

Solutions aqueuses : Ch I : Les réactions d'oxydo-réduction

1 Généralités ; 2- Nombre d'oxydation ; 3- Etude expérimentale d'une réaction redox

4- Réaction electrochimique ; Formule de Nernst

- 4-1- Réaction electrochimique au sein d'une pile ; bilan redox d'une pile
- 4-2- Caractéristique de la pile
- 4-3- Potentiel d'électrode et potentiel de référence
- 4-4- Potentiel d'oxydo-réduction- Formule de Nernst
- 4-5- Fonctionnement d'une pile : la décharge
- 4-6- Formule barycentrique permettant de calculer des E°

Activité à compléter : Différents types d'électrodes

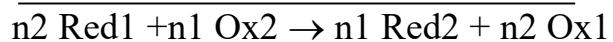
5- Applications des potentiels d'oxydo-réduction aux réactions en solution

- 5-1- Constante d'équilibre thermodynamique
- 5-2- Sens de réaction spontanée - Classement des couples redox
- 5-3- Etat d'avancement d'une réaction redox

4- Réaction électrochimique ; Formule de Nernst

4-1- Réaction électrochimique au sein d'une pile : bilan de la pile

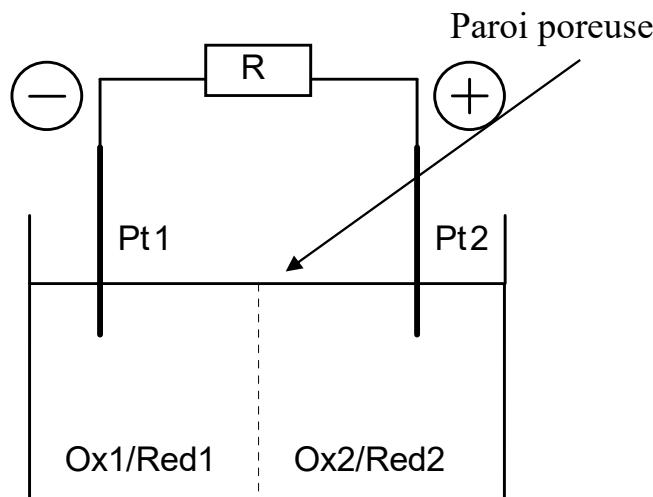
Pour deux couples redox quelconques ($\text{Ox1}/\text{Red1}$) et ($\text{Ox2}/\text{Red2}$), si l'expérience nous indique que Ox2 est réduit par Red1 .



Red1 est oxydé, Ox2 est réduit.

Cette transformation spontanée peut se produire en mélangeant directement l'oxydant Ox2 avec le réducteur Red1 mais aussi au sein d'une pile électrochimique : placés dans des compartiments distincts, les couples redox sont reliés par l'intermédiaire de **deux conducteurs électroniques appelés électrodes** (par exemple un fil d'un métal inattaquable comme le platine).

La circulation d'électrons se fait alors du \ominus vers le \oplus à l'extérieur de la pile lorsque le circuit est fermé sur une résistance



Pt1 est donc le siège d'une oxydation, c'est

l'anode, borne \ominus de la pile.

Pt2 est le siège d'une réduction, c'est la

cathode, borne \oplus de la pile.

Notation conventionnelle : $(-) \text{ Pt} | \text{Ox1/Red1} || \text{Ox2/Red2} | \text{Pt} (+)$

4-2- Caractéristique électrique d'une pile

Lorsque la pile est branchée sur une résistance, la **tension U** entre ces bornes est reliée au courant qui circule dans le circuit électrique par la **loi d'Ohm** :

$$U = R i$$

(Où R est la valeur de la résistance extérieure placée dans le circuit.)

