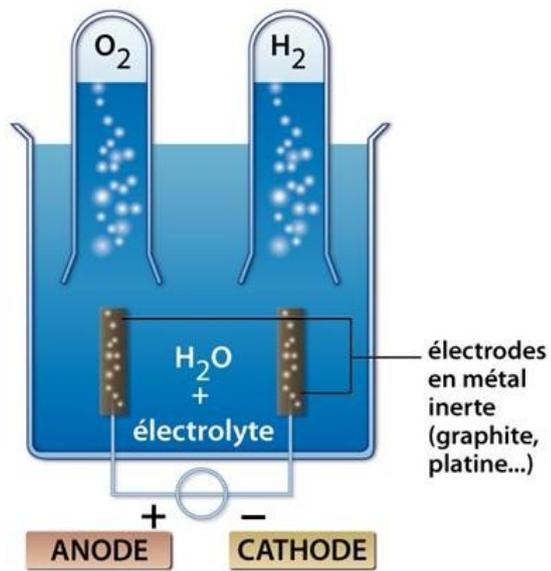
Pile : Une pile est un générateur électrochimique fournissant une énergie électrique.

Exemple : Pile à combustible O_2/H_2



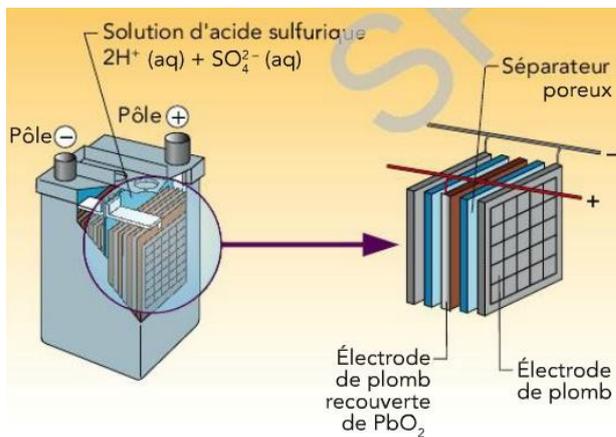
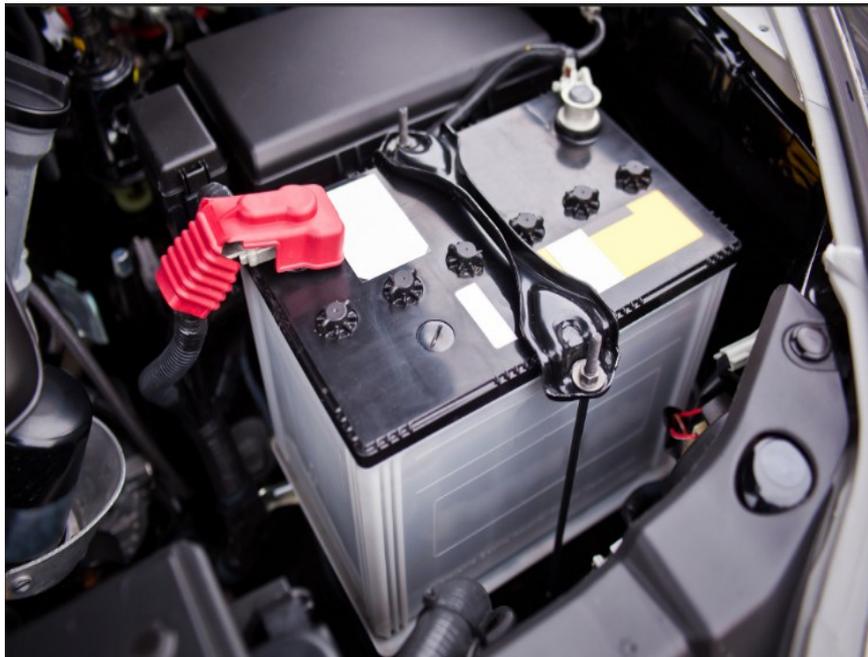
Electrolyse : L'électrolyse est une méthode qui permet de réaliser des réactions chimiques grâce à une activation électrique. C'est le processus de conversion de l'énergie électrique en énergie chimique.

Exemple : électrolyse de l'eau



Accumulateur : un accumulateur électrique est un dispositif électrochimique de stockage de l'électricité. IL fonctionne par des cycles de charge (mode électrolyse) et de décharge (mode pile).

Exemple : accumulateur au plomb (batterie de voiture)



	$E^\circ(\text{V})$		
PbO_2	↑	Pb^{2+}	1,69
Pb^{2+}	↓	Pb	-0,126