

Thermochimie

III — Thermodynamique de l'oxydoréduction

Nombre d'oxydation d'un élément

Le nombre d'oxydation, ou degré d'oxydation d'un élément dans un composé, est la charge qui serait présente sur un atome si tous les électrons dans chaque liaison aboutissant à cet atome étaient attribués à l'atome le plus électronégatif.

C'est une grandeur algébrique (l'unité de charge est la charge élémentaire e), notée en chiffres romains.

- Le nombre d'oxydation d'un élément dans un corps simple (O_2 , Zn) est nul.
- Le nombre d'oxydation d'un élément dans un ion monoatomique est égal à la charge de l'ion.
- La conservation de la charge dans un édifice polyatomique de charge ze s'écrit $\sum_{\text{éléments}} n.o. = z$.

Oxydant et réducteur

Une réaction d'oxydoréduction est un **transfert d'électrons**.

Oxydant : accepteur d'électron

Réducteur : donneur d'électron

- L'oxydation d'un élément est la perte d'électrons par cet élément. Son nombre d'oxydation augmente.
- La réduction d'un élément est le gain d'électrons par cet élément. Son nombre d'oxydation diminue.

Un **couple redox** est constitué d'un oxydant et d'un réducteur, dans lesquels l'élément considéré n'est pas au même degré d'oxydation¹. L'échange électronique entre l'oxydant et le réducteur d'un couple est décrit par la **réaction électrochimique**



Électrode redox et potentiel d'électrode

Une électrode redox, ou demi-pile est un système associé à un couple redox, constitué de deux phases en contact, un conducteur majoritairement électronique et un conducteur majoritairement ionique, dont l'interface est le lieu de transfert de charges entre les constituants des deux phases.

- Le conducteur métallique est aussi appelé « électrode »...
- Si le réducteur est métallique, il constitue le conducteur électronique (« électrode »).
- Une électrode redox est le siège d'une réaction électrochimique $\text{ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{red}$.

Quand l'**équilibre électrochimique** est réalisé, il apparaît une différence de potentiel entre le conducteur métallique et la solution, appelée **potentiel d'électrode** :

$$E(\text{ox/red}) = \Phi_M - \Phi_S$$

où Φ_M est le potentiel du métal et Φ_S celui de la solution.

1. N'a pas le même nombre d'oxydation.

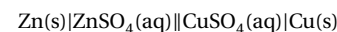
Cellule électrochimique

L'association d'au moins deux électrodes rédox constitue une cellule électrochimique.

L'anode est l'électrode où se produit une oxydation : $\text{red} \rightarrow \text{ox} + ne^-$.

La cathode est l'électrode où se produit une réduction : $\text{ox} + ne^- \rightarrow \text{red}$.

- Une cellule monopolaire comporte un conteneur dans lequel se trouvent une anode et une cathode, chacune étant au contact d'un électrolyte.
- Si l'électrolyte en contact avec l'anode (anolyte) a une composition différente de celui en contact avec la cathode (catholyte), un séparateur est nécessaire pour empêcher le mélange des électrolytes, tout en assurant la circulation du courant, essentiellement par migration ionique : pont salin, paroi poreuse.
- On représente toute interface par un trait vertical. On représente la zone de séparation entre deux électrolytes par un double trait vertical \parallel . Exemple pour la pile Daniell :



La tension d'une cellule électrochimique est la d.d.p. entre les deux électrodes : U .

La **polarité** des électrodes (pôle \oplus , pôle \ominus) est définie par rapport au signe de la tension de cellule.

- Pour une cellule à l'abandon (courant nul), les termes anode et cathode ne sont pas définis (cette définition se fait à partir de la réaction se déroulant à l'interface) et ne doivent pas être utilisés pour désigner les électrodes.

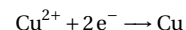
Fonctionnement en pile

Si, au sein d'un circuit électrique, la cellule fonctionne en générateur d'énergie, on est en présence d'une **pile**.

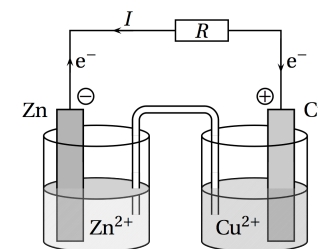
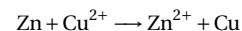
Oxydation à l'anode (ici pôle \ominus) :



Réduction à la cathode (ici pôle \oplus) :



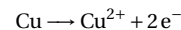
Le bilan de la réaction spontanée est



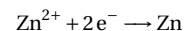
Fonctionnement en électrolyseur

Si la cellule fonctionne en récepteur d'énergie, on est en présence d'un **électrolyseur**.