Avec une résistance R variable, on mesure : (manip 3)

- U en plaçant un millivoltmètre en parallèle, c'est-à-dire aux bornes de la pile
- i en plaçant un ampèremètre en série avec la résistance

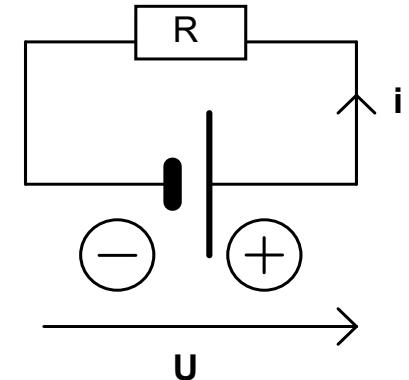
On fait varier la résistance extérieure à partir de 0Ω et on trace l'évolution de U en fonction de i : on obtient une droite décroissante qu'on modélise par l'équation $U = e - r i$ (cf page suivante)

Cette équation est appelée **caractéristique de la pile**.

- e est appelée **force électromotrice de la pile (f.e.m)** : c'est la **tension aux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite pas ($i = 0$)**.

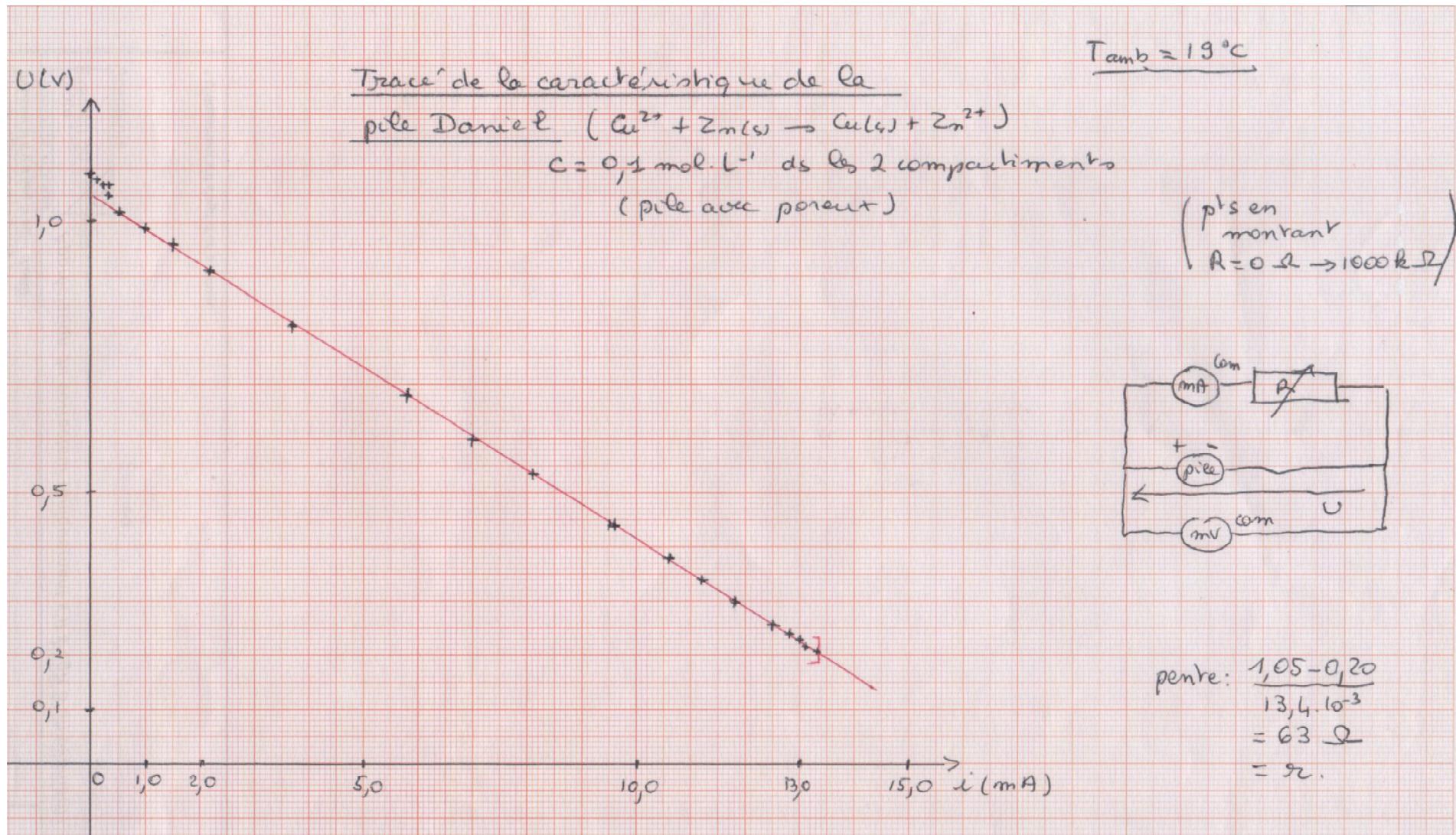
On peut mesurer directement e en branchant aux bornes de la pile un voltmètre de grande impédance ($R = \infty$), alors la pile ne débite pas de courant dans le circuit $i=0$ et $U = e$

