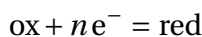


Oxydoréduction

I — Thermodynamique de l'oxydoréduction

1 — Équilibre électrochimique

Un équilibre électrochimique est l'équation traduisant l'échange électronique entre l'oxydant et le réducteur d'un couple, notée symboliquement sous la forme



► Les électrons apparaissent explicitement dans l'équilibre électrochimique.

Méthode : équilibrer une équation électrochimique

Exemple avec le couple HClO/Cl_2 .

① L'élément en jeu est le chlore. On calcule son nombre d'oxydation dans les deux espèces :

HClO : $\text{no}(\text{H}) + \text{no}(\text{Cl}) + \text{no}(\text{O}) = +\text{I} + \text{no}(\text{Cl}) + (-\text{II}) = 0$, d'où $\text{no}(\text{Cl}) = +\text{I}$.

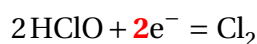
Cl_2 : on a directement $\text{co}(\text{Cl}) = 0$.

L'oxydant est HClO et le réducteur Cl_2 .

② On équilibre le nombre d'atomes de l'élément en jeu, ici le chlore :



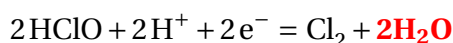
③ On ajoute les électrons échangés. Leur nombre est égal à la variation du nombre d'oxydation **total** pour l'élément en jeu. Ici, on a pour un atome de chlore une variation de +1. Pour deux atomes de chlore, on a donc $\Delta\text{no} = 2$.



④ On équilibre les charges électriques avec ¹ H^+ :



⑤ On équilibre la matière (H et O) avec H_2O :



2 — Enthalpie libre électrochimique et potentiel

On associe une enthalpie libre de réaction électrochimique $\Delta_r G$ dont on admet qu'elle s'exprime en fonction du potentiel nernstien du couple :

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

Quand les constituants sont dans leur état standard, on exprime l'enthalpie standard de réaction électrochimique

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

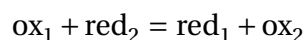
► On note $\tilde{G}$ au lieu de G pour distinguer cette enthalpie libre « électrochimique » ; en particulier, on ne peut pas associer de constante d'équilibre à $\Delta_r \tilde{G}^\circ$.

1. On peut aussi utiliser H_3O^+ .

3 — Réaction d'oxydoréduction

3.1 Réaction d'oxydoréduction entre un oxydant et un réducteur

Une réaction d'oxydoréduction est la réaction entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple, notée symboliquement sous la forme



► Les électrons n'apparaissent pas explicitement dans une équation d'oxydoréduction.

Il existe deux cas particuliers de réaction :

dismutation : une espèce joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur, et se retrouve en produit de réaction sous une forme oxydée et sous une forme réduite. Exemple : $2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

médiamutation : une oxydant et un réducteur réagissent pour donner une même espèce, qui est le réducteur d'un couple et l'oxydant de l'autre couple. Exemple : $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$.

3.2 Constante d'équilibre

Considérons les deux réactions électrochimiques



et



La réaction d'oxydoréduction s'écrit en éliminant les électrons, soit



► L'équation (3) correspond à un échange de $n = n_1 n_2$ électrons.

Le bilan s'écrit donc comme la combinaison linéaire (3) = $n_2(1) - n_1(2)$.

L'enthalpie libre standard de la réaction (3) s'écrit donc à l'aide de cette même combinaison linéaire :

$$\Delta_r G^\circ = n_2 \Delta_r \tilde{G}_1^\circ - n_1 \Delta_r \tilde{G}_2^\circ.$$

Pour les réactions électrochimiques, on a

$$\Delta_r \tilde{G}_1^\circ = -n_1 F E_1^\circ \quad \text{et} \quad \Delta_r \tilde{G}_2^\circ = -n_2 F E_2^\circ.$$

Pour la réaction d'oxydoréduction, on a

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

d'où

$$-RT \ln K^\circ = -n_1 n_2 F E_1^\circ + n_1 n_2 F E_2^\circ = -n_1 n_2 F (E_1^\circ - E_2^\circ).$$

On peut donc écrire

$$n_1 n_2 (E_1^\circ - E_2^\circ) = \frac{RT}{F} \ln K^\circ = 0,06 \log K^\circ$$

d'où

$$K^\circ = 10^{\frac{n_1 n_2}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)}.$$

► Cette relation n'est pas à apprendre, mais à établir à chaque fois selon la méthode suivie ici.