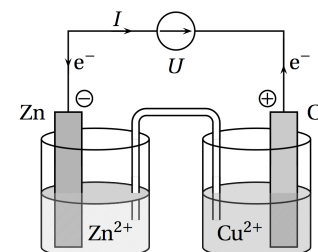
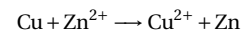
Oxydation à l'anode (ici pôle \oplus) :



Réduction à la cathode (ici pôle \ominus) :



Le bilan de la réaction est



Potentiel rédox

Si l'on connaît la polarité des électrodes, on place conventionnellement le pôle \oplus à droite et le pôle \ominus à gauche. La f.é.m. d'une pile s'écrit alors

$$e = E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}} = E_{\oplus} - E_{\ominus}$$

On généralise cette définition quelle que soit la polarité des électrodes : $e = E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}}$.

Le potentiel rédox $E(\text{ox/red})$ d'un couple est la f.é.m. d'une pile dont l'électrode de droite est celle du couple considéré, et l'électrode de gauche l'électrode standard à hydrogène (E.S.H.).

- ▶ Si les espèces du couple rédox sont dans leur état standard, on définit ainsi le potentiel rédox standard $E^\circ(\text{ox/red})$ du couple.
- ▶ L'électrode de référence fait intervenir le couple H^+/H_2 , avec $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $P_{\text{H}_2} = P^\circ$. Par définition, on a $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$, à toute température.

Équilibre électrochimique

Le **potentiel électrochimique** d'une espèce chargée B_i , de charge $z_i e$, placée dans une région où règne un potentiel électrostatique Φ est :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi$$

où $F = \mathcal{N}_A e$ est la constante de Faraday (charge d'une mole de charges élémentaires), et μ_i le potentiel chimique du constituant B_i .

– Le potentiel électrochimique de l'électron dans le conducteur métallique est $\tilde{\mu}_e = \mu_e^\circ - F\Phi_M$, l'électron étant dans son état standard dans le métal.

L'enthalpie libre électrochimique du système vaut alors $\tilde{G} = \sum_i n_i \tilde{\mu}_i$.

On considère la réaction électrochimique



Lorsque l'équilibre électrochimique (2) est réalisé, on a $\Delta_r \tilde{G} = 0$, et le potentiel d'électrode $E = \Phi_M - \Phi_S$ vérifie

$$\Delta_r G = -nFE.$$

Quand les constituants sont dans leur état standard, on a $\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$.

Loi de Nernst

Lorsque l'équilibre électrochimique (2) est réalisé, le potentiel d'électrode est relié aux activités des constituants par la loi de Nernst

$$E(\text{ox/red}) = E^\circ(\text{ox/red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}^\alpha}{a_{\text{red}}^\beta}.$$

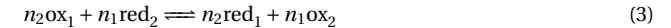
À 25°C, on a $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$, d'où

$$E(\text{ox/red}) = E^\circ(\text{ox/red}) + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{ox}}^\alpha}{a_{\text{red}}^\beta}$$

- ▶ On se contente fréquemment de l'approximation $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06 \text{ V}$.
- ▶ Il faut équilibrer les charges électriques avec H^+ dans l'équilibre électrochimique pour pouvoir utiliser la loi de Nernst.

Réaction d'oxydoréduction

Soient deux couples ox_1/red_1 et ox_2/red_2 susceptibles de réagir selon la réaction d'oxydoréduction



Les réactions électrochimiques des deux couples sont



Comme (3) = $n_2(4) - n_1(5)$, on a $\Delta_r G_3 = n_2 \Delta_r G_4 - n_1 \Delta_r G_5$, d'où $\mathcal{A} = n_1 n_2 F (E_1 - E_2)$: l'affinité de la réaction (3) est du signe de $E_1 - E_2$.

Si $E_1 > E_2$, la réaction (3) se déroule spontanément dans le sens $\xrightarrow{1}$.

Si $E_1 < E_2$, la réaction (3) se déroule spontanément dans le sens $\xleftarrow{2}$.