- r est appelée sa **résistance interne** ; elle est généralement très faible car on utilise des piles remplies d'électrolytes très concentrés donc très conducteur, c'est à dire très peu résistifs.



Exemple : caractéristique de la pile Daniel

(-) Zn | Zn²⁺, SO₄²⁻ || Cu²⁺, SO₄²⁻ | Cu (+)



4-3- Potentiel d'électrode et potentiel de référence

Définition : Le potentiel d'électrode est la différence entre les potentiels électriques d'une électrode et de la solution dans lequel elle trempe.

Au sein d'une pile on définit donc pour la cathode $E^+ = V^+ - V_{\text{sol}2}$ pour l'anode $E^- = V^- - V_{\text{sol}1}$

Différence de potentiel mesurée aux bornes de la pile $U = V^+ - V^- = E^+ - E^- + V_{\text{sol}1} - V_{\text{sol}2} = E^+ - E^- + \Delta V_j$

La force électromotrice de la pile e s'identifie à $E^+ - E^-$

ΔV_j est dit potentiel de jonction ; il est dû à la circulation des ions, c'est à dire à la résistance interne de la pile.

Le plus souvent on utilise un électrolyte support très concentré type K^+, Cl^- ou NH_4^+, NO_3^- choisi car les deux ions migrent à des vitesses quasiment identiques : les potentiels électriques des deux solutions sont alors égaux $V_{\text{sol}2} = V_{\text{sol}1}$ et la jonction est dite idéale :

d'où $U = V^+ - V^- = e = E^+ - E^-$ (ΔV_j ou r négligeable, cas idéal)

(Sauf mention contraire, on ne tiendra pas compte des éventuels potentiels de jonction ΔV_j provenant de l'écart à l'idéalité.)

Un potentiel d'électrode ne peut pas être mesuré ; seule une différence de potentiels d'électrodes peut être mesurée par l'intermédiaire de la mesure de la force électromotrice d'une pile.

On est donc amené à choisir une électrode de référence.

Electrode standard à hydrogène (ESH)

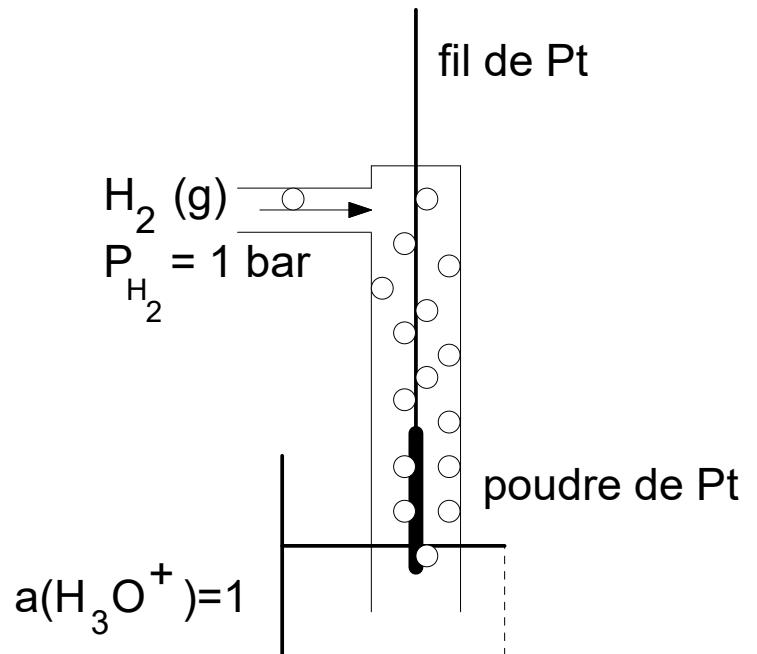
$E_{\text{ESH}} = 0,000 \text{ V}$ à toute température

couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$.

