

## Chimie

## Thermodynamique de l'oxydoréduction

## Rappels sur 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  $\sum_{\text{éléments}} \text{n.o.} = z$ .

## 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 rédox** est constitué d'un oxydant et d'un réducteur, dans lesquels l'élément considéré n'est pas au même degré d'oxydation<sup>1</sup>. L'échange électronique entre l'oxydant et le réducteur d'un couple est décrit par la **réaction électrochimique**



## Électrode rédox, potentiel d'électrode et potentiel rédox

Une électrode rédox, ou demi-pile est un système associé à un couple rédox, constitué de deux phases en contact, un conducteur majoritairement électronique (typiquement un métal) et un conducteur majoritairement ionique (typiquement un électrolyte), 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 rédox est le siège d'une réaction électrochimique  $\text{ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{red}$ . Les électrons circulent dans le conducteur métallique.

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

Le potentiel rédox  $E(\text{ox}/\text{red})$  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  $E^\circ(\text{ox}/\text{red})$  du couple.
- L'électrode de référence fait intervenir le couple  $H^+/H_2$ , avec  $[H_3O^+] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  et  $P_{H_2} = P^\circ$ . Par définition, on a  $E^\circ(H^+/H_2) = 0,0 \text{ V}$ , à toute température.

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

## Loi de Nernst

Lorsque l'équilibre électrochimique (1) est réalisé, le potentiel d'électrode est relié aux activités des constituants par la loi de Nernst

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

À 25 °C, on a  $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$ , d'où  $E(\text{ox/red}) = E^\circ(\text{ox/red}) + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}.$

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

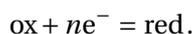
Exemple :  $\text{HCrO}_4^- (\text{aq}) + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$ . La loi de Nernst s'écrit

$$E = E^\circ(\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{HCrO}_4^-][\text{H}^+]^7}{[\text{Cr}^{3+}]} = E^\circ(\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}^{3+}) + 0,02 \log \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{Cr}^{3+}]} - 0,14\text{pH}.$$

## Équilibre électrochimique

### Enthalpie libre de réaction électrochimique

On considère la réaction électrochimique



Lorsque l'équilibre électrochimique est réalisé, l'enthalpie libre de réaction de cette réaction électrochimique est reliée au potentiel de Nernst selon <sup>2</sup>

$$\Delta_r \tilde{G} = -nFE$$

où  $F = eN_A$  est la constante de Faraday.

Dans le cas où les constituants sont dans leur état standard, on a

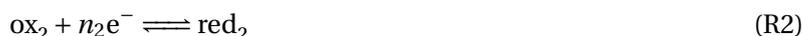
$$\Delta_r \tilde{G}^\circ = -nFE^\circ$$

### Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard des couples impliqués

Soient deux couples  $\text{ox}_1/\text{red}_1$  et  $\text{ox}_2/\text{red}_2$  de potentiels standard respectifs  $E_1^\circ$  et  $E_2^\circ$ . Les réactions électrochimiques correspondantes sont



et



Ils sont susceptibles de réagir selon la réaction d'oxydoréduction



Les enthalpies libres standard électrochimiques sont reliées aux potentiels standard selon

$$\Delta_r \tilde{G}_{(\text{R1})}^\circ = -n_1FE_1^\circ \quad \text{et} \quad \Delta_r \tilde{G}_{(\text{R2})}^\circ = -n_2FE_2^\circ.$$

L'enthalpie libre standard de la réaction (R3) est reliée à sa constante d'équilibre selon  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ .

La réaction d'oxydoréduction s'écrit comme combinaison linéaire (R3) =  $n_2(\text{R1}) - n_1(\text{R2})$ .

Les grandeurs de réaction sont reliées par la même combinaison linéaire, soit  $\Delta_r G_{\text{R3}}^\circ = n_2\Delta_r G_{\text{R1}}^\circ - n_1\Delta_r G_{\text{R2}}^\circ$ .

On a donc  $-RT \ln K^\circ = -n_1n_2FE_1^\circ + n_1n_2FE_2^\circ$ , d'où

$$\frac{RT}{F} \ln K^\circ = 0,06 \log K^\circ = n_1n_2(E_1^\circ - E_2^\circ).$$

La constante d'équilibre est reliée aux potentiels standard selon

$$K^\circ = 10^{\frac{n_1n_2}{0,06}(E_1^\circ - E_2^\circ)}.$$

- Il faut faire le raisonnement précédent à chaque cas étudié.

2. On peut noter avec un « tilde » l'enthalpie libre électrochimique, relative à une réaction où les électrons apparaissent explicitement.