

Le statut des électrons en chimie

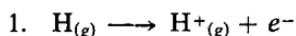
par Maurice BERNARD,
Université de Caen.

Les électrons mis en jeu dans les réactions ou dans les demi-réactions chimiques peuvent être répartis en 4 catégories : électrons gazeux, électrons solvatés, électrons « métalliques », électrons conventionnels.

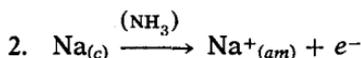
Le statut thermodynamique de ces 4 types d'électrons (notamment leurs fonctions de formation) et leurs relations éventuelles sont discutés. L'incidence de ce statut sur l'exactitude et sur la compatibilité des valeurs thermodynamiques concernant les ions solvatés, les demi-réactions et les réactions complètes, est précisée. Le problème du potentiel absolu de l'électrode normale à hydrogène lié au statut de l'électron métallique est également abordé.

I. LES QUATRE TYPES D'ELECTRONS CHIMIQUES.

Les électrons interviennent fréquemment de façon explicite dans des réactions ou dans des demi-réactions chimiques. Par exemple :



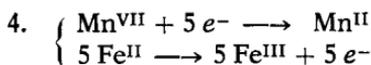
(définition de l'énergie d'ionisation de l'hydrogène).



(« solution » de sodium dans l'ammoniac).



(électrode à hydrogène).



(coupure conventionnelle d'une réaction d'oxydo-réduction en deux demi-réactions avec échange d'électrons).

Ces électrons appartiennent en fait à des types différents. Pour la première équation, c'est un électron gazeux $e^-(g)$; pour la seconde, un électron solvaté, $e^-(\text{NH}_3)_x$. Ces électrons peuvent

être rapprochés de ceux engagés dans les lacunes anioniques d'halogénures alcalins [centres F] (1); pour la troisième, un électron « métallique », en l'occurrence e^- (Pt); pour la quatrième, un électron que l'on peut appeler *conventionnel* e^- (0), dans la mesure où cet électron n'a pas, comme les précédents, de statut physique défini sauf si, bien entendu, les deux couples redox sont mis en jeu aux électrodes d'une cellule électrochimique, ce qui nous ramène au troisième cas.

Il est intéressant de rapprocher, de ce point de vue, l'électron du proton. Pour ce dernier, on peut également distinguer le proton gazeux $H^+_{(g)}$, le proton solvaté et notamment hydraté $H^+_{(aq)}$, le proton *conventionnel* ou d'échange entre deux couples acide-base de BRÖNSTED que l'on pourrait désigner par H^+ (0) [certains auteurs utilisent les notations p^+ ou H^+]. Mais il n'y a pas, pour le proton, l'équivalent de l'électron « métallique ».

Il peut être utile, pour éviter des confusions, de préciser comme on le fait pour les autres entités chimiques la nature des électrons mis explicitement en jeu. C'est en particulier indispensable si l'on cherche à attribuer à ces électrons des fonctions thermodynamiques de formation permettant le calcul des variations d'enthalpie, d'enthalpie libre et d'entropie des réactions où ils se trouvent engagés. Rappelons que pour une réaction chimique traduite par une équation $0 = \sum_B \nu_B B$ où n'interviennent pas explicitement des électrons, les valeurs thermodynamiques tabulées à 298 K pour chacun des composés mis en jeu $\Delta_f H^0(298)$, $\Delta_f G^0(298)$ (valeurs dites de formation) et $S^0(298)$ permettent le calcul des variations des trois fonctions H, G et S pour la réaction.

Par exemple : $\Delta H^0(298) = \sum_B \nu_B \Delta_f H^0(B, 298)$, etc.

Les résultats ainsi obtenus sont *corrects* (conformes aux mesures) et les variations $\Delta H^0(298)$, $\Delta G^0(298)$ et $\Delta S^0(298)$ sont *compatibles* entre elles, c'est-à-dire liées par la relation :

$$\Delta G^0(298) = \Delta H^0(298) - 298 \Delta S^0(298),$$

cas particulier de $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, la compatibilité étant une condition nécessaire, mais pas suffisante de correction.

Remarques :

Cette relation de compatibilité s'applique, bien entendu, aussi aux enthalpies, enthalpies libres et entropies de formation des corps purs y compris des corps purs simples pour lesquels ces trois valeurs sont nulles (simple conséquence de la définition attachée au mot formation).

Mais cette relation ne s'applique pas aux ions hydratés (nous en verrons la raison au paragraphe 3).

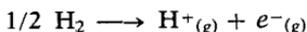
(1) Ex. : $Na^+ [Cl_{-1-\delta} e^- / \square_{an}]$.