Si $E_1 = E_2$, le système est à l'équilibre.

- ▶ Ce sont les potentiels nernstiens² qu'il faut comparer, en prenant en compte le terme logarithmique.
- ▶ L'oxydant du couple de potentiel le plus élevé oxyde le réducteur de couple de potentiel le plus bas.
- ▶ Lorsque l'équilibre est réalisé, $\Delta_r G_{(3)}^\circ + RT \ln K^\circ = 0$ avec $\Delta_r G_{(3)}^\circ = n_2 \Delta_r G_{(4)}^\circ - n_1 \Delta_r G_{(5)}^\circ$. Comme $\Delta_r G_{(4)}^\circ = -n_1 F E_1^\circ$ et $\Delta_r G_{(5)}^\circ = -n_2 F E_2^\circ$, on en déduit $E_{(4)}^\circ - E_{(5)}^\circ = \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln K^\circ = \frac{0,06}{n_1 n_2} \log K^\circ$, d'où la valeur de K° .

Diagramme de Pourbaix (diagramme potentiel-pH)

Le diagramme de Pourbaix d'un élément est la représentation, dans le plan (pH, E) , des domaines d'existence ou de prédominance de différentes espèces dans lesquelles cet élément est présent à différents degrés d'oxydation.

- ▶ Les espèces dissoutes sont caractérisées par un **domaine de prédominance** (DP) : elles sont majoritaires dans ce domaine, minoritaires en dehors. Elles sont cependant toujours présentes en solution.
- ▶ Les espèces solides sont caractérisées par un **domaine d'existence** (DE) : elles n'existent pas en dehors de ce domaine.

Tracer les DP et DE des espèces revient à déterminer les équations des frontières qui les séparent. Cela nécessite plusieurs conventions.

Conventions générales

- ▶ On travaille à 25°C, et on prend $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$.
- ▶ On se fixe une valeur c_0 de la concentration totale en atome élément de l'espèce considérée.

2. Donnés par la loi de Nernst.

Conventions aux frontières

- Une frontière entre deux espèces ne fait intervenir que ces deux espèces, on néglige les autres.

Frontière entre deux espèces dissoutes : sur la frontière, il y a égalité des concentrations *en atome élément* sous chacune des deux formes.

Frontière entre une espèce dissoute et un solide : sur la frontière, la concentration *en atome élément* en espèce dissoute est égale à c_0 .

Frontière entre une espèce dissoute et un gaz : sur la frontière, la concentration *en atome élément* en espèce dissoute est égale à c_0 ; la pression partielle de l'espèce gazeuse est égale à $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Méthode de construction

1. Classer toutes les espèces par degré d'oxydation croissant de l'élément considéré.
2. Pour chaque degré d'oxydation, déterminer les frontières verticales séparant les DP/DE des différentes espèces. Il faut identifier la réaction chimique en jeu (acide-base, complexation, précipitation), écrire son bilan, et en déduire la valeur du pH correspondant aux conditions aux frontières.

On en déduit les différents couples rédox à envisager.

3. On détermine les frontières entre degrés d'oxydations voisins, dans le sens des pH croissants :

- a) pour chaque couple, écrire la réaction électrochimique et en déduit la formule de Nernst correspondante ;
- b) appliquer les conditions aux frontières dans la formule de Nernst pour en déduire l'équation de la frontière $E_{fr}(\text{pH})$.

Attention : tous les potentiels standard ne sont pas forcément donnés. On peut déterminer le potentiel standard d'un couple par deux méthodes :

- en utilisant la **continuité de la frontière** dans le diagramme ;
- en utilisant les relations thermodynamiques, par combinaisons des réactions électrochimiques et des réactions chimiques envisagées.

4. Étudier les éventuelles dismutations, si une espèce Y est présente comme oxydant d'un couple Y/X et réducteur d'un couple Z/Y . Si les deux DP/DE de Y sont disjoints dans un domaine de pH, cette espèce ne peut exister en solution³ ; il faut alors envisager le couple Z/X et reprendre l'étude dans ce domaine de pH.

Utilisation des diagrammes de Pourbaix

Le diagramme de Pourbaix d'un élément n'est utilisable qu'en lui superposant le diagramme de Pourbaix d'un autre élément, ou le diagramme de stabilité de l'eau.