Elle est constituée d'une lame de platine platiné, plongeant dans une solution d'ions H_3O^+ d'activité égale à 1, dans laquelle barbote du dihydrogène gazeux sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Notation conventionnelle de l'ESH

(-) Pt | $\text{H}_2(\text{g})$ | $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ | | électrode étudiée (+)



On peut ainsi mesurer le potentiel d'une électrode par rapport à l'électrode standard à hydrogène par l'intermédiaire de la pile formée de l'association du système étudié (solution + électrode) à la demi-pile qui constitue l'ESH.

Remarque : d'autres électrodes de références appelées électrodes de référence secondaires existent et sont plus souvent utilisées en pratique que l'ESH parce qu'elles sont plus faciles à mettre en œuvre au laboratoire.

Voir Activité sur les électrodes.

4-4- Potentiel d'oxydo-réduction- Formule de Nernst

Définition : A un couple redox est associé un potentiel d'oxydoréduction définit comme le potentiel d'électrode associé au système formé par une électrode trempant dans une solution contenant les 2 éléments du couple.

De manière générale si la demi-équation redox s'écrit : $\alpha \text{ Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \beta \text{ Red}$

Nernst (Walther Hermann ,allemand, 1864-1941 , Nobel 1920)

a démontré que le potentiel du couple redox (ou de cette électrode) se met sous la forme :

$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})^\alpha}{a(\text{Red})^\beta} = E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{a(\text{Ox})^\alpha}{a(\text{Red})^\beta}$$

* α et β sont les coefficients stoechiométriques et n est le nombre d'électrons échangé dans le couple redox

* R est la constante du gaz parfait et F est le Faraday (quantité d'électricité d'une mole d'électron)

* T est la température exprimée en Kelvin

A $T=298\text{K}$, compte tenu de $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ et $F=96500 \text{ C}$

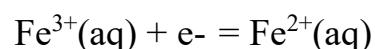
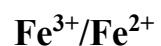
en utilisant les logarithmes décimaux, on peut écrire : $\ln 10 \frac{RT}{F} \approx 0,059 \text{ V} \approx 0,06 \text{ V}$ d'où

l'expression utilisée en pratique figurant 0,059 (resp. 0,06) si on souhaite calculer E avec 3 (resp.2) chiffres après la virgule.

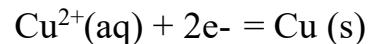
* $E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$ est appelé **potentiel standard du couple envisagé** : c'est la valeur du potentiel lorsque tous les constituants sont dans leur état standard, où $a(\text{Ox})=a(\text{Red})=1$.

$E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$ ne dépend que de la température et est noté avec l'exposant « $^\circ$ ».

Exemples :



$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}$$

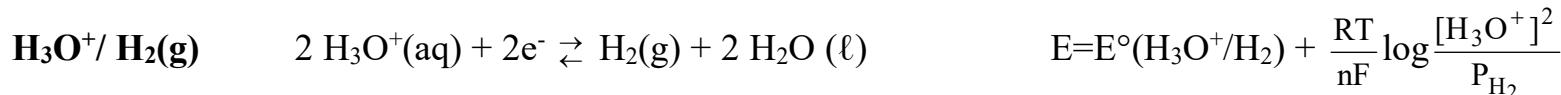


$$E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,06/2 \log a(\text{Cu}^{2+})$$

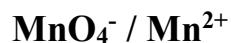
Remarque 1 : l'un des éléments du couple est ici conducteur, il va constituer l'électrode

Attention ! Lorsque les couples redox font intervenir des ions de l'eau, il faut impérativement équilibrer en milieu acide avec H₃O⁺ car le potentiel standard tabulé est par convention donné avec a(H₃O⁺)=1 c'est à dire à pH = 0.