II. STATUT DE L'ELECTRON GAZEUX.

Du point de vue thermochimique, l'électron gazeux joue, par convention, vis-à-vis des autres types d'électrons le même rôle que les corps purs simples vis-à-vis des composés chimiques. C'est-à-dire que pour $e^-_{(g)}$ comme pour les corps purs simples, l'enthalpie, l'enthalpie libre et l'entropie de *formation* (2) sont nulles.

Notons, de ce point de vue, la dissymétrie entre $e^-_{(g)}$ et $H^+_{(g)}$ dont les fonctions thermodynamiques de formation (à partir de H_2) ne sont pas nulles.

Soit, en effet, la réaction :



$$\Delta H^0(298) = \dots$$

$$\dots \Delta_f H^0(H^+, g, 298) + \Delta_f H^0(e^-, g, 298) - 1/2 \Delta_f H^0(H_2, g, 298)$$

avec les conventions $\Delta_f H^0(H_2, g, 298) = 0$ et $\Delta_f H^0(e^-, g, 298) = 0$

d'où : $\Delta H^0(298) = \Delta_f H^0(H^+, g, 298) = 1\,536,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

De même, pour la réaction $H_{(g)} \longrightarrow H^+_{(g)} + e^-_{(g)}$, on a :

$$\Delta H^0(298) = \Delta_f H^0(H^+, g, 298) - \Delta_f H^0(H, g, 298) = 1\,318,2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

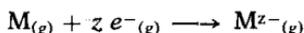
Cette enthalpie réactionnelle peut être reliée à l'énergie (potentiel) d'ionisation I_1 de l'atome d'hydrogène soit $1\,312 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($13,6 \text{ eV}$). La différence entre ces deux valeurs est due à ce que l'énergie I_1 est par définition la variation d'énergie interne à 0 K $\Delta U^0(0 \text{ K})$, $H(g)$ et $H^+(g)$ étant, pour l'exemple cité, dans leur état de référence. Il est facile d'établir dans ces conditions (*cf.* annexe 1) que l'enthalpie de formation du proton à partir de l'atome d'hydrogène est égale à l'énergie d'ionisation de ce dernier augmentée de $5/2 \text{ RT}$. Soit à 298 K :

$$\Delta_f H^0(H^+, g, 298) - \Delta_f H^0(H, g, 298) = (6,19 + I_1) \text{ kJ mol}^{-1}. \\ (\text{cf. annexe 1}).$$

Plus généralement, pour un atome M susceptible de donner par ionisation le cation M^{z+} , on a :

$$\Delta_f H^0(M^{z+}, g, 298) - \Delta_f H^0(M, g, 298) = 6,19 z + \sum_i z_i I_{i, n}$$

Symétriquement pour la réaction :



(2) L'entropie de $e^-_{(g)}$ calculable par la formule de Sackur-Tétrode vaut $S^0_{298} = 21 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

on peut établir la relation :

$$\Delta_f H^0 (M^{z-}, g, 298) - \Delta_f H^0 (M, g, 298) = -6,19 z + \sum_i z E_n.$$

E_n énergie $n^{\text{ième}}$ de fixation électronique (affinité électronique au signe près). Ces relations peuvent être vérifiées facilement avec les valeurs (en kJ mol^{-1}) des tables thermodynamiques.

III. STATUT DE L'ELECTRON « CONVENTIONNEL » $e^- (0)$.

Ce statut est lié à celui du ou des ions hydratés associés à $e^- (0)$ dans la demi-réaction envisagée.

a) Rappel des conventions concernant les ions hydratés.

Les valeurs thermodynamiques $\Delta_f H^0 (298)$, $\Delta_f G^0 (298)$, $S^0 (298)$ relatives aux ions hydratés :

1. ne tiennent pas compte des molécules d'eau d'hydratation. Les valeurs thermodynamiques concernant ces molécules sont incorporées aux valeurs correspondantes des ions hydratés (3). L'hydratation des ions n'est d'ailleurs le plus souvent indiquée que de façon qualitative. Ex. : Fe^{2+}_{aq} ;

2. supposent que pour H^+_{aq} :

$$\Delta_f H^0 (\text{H}^+, aq) = 0 ; \Delta_f G^0 (\text{H}^+, aq) = 0 ; S^0 (\text{H}^+, aq) = 0$$

(ceci à toute température).

Cette convention s'ajoute à celles concernant les corps purs. Les mesures thermochimiques ne donnent en effet que la somme des valeurs concernant un assemblage d'ions, neutre globalement. Elles ne permettent donc pas de déterminer les valeurs relatives à un ion isolé d'où nécessité d'une convention pour l'un d'entre eux.