Deux espèces dont les domaines de prédominance ou d'existence sont disjoints ne peuvent co-exister de façon significative : elles réagissent de façon quantitative, jusqu'à disparition de l'une de ces espèces.

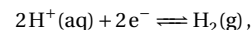
- La réaction entre deux espèces ayant des domaines disjoints est caractérisée par $K^\circ \gg 1$.
- Cette étude n'est que thermodynamique : nous n'avons aucune information sur la cinétique de la réaction, qui peut être très lente.
- Si deux espèces ont des domaines qui se chevauchent, il ne se passe rien (la réaction entre ces espèces est caractérisée par $K^\circ \ll 1$).

3. Elle n'est thermodynamiquement pas stable ; cependant en pratique elle peut exister si la cinétique de la réaction de dismutation est lente.

Domaine de stabilité de l'eau

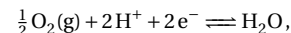
L'eau, qui est le solvant, est un oxydant et un réducteur.

Eau oxydant : couple H^+/H_2 .

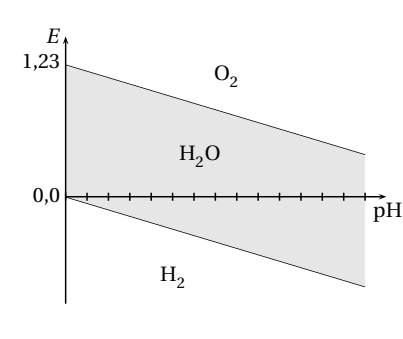


avec $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$. Avec $P_{\text{H}_2} = P^\circ$, la frontière a pour équation $E = -0,06\text{pH}$.

Eau réducteur : couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.



avec $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$. Avec $P_{\text{O}_2} = P^\circ$, la frontière a pour équation $E = 1,23 - 0,06\text{pH}$.



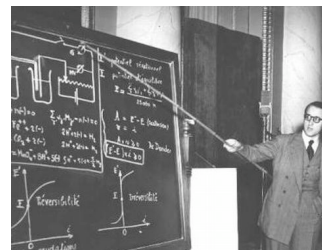
1. Un oxydant dont le DP/DE est au-dessus du domaine de stabilité de l'eau n'est thermodynamiquement pas stable en solution aqueuse : il oxyde l'eau selon une réaction quantitative ($K^\circ \gg 1$), et l'on observe un dégagement de O_2 .
2. Un réducteur dont le DP/DE est en dessous du domaine de stabilité de l'eau n'est thermodynamiquement pas stable en solution aqueuse : il réduit l'eau selon une réaction quantitative ($K^\circ \gg 1$), et l'on observe un dégagement de H_2 .
3. Une espèce dont le domaine de prédominance ou d'existence a une partie commune avec le domaine de stabilité de l'eau est stable en solution aqueuse : il ne réagit pas avec le solvant.

- On ne parle pas de domaine de « prédominance » pour l'eau : c'est le solvant !
- On peut observer en pratique une espèce thermodynamiquement non stable en solution aqueuse si sa réaction avec le solvant est très lente. C'est souvent le cas d'oxydants (ions permanganate, peroxyde d'hydrogène).

Limitations des diagrammes de Pourbaix

- Ils sont construits sur des considérations thermodynamiques, et ne donnent aucune indication sur les vitesses des réactions.
- La position des frontières dépend de choix plus ou moins arbitraires : conventions aux frontières, concentration de travail. On se gardera de tirer des conclusions lorsque deux frontières sont très proches.
- Un diagramme est construit à partir d'un nombre limité d'espèces mettant l'élément étudié en jeu. Il peut apparaître d'autres espèces dans la réalité, selon la composition de la solution (présence d'agents complexant...).

Mais qui était-il ?



Marcel Pourbaix 1904 (Russie), 1998 (Belgique). Né en Russie, où son père était ingénieur, il étudia à l'Université de Bruxelles, d'où il sortit diplômé en 1927. Son travail a porté sur l'étude thermodynamique de la corrosion. Il mit au point ses diagrammes potentiel-pH en 1938. Durant les années 1950 et 1960, à l'aide de ses collaborateurs, il a dressé les diagrammes de Pourbaix de tous les éléments qu'il publia dans un atlas en 1963. Sa thèse de doctorat « Thermodynamique des solutions aqueuses diluées ; représentation graphique du rôle du pH et du potentiel » a eu une influence majeure sur l'étude de la corrosion.