Cette convention vient du choix de l'électrode de référence :



$$E_{\text{ESH}} = E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0,000 \text{ V} \text{ avec } a(\text{H}_2) = P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar et } a(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$$



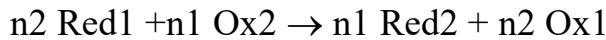
$$E = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + 0,06 / 5 \log \frac{a(\text{MnO}_4^-)a(\text{H}_3\text{O}^+)^8}{a(\text{Mn}^{2+})}$$

Remarque 2 : $\frac{a(\text{Ox})^\alpha}{a(\text{Red})^\beta}$ tient compte en fait de toutes les espèces présentes dans la demi-équation redox, autres que e-.

Les valeurs des potentiels standards E° de tous les couples redox ont été mesurés expérimentalement par rapport à l'ESH et sont tabulées dans le Handbook.

4-5- Fonctionnement d'une pile : la décharge

Considérons une pile dont le bilan est :



Le pôle \oplus correspondra à la demi-pile de potentiel le plus élevé : ici la notation conventionnelle désigne le compartiment 2.

On en déduit que $U = V^+ - V^- = E_2 - E_1 > 0$

Le sens d'évolution est lié aux valeurs respectives des potentiels d'électrodes, c.a.d. de chaque compartiment ou demi-pile :

$E_1(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)$ et $E_2(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$ peuvent être calculés en utilisant la formule de Nernst puis :

$$e = E_2 - E_1 = E^\circ_2 + \frac{0,059}{n_2} \log \frac{a(\text{Ox}_2)}{a(\text{Red}_2)} - E^\circ_1 - \frac{0,059}{n_1} \log \frac{a(\text{Ox}_1)}{a(\text{Red}_1)}$$

$$e = E_2 - E_1 = E^\circ_2 - E^\circ_1 + \frac{0,059}{n_1 n_2} \log \frac{a(\text{Ox}_2)^{n_1}}{a(\text{Red}_2)^{n_1}} - \frac{0,059}{n_1 n_2} \log \frac{a(\text{Ox}_1)^{n_2}}{a(\text{Red}_1)^{n_2}} = e^\circ - \frac{0,059}{n_1 n_2} \log Q_r \quad ! \text{ signe -}$$

En posant $Q_r = \frac{a(\text{Ox}_1)^{n_2} a(\text{Red}_2)^{n_1}}{a(\text{Ox}_2)^{n_1} a(\text{Red}_1)^{n_2}}$ c'est le quotient de réaction

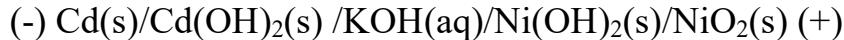
Et $e^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1$ est appelée f.e.m standard, c'est une constante caractéristique de la pile.

Exemple d'une pile en solution : la pile Daniell : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} > E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

$$E_{\text{Cu}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,059/2 \log [\text{Cu}^{2+}] \text{ (même expression pour } E_{\text{Zn}})$$

Le cuivre est le pôle \oplus si les deux compartiments ont des concentrations de même ordre de grandeur en Cu^{2+} et Zn^{2+} .

Exemple d'une pile alcaline dite « sèche » : la pile LR 20



$e = e^\circ - 0,03 \log Q_r = e^\circ$ car $Q_r = 1$ à cause des phases hétérogènes.

Le mode de fonctionnement correspond ici à une valeur fixe tout au long du fonctionnement : la réaction chimique se produit au sein de la pile jusqu'à ce que le réactif en défaut soit entièrement consommé : on appelle cette phase la décharge. Ce qui fait l'intérêt des piles dites « sèches », c'est d'avoir ce fonctionnement stable pendant la décharge.

Dans le cas de piles en solution comme la pile Daniell, la force électromotrice n'est pas constante au cours de la décharge, ce qui fait que ce genre de pile n'est pas utilisée en pratique pour délivrer une tension.