Les valeurs conventionnelles ainsi obtenues pour les ions hydratés, notamment celles concernant $\text{H}^+(aq)$ ne sont pas compatibles. En effet l'enthalpie et l'enthalpie libre molaires standards de formation de $\text{H}^+(aq)$ sont nulles par définition mais pas l'entropie de formation (c'est l'entropie de $\text{H}^+(aq)$ qui est nulle). Cette entropie molaire standard de formation vaut $-65,3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ à 298 K (cf. annexe 2). Donc :

$$\Delta_f G^0 (\text{H}^+, aq, 298) \neq \Delta_f H^0 (\text{H}^+, aq, 298) - 298 \Delta_f S^0 (\text{H}^+, aq, 298).$$

Ceci pour $\text{H}^+_{(aq)}$ et, par extension, pour tous les ions hydratés.

Pour rétablir la validité numérique de cette dernière relation (les valeurs concernant les ions solvatés restant convention-

(3) Cf. M. BERNARD, B.U.P. n° 628, 21, (1983).

nelles), certains auteurs ont proposé de modifier comme suit les conventions concernant $H^+_{(aq)}$:

$$\Delta_f H^0(H^+, aq) = 0; \Delta_f G^0(H^+, aq) = 0 \text{ et } \Delta_f S^0(H^+, aq) = 0$$

soit :

$$S^0(H^+, aq) = 1/2 S^0(H_2, g) = 65,3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K.}$$

Bien entendu, cette modification devrait s'étendre aux valeurs numériques conventionnelles des entropies de tous les autres ions hydratés. Plus précisément, il faudrait ajouter à ces valeurs $65,3 z \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (z , nombre de charge algébrique de l'ion considéré).

b) Recours aux valeurs « absolues ».

La connaissance des valeurs absolues de formation :

$$\Delta_f H^0(H^+, aq, 298) \text{ abs, etc.}$$

permettrait bien entendu d'obtenir des valeurs absolues pour tous les ions hydratés. Les relations entre les valeurs conventionnelles des tables (*conv*) et les valeurs absolues (*abs*) s'établissent rapidement (*cf.* annexe 3).

On a :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(M^{z+}, aq, 298) \text{ abs} &= \Delta_f H^0(M^{z+}, aq, 298) \text{ conv} \\ &+ z \Delta_f H^0(H^+, aq, 298) \text{ abs,} \end{aligned}$$

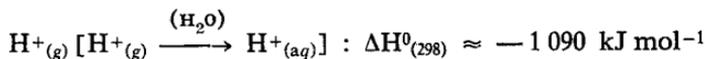
même relation pour $\Delta_f G^0(M^{z+}, aq, 298)$ et finalement :

$$\begin{aligned} \Delta_f S^0(M^{z+}, aq, 298)_{\text{abs}} &= \Delta_f S^0(M^{z+}, aq, 298)_{\text{conv}} + \dots \\ &\dots z [\Delta_f S^0(H^+, aq, 298)_{\text{abs}} - \Delta_f S^0(H^+, aq, 298)_{\text{conv}}]. \end{aligned}$$

Ces trois relations peuvent se condenser sous la forme générale suivante pour une grandeur thermodynamique X (H, G ou S) :

$$\begin{aligned} \Delta_f X^0(M^{z+}, aq)_{\text{abs}} &= \Delta_f X^0(M^{z+}, aq)_{\text{conv}} + \dots \\ &\dots z [\Delta_f X^0(H^+, aq)_{\text{abs}} - \Delta_f X^0(H^+, aq)_{\text{conv}}] \end{aligned}$$

De fait on a pu obtenir, dans le cadre de modèles adéquats, des valeurs approchées de l'enthalpie d'hydratation de :



et de l'entropie de H^+_{aq} : $S^0_{(298)} \approx -21 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Ces données conduisent aux valeurs *absolues* suivantes (cf. annexe 4) :

$$\Delta_f H^0(\text{H}^+, \text{aq}, 298) = 446 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(valeur conventionnelle 0)

$$\Delta_f G^0(\text{H}^+, \text{aq}, 298) = 472 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(valeur conventionnelle 0)

$$\Delta_f S^0(\text{H}^+, \text{aq}, 298) = -86,3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(valeur conventionnelle $-65,3$).

Mais l'adoption de ces valeurs présenterait un double inconvénient :

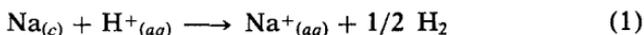
- l'obligation de modifier pour tous les ions hydratés les trois valeurs $\Delta_f H^0(298)$, $\Delta_f G^0(298)$ et $S^0(298)$ en ajoutant respectivement à ces valeurs comme nous l'avons vu précédemment 446 z, 472 z et $-21 z$, z : nombre de charge algébrique de l'ion,
- la nécessité de rectifier de façon périodique ces valeurs en fonction de la précision accrue obtenue sur les données concernant $\text{H}^+_{(\text{aq})}$.

En revanche, les valeurs de formation concernant les ions hydratés seraient alors correctes et compatibles.

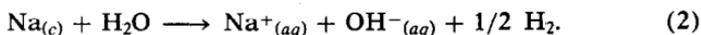
c) Cas des réactions complètes comportant des ions.

Fort heureusement, lorsqu'on utilise les valeurs conventionnelles pour le calcul des variations $\Delta H^0_{(298)}$, $\Delta G^0_{(298)}$ et $\Delta S^0_{(298)}$ relatives à une équation chimique *complète* comportant des ions :

Ex. :



ou :



les résultats obtenus sont *corrects* et *compatibles* au sens donné précédemment à ces deux termes. Ceci résulte d'une *compensation* entre les valeurs numériques de paires d'ions par annulation des termes correctifs. Par exemple $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ dans les deux membres de l'équation (1) ; $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ dans le même membre de l'équation (2).

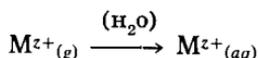
d) Cas des demi-réactions.

La compensation signalée précédemment n'existe plus dans le cas d'une demi-réaction dont le bilan thermodynamique est donc inexact si l'on utilise les valeurs conventionnelles et si l'on ne tient pas compte de e^- (0).

La condition de compatibilité ($\Delta G = \Delta H - T \Delta S$) peut être rétablie (mais avec des valeurs inexactes pour ΔG , ΔH et ΔS) en corrigeant les entropies.

L'exactitude du bilan nécessite l'introduction des valeurs absolues concernant les ions hydratés.

Il existe une variante intéressante à cette dernière correction : c'est d'attribuer à $e^-(0)$, comme on peut le justifier facilement, les valeurs thermodynamiques de formation de $H^+_{(aq)}$ en conservant pour les ions hydratés les valeurs conventionnelles. Toutefois, cette possibilité n'existe plus pour les réactions dites quelquefois de *transfert*, du type :



réactions qui ne mettent pas explicitement en jeu les électrons conventionnels. La seule solution est ici le recours aux valeurs absolues concernant l'ion hydraté.

En résumé, on peut adopter pour les valeurs de formation de $H^+_{(aq)}$ à 298 K trois conventions :

	$\Delta_f H^0$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_f G^0$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_f S^0$ JK ⁻¹ mol ⁻¹
(1) (Convention des tables actuelles)	0	0	$\left\{ \begin{array}{l} -65,3 \\ S^0 H^+_{aq} = 0 \end{array} \right.$
(2) (Correction des entropies)	0	0	0
(3) (valeurs « exactes ») ..	446	472	-86,3

— Les conséquences pour les fonctions de formation d'un *ion hydraté* sont :

- (1) valeurs conventionnelles et incompatibles,
- (2) valeurs conventionnelles mais compatibles),
- (3) valeurs « exactes » (donc compatibles).

— En ce qui concerne les *réactions complètes* : les valeurs ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 calculées avec les conventions (1) (2) ou (3) sont correctes et compatibles.

— Enfin, pour les *demi-réactions* : si $e^-(0)$ n'est pas pris en compte :

- (1) bilan conventionnel, valeurs incompatibles,
- (2) bilan conventionnel, valeurs compatibles,
- (3) bilan « exact » (quoique invérifiable).

Ces conclusions s'appliquent également aux *réactions de transfert*.

si $e^-(0)$ a le statut de $H^+_{(aq)}$:

- (1) donne le bilan « exact » comme (3) précédent.

IV. STATUT DE L'ELECTRON « METALLIQUE » e^- (Pt).

a) Convention concernant l'électrode normale à hydrogène (ENH) :

Le fonctionnement d'une électrode à hydrogène se traduit par l'équation bilan $H^+_{(aq)} + e^- (Pt) \rightleftharpoons 1/2 H_{2(g)}$, $e^- (Pt)$ représentant l'électron dans la bande de conduction du platine. L'hypothétique électrode à hydrogène dite normale (4) où $P_{H_2}/atm = 1$ et $a_{H^+} = 1$ a, par définition, un potentiel E^0 nul.

Cette convention permet de déterminer pour les autres couples redox de proche en proche, des potentiels d'électrode qui sont, bien entendu, des potentiels relatifs définis à une constante additive près U^0 , constante qui est le potentiel d'électrode « absolu » de l'ENH (5).