La pile fonctionne tant que les deux constituants Red1 et Ox2 sont présents et qu'il existe une différence de potentiel, c'est-à-dire tant que $e > 0$.

La quantité de matière du constituant en défaut limite le nombre de mole d'électrons $n(e^-)$ pouvant circuler dans la pile.

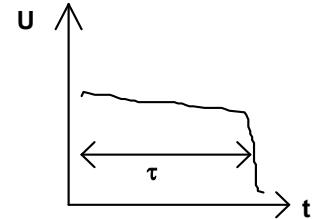
[Ex : Pour la pile LR20, c'est l'oxyde de nickel qui va être en défaut et $n(e^-) = 2 n(NiO_2)_0$]

On définit alors la **quantité d'électricité maximale que peut fournir la pile** : **Q** appelée **capacité de la pile** :

Q est une charge et s'exprime en Coulomb

$$Q = n(e^-) F = n(e^-) N_A v_F e$$

Où la charge d'une mole d'électron est le Faraday : $F = N_A e = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$



On définit aussi τ la **durée de fonctionnement de la pile**.

Lorsque la pile débite dans une résistance avec un courant constant, $i = dq/dt = \text{cste} = Q/\tau$

Remarque : Cette pile LR 20 est un **accumulateur** :

Définition : on appelle **accumulateur** une pile que l'on peut faire fonctionner à l'envers afin de la **recharger** ; lorsqu'elle fonctionne à l'envers, c'est la **charge**, on dit qu'on réalise **une électrolyse**.

Pour qu'un système de deux couples redox puisse être utilisé pour former un accumulateur , il faut que les équations bilans de la décharge et de la charge soient identiques.

Remarque : je profite de ce petit espace libre pour vous dire qu'il y a des tutoriels sur internet pour fabriquer des piles citrons à la maison ; attention il ne s'agit pas d'une pile Daniel malgré l'emploi du cuivre et du zinc car ce n'est pas une pile en solution ; pour allumer des petites leds il faut mettre plusieurs piles en série pour que la force électromotrice soit suffisante.

Attention ne jamais ouvrir une pile à la maison pour voir ce qu'il y a dedans car les électrolytes qu'elles contiennent sont concentrés.

Savoir aussi que l'ingestion d'une pile par un petit enfant est un accident domestique très grave.

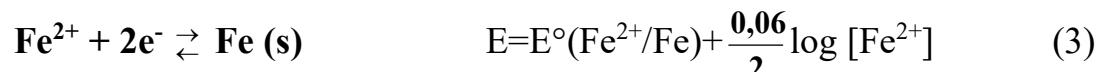
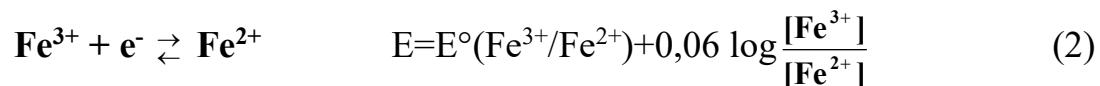
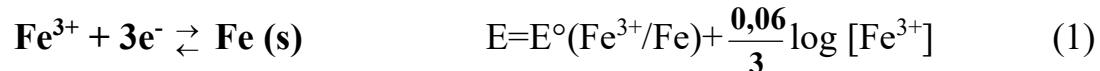
4-6- Formule barycentrique permettant de calculer des E°

Cette partie sera traitée sur l'exemple du calcul du potentiel standard du couple Fe³⁺/Fe

On donne les potentiels standard de l'élément fer par rapport à l'ESH :

$$E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V} \quad E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,45 \text{ V}$$

Considérons donc une solution qui contient ces trois espèces à la fois sans évolution : le potentiel de la solution est unique et est donné par la loi de Nernst, écrite pour l'un ou l'autre de ces couples redox :



On remarque si on combine les équations que : 3 (1) = (2) + 2 (3)

$$\text{d'où } 3 E^\circ(Fe^{3+}/Fe) = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 2 E^\circ(Fe^{2+}/Fe) \quad \text{soit } E^\circ(Fe^{3+}/Fe) = -0,04 \text{ V}$$

Cette formule barycentrique est **généralisable**