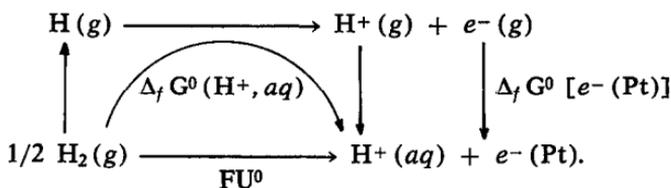
En fait, pour certains auteurs, la convention $E^0_{ENH} = 0$ ne constitue pas une convention supplémentaire car $E^0_{ENH} = 0$ entraîne d'après l'équation $\Delta G^0_{ENH} = -FE^0_{ENH}$, $\Delta G^0_{ENH} = 0$ et cette valeur de ΔG^0_{ENH} est en accord avec le bilan thermodynamique calculé en tenant compte des deux conventions :

$$\Delta_f G^0 (H_2, aq, 298) = 0 \text{ et } \Delta_f G^0 (H^+, aq) = 0.$$

Toutefois, ce raisonnement suppose que l'enthalpie libre normale de formation de $e^- (Pt)$ à partir de $e^-_{(g)}$ est nulle.

b) Valeurs « absolues » :

Soit le cycle thermochimique suivant :



Il conduit à la relation :

$$FU^0 = \Delta_f G^0 (H^+, aq) + \Delta_f G^0 [e^-(Pt)]$$

($FU^0 > 0$ car la réaction globale est une réaction d'oxydation).

Il est donc impossible de calculer à l'aide de cette unique relation à la fois le potentiel absolu U^0 de l'ENH, donc les potentiels absolus des autres électrodes, et l'enthalpie libre de formation de $e^- (Pt)$.

(4) Cf. A. TALLEC, B.U.P. n° 635, p. 1161 (1981).

(5) La définition des potentiels d'électrode absolus soulève en fait un certain nombre de difficultés (cf. réf. 3).

c) *Calculs avec les valeurs relatives :*

Il est facile de vérifier que pour une *cellule électrochimique*, la relation $\Delta G^0 = -zFE^0$ se vérifie numériquement en utilisant les valeurs conventionnelles des tables, tant pour E^0 que pour ΔG^0 .

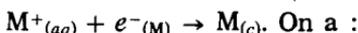
En effet, la f.é.m. expérimentale E^0 d'une cellule est la différence des potentiels absolus de la cathode et de l'anode, soit :

$$E^0 = (E^0_c + U^0) - (E^0_A + U^0) = E^0_c - E^0_A$$

E^0_c et E^0_A potentiels d'électrode normaux relatifs.

De même, la valeur ΔG^0 calculée pour la réaction *complète* de fonctionnement de la cellule avec les valeurs conventionnelles des tables est correcte comme nous l'avons déjà mentionné .

Mais de surcroît, la relation $\Delta G^0 = -zFE^0$ se vérifie numériquement pour une demi-cellule (électrode) avec les valeurs relatives des tables pour ΔG^0 et E^0 . Soit en effet, à titre d'exemple, une électrode $Pt | M | M^+_{aq}$ destinée à être couplée avec l'ENH, d'où l'intervention d'une jonction $Pt | M$ (6). La réaction d'électrode est :



$$FE^0(abs) = \Delta_f G^0(M^+, aq, 298)_{abs} + \Delta_f G^0[e^-(M)] + F(\phi^0_M - \phi^0_{Pt})$$

$F(\phi^0_M - \phi^0_{Pt})$ provenant de la d.d.p. de contact $Pt | M$.

D'où, en introduisant les valeurs relatives :

$$F(E^0_{rel} + U^0) = \Delta_f G^0(M^+, aq, 298)_{rel} + \dots$$

$$\dots \Delta_f G^0(H^+, aq) + \Delta_f G^0[e^-(M)] + F(\phi^0_M - \phi^0_{Pt})$$

comme :

$$\Delta_f G^0(e^-, Pt) - \Delta_f G^0(e^-, M) = F(\phi^0_M - \phi^0_{Pt})$$

et que :

$$FU^0 = \Delta_f G^0(H^+, aq) + \Delta_f G^0[e^-(Pt)],$$

on obtient bien pour l'électrode :

$$FE^0_{rel} = \Delta_f G^0(M^+, aq, 298)_{rel}.$$

V. STATUT DE L'ELECTRON SOLVATE.

Les électrons solvatés $e^-_{(am)}$, $e^-_{(aq)}$, etc., peuvent être considérés comme les anions les plus simples. On peut donc déterminer expérimentalement leurs fonctions thermodynamiques de formation, attribuer des potentiels d'oxydoréduction aux couples H_2O/e^-_{aq} , $[H_2O + e^-(0) \rightleftharpoons e^-_{(aq)}]$, etc.

(6) Cf. M. BERNARD, B.U.P. n° 625, p. 1197 (1980).

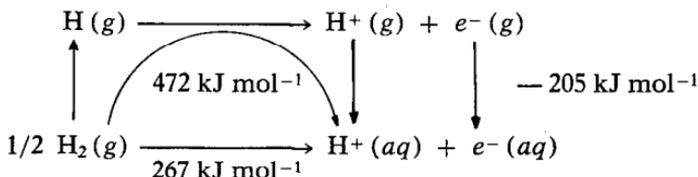
Soit à titre d'exemple, l'électron aqueux $e^-(aq)$. Cette entité métastable (demi-vie d'environ 10^{-3} s) peut être obtenue par radiolyse de l'eau. Les données expérimentales conduisent (cf. annexe 5) à la valeur relative de son enthalpie libre standard molaire de formation : $\Delta_f G^0(e^-, aq, 298) = 267 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La valeur absolue est donc :

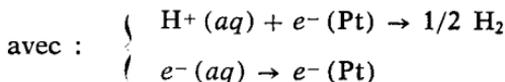
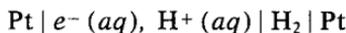
$$\begin{aligned} \Delta_f G^0(e^-, aq, 298) \text{ abs} &= 267 - \Delta_f G^0(\text{H}^+, aq, 298) \quad (z = -1) \\ &= -205 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (-2,1 \text{ eV}). \end{aligned}$$

Valeur en assez bon accord avec le maximum mesuré de l'absorption optique de l'électron hydraté ($-1,7 \text{ eV}$).

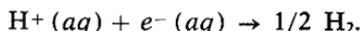
Ces deux valeurs apparaissent dans le cycle suivant (noter la différence avec celui du paragraphe 4) :



Soit alors la cellule :



dont le bilan est :



Les valeurs indiquées précédemment conduisent (cf. annexe 6), pour le couple redox $\text{H}_2\text{O}/e^-(aq)$ [$\text{H}_2\text{O} + e^-(0) \rightleftharpoons e^-(aq)$] au potentiel d'électrode relatif $E^0[\text{H}_2\text{O}/e^-(aq)] = -2,7 \text{ V}$.

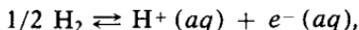
Ces considérations peuvent s'appliquer à l'électron solvaté par l'ammoniac $e^-(am)$ ou $[e(\text{NH}_3)_x]^-$ (avec x vraisemblablement égal à quatre), le plus anciennement connu des électrons solvatés (7). Le potentiel (relatif) du couple $\text{NH}_3/e^-(am)$ est voisin de $-1,9 \text{ V}$. Ces couples sont représentés par une horizontale dans le diagramme de POURBAIX (E, pH) de l'ammoniac ou de l'eau (8).

(7) DAVY (1807) ; WEYL (1863).

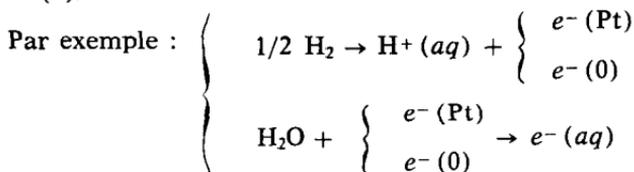
(8) Cf. M. BERNARD, B.U.P. n° 579, 315 (1975).

Remarques :

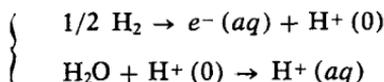
Les réactions :



peuvent être *interprétées* comme des réactions redox ou acido-basiques suivant la nature de la particule d'échange $e^- (0)$, $e^- (\text{Pt})$ ou $\text{H}^+ (0)$.



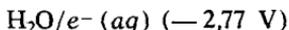
couples redox $\text{H}^+\text{aq}/\text{H}_2$ et $\text{H}_2\text{O}/e^- (\text{aq})$.



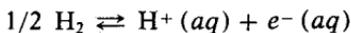
couples acido-basiques $\text{H}_2/e^- (\text{aq})$ et $\text{H}^+ (\text{aq})/\text{H}_2\text{O}$.

Noter l'association acide-oxydant pour $\text{H}^+ (\text{aq})$ et base-réducteur pour $e^- (\text{aq})$.

Si E^0 est le potentiel d'électrode standard du couple :



et K_A la constante d'acidité du couple $\text{H}_2/e^- (\text{aq})$, on a pour la réaction :



$$\Delta G^0 = -FE^0 = -RT \ln K_A$$

d'où :

$$pK_A = \frac{-E^0}{0,06} = 46.$$

Cette valeur correspond à l'intersection dans le diagramme E, pH de l'eau de l'horizontale du couple $\text{H}_2\text{O}/e^- (\text{aq})$ avec l'oblique du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$.

De toute évidence il est indispensable, dans ces questions, de bien distinguer entre les diverses formes de e^- et de H^+ .

Il avait été proposé, il y a quelques années, de transposer, dans un but d'uniformisation, la relation $\text{pH} = pK_A - \lg \frac{[\text{acide}]}{[\text{base}]}$

concernant un couple base + $H^+(0) \rightleftharpoons$ acide, à un couple oxydo-réducteur $ox + e^-(0) \rightleftharpoons$ red sous la forme :

$$p e^- = \frac{E}{0,06} = \frac{E^0}{0,06} - \lg \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]}$$

Notation ambiguë car pH se rapporte à $H^+(aq)$ et non à $H^+(0)$. Les deux relations ne sont donc comparables que si $p e^-$ se rapporte à $e^-(aq)$ et non à $e^-(0)$.

Autrement dit, on ne peut rapprocher la réaction générale acide + $H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ +$ base que de la réaction particulière $ox + e^-(aq) \rightleftharpoons$ red + H_2O , particulière dans la mesure où elle fait intervenir l'entité peu usuelle $e^-(aq)$.

Par exemple, pour la réaction $1/2 H_2 \rightleftharpoons H^+(aq) + e^-(aq)$ avec :

$$\frac{[H^+(aq)][e^-(aq)]}{[H_2]^{1/2}} = K$$

on peut écrire :

$$pH = pK - \lg \frac{[H_2]^{1/2}}{[e^-(aq)]} \quad \text{et} \quad p e^- = pK - \lg \frac{[H_2]^{1/2}}{[H^+(aq)]}$$

$$pH = \lg \frac{1}{[H^+(aq)]}; \quad p e^- = \lg \frac{1}{[e^-(aq)]}; \quad pK = \frac{E^0}{0,06}$$

VI. CONCLUSION.

L'électron gazeux $e^-(g)$ et les électrons solvatés ($e^-(aq)$, $e^-(am)$, etc) doivent être considérés comme des composés définis pouvant intervenir dans des réactions complètes.

En raison de son unicité, $e^-(g)$ joue le rôle de référence et comme pour les corps purs simples ses fonctions de formation sont nulles.

$e^-(0)$ et $e^-(Pt)$ etc, servent de particules d'échanges conventionnelles ou réelles (cellules électrochimiques) entre deux demi-réactions.

Assimiler $e^-(0)$ à $H^+(aq)$ (du point de vue des fonctions de formation) permet d'obtenir pour chacune des demi-réactions de bilans « exacts » (mais non vérifiables). Le statut de $e^-(Pt)$ est lié à celui du potentiel « absolu » de l'ENH.

La relation $\Delta G^0 = -z F E^0$ s'applique pour les électrodes avec les valeurs conventionnelles (pour ΔG^0 et E^0) en ne tenant pas compte de $e^-(Pt)$.

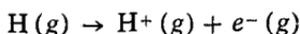
En ce qui concerne les réactions complètes, les valeurs conventionnelles permettent d'obtenir pour ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 des valeurs exactes (et compatibles) et de vérifier là encore :

$$\Delta G^0 = -zFE^0.$$

Pour le cas particulier enfin des réactions de transfert (type réactions d'hydratation), le bilan n'est correct qu'avec les valeurs absolues et non celles des tables, quelle que soit la convention adoptée.

ANNEXES

1) Soit la réaction :



$$\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} = \Delta C_p$$

soit :

$$\Delta H^0(298) = \int_0^{298} [C_p H^+(g) + C_p e^-(g) - C_p H(g)] dT + Cte$$

$$Cte = \Delta H^0(0 K) = \Delta U^0(0 K)$$

Si $H^+(g)$, $H(g)$ et $e^-(g)$ sont assimilés à des gaz parfaits monoatomiques, on a donc :

$$\Delta H^0(298) = \int_0^{298} \frac{5}{2} R dT + \Delta U^0(0 K)$$

soit :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(H^+, g, 298) - \Delta_f H^0(H, g, 298) &= \left(\frac{5}{2} \times 8,314 \times 298\right) + I_1 \dots \\ &\dots = (6,19 + I_1) \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

2) Soit la demi-réaction de formation de $H^+(aq)$:

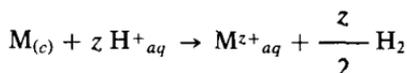


$$\Delta S^0 = \Delta_f S^0(H^+, aq) = S^0[e^-(0)] + S^0(H^+, aq) - 1/2 S^0(H_2, g).$$

Si nous supposons $S^0[e^-(0)] = 0$, comme $S^0(H^+, aq) = 0$ par convention $\Delta S^0 = \Delta_f S^0(H^+, aq) = -1/2 S^0(H_2, g)$ soit à 298 K $-65,3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; par suite :

$$\Delta_f G^0(H^+, aq) \neq \Delta_f H^0(H^+, aq) - 298 \Delta_f S^0(H^+, aq).$$

3) Soit par exemple la réaction :



(noter l'absence d'indications sur l'hydratation des ions).

$$\Delta H^0(298) = \Delta_f H^0(M^{z+}, aq, 298) \text{ conventionnel}$$

car :

$$\Delta_f H^0(M, c, 298) = 0 \text{ et } \Delta_f H^0(H_2, g, 298) = 0 \text{ (convention de base)}$$

et :

$$\Delta_f H^0(H^+, aq, 298) = 0 \text{ (convention additionnelle).}$$

En fait,

$$\Delta H^0(298) = \Delta_f H^0(M^{z+}, aq, 298) \text{ absolu} - z \Delta_f H^0(H^+, aq, 298)$$

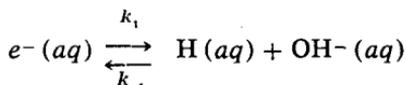
d'où :

$$\Delta_f H^0(M^{z+}, aq, 298) \text{ absolu} = \Delta_f H^0(M^{z+}, aq, 298) \text{ convent.} + \dots \\ \dots z \Delta_f H^0(H^+, aq, 298).$$

4)

	$\Delta H^0(298)$ kJ mol ⁻¹	$\Delta G^0(298)$ kJ mol ⁻¹	$\Delta S^0(298)$ JK ⁻¹ mol ⁻¹
$1/2 H_2(g) \rightarrow H(g)$	218	203,3	49,3
$H(g) \rightarrow H^+(g) + e^-(g)$	1 318,2	$1 319,7 - 0,298 S^0 e^-(g)$	$S^0 e^-(g) - 5,6$
$H^+(g) + e^-(g) \rightarrow H^+(aq) + e^-(0)$	-1 090	$-1 051,3 + 0,298 S^0 e^-(g)$	$-130 - S^0 e^-(g)$
$1/2 H_2(g) \rightarrow H^+(aq) + e^-(0)$	446,2	471,7	- 86,3

5) Soit l'équilibre :



k_1 et k_{-1} sont mesurés par radiolyse pulsée :

$$k_1 \approx 16 \text{ s}^{-1} \text{ et } k_{-1} \approx 1,8 \cdot 10^7 \text{ l}^{-1} \text{ mol s}^{-1}.$$

Donc :

$$K = k_1/k_{-1} = 8,9 \cdot 10^{-7},$$

soit :

$$\Delta G^0_{298} = -RT \ln K = 34,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

d'où l'on en déduira, avec les valeurs tabulées pour $OH^-(aq)$, $H(aq)$, la valeur relative :

$$\Delta_f G^0(e^-, aq, 298) \approx 267 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

6) Pour $H^+(aq) + e^-(aq) \rightarrow 1/2 H_2$,

$$\Delta G^0 = -\Delta_f G^0(e^-, aq) = -267 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E^0 = E^0 [H^+(aq)/H_2] - E^0 [H_2O/e^-(aq)]$$

comme :

$$\Delta G^0 = -z FE^0$$

$$-\Delta_f G^0(e^-, aq, 298) = -[-FE^0(H_2O/e^-aq)]$$

$$E^0 [H_2O/e^-(aq)] = \frac{-267}{96,5} = -2,77 \text{ V.}$$

INDICATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

1. En ce qui concerne les conventions thermodynamiques (notamment celles relatives aux demi-réactions, réactions de transfert, etc.), cf. R.M. NOYES « *Conventions defining thermodynamic properties of aqueous ions and other chemical species* », J. Chem. Educ., 40, 1 (1963).
2. Pour les valeurs absolues concernant $H^+(aq)$, cf par exemple JO'M BOCKRIS et A.K.M. REDDY, *Modern electrochemistry* (tome 1), Plenum (1973).
3. Sur les potentiels absolus d'électrode, cf. A.J. DE BÉTHUNE, J. Chem. Phys., 29, 616 (1958); Sergio TRASATTI, J. Electroanal. Chem., 139 (1982).
4. Sur l'électron solvaté, cf. par exemple : « *Reactions of solvated electrons* » par M.S. MATHESON dans *Physical Chemistry* (Eyring, Henderson, Jost), Vol. 7, Academic Press (1975); et « *The hydrated electron* », par E. S. HART dans *Survey of progress in Chemistry*, Vol. 5 (1969).
5. Pour les valeurs numériques, cf. par exemple « *Usuel de Chimie* » par M. BERNARD et F. BUSNOT, Dunod (1984).

L'Auteur exprime ses vifs remerciements à M. Claude MESNIL pour les judicieuses corrections suggérées à l'occasion d'une lecture attentive de cet article.