► En prenant le cas le plus défavorable où $n_1 = n_2 = 1$, pour $E_1^\circ - E_2^\circ = 0,2 \text{ V}$, on a $K^\circ > 10^3$: dès que les potentiels standard sont un peu différents, les réactions d'oxydoréduction sont quantitatives.

3.3 Évolution d'un système

Considérons la réaction (3).

L'enthalpie de réaction est donnée par

$$\Delta_r G = n_2 \Delta_r \tilde{G}_1 - n_1 \Delta_r \tilde{G}_2 \quad \text{avec} \quad \Delta_r \tilde{G}_1 = -n_1 F E_1 \quad \text{et} \quad \Delta_r \tilde{G}_2 = -n_2 F E_2,$$

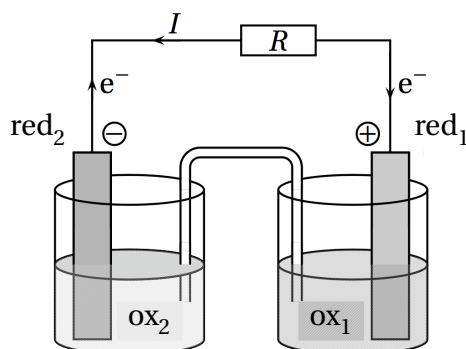
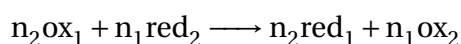
d'où

$$\Delta_r G = -n_1 n_2 F (E_1 - E_2).$$

- Le système évolue spontanément dans le sens $\xrightarrow{1}$ si $\Delta_r G < 0$, c'est-à-dire si $E_1 > E_2$: l'oxydant du couple de potentiel le plus élevé oxyde le réducteur du couple de potentiel le plus bas.
- Les potentiels E_1 et E_2 sont les potentiels nernstiens des couples.

Cas d'une pile

On considère une pile mettant en jeu les couples² ox_1/red_1 et ox_2/red_2 , avec $E_1 > E_2$. La réaction spontanée de fonctionnement est donc



- La cathode est l'électrode où se produit la réduction $\text{ox}_1 + n_1 e^- \longrightarrow \text{red}_1$; comme E_1 est le potentiel le plus élevé, elle constitue le pôle $\oplus$.
- L'anode est l'électrode où se produit l'oxydation $\text{red}_2 \longrightarrow \text{ox}_2 + n_1 e^-$; comme E_2 est le potentiel le plus bas, elle constitue le pôle $\ominus$.

Lorsque la pile est en circuit ouvert, sa f.é.m. est donnée par $e = E_1 - E_2$.

La f.é.m. d'une pile est reliée à l'enthalpie standard de sa réaction de fonctionnement par

$$e = -\frac{\Delta_r G}{nF}$$

où $n = n_1 n_2$ est le nombre d'électrons échangés.

3.4 Équilibre d'un système

Lorsque le système décrit par l'équation (3) est à l'équilibre, on a $\Delta_r G = 0$, soit $E_{1,\text{éq}} = E_{2,\text{éq}}$.

3.5 Calcul de potentiel standard

En écrivant une réaction électrochimique comme combinaison linéaire de plusieurs réactions, les enthalpies libres standard de réaction vérifient la même combinaison linéaire. En reliant les enthalpies libres standard électrochimiques aux potentiels standard et les enthalpies libres standard aux constantes d'équilibre, on peut exprimer la grandeur demandée.

2. On donne le schéma dans le cas où red_1 et red_2 sont des métaux ; ils constituent donc les électrodes de la pile.

Exemple 1

On donne $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.
On veut déterminer $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$.

On écrit les réactions électrochimiques en jeu. Pour les couples dont les potentiels standard sont données :



et



Pour le couple dont on cherche le potentiel standard, on a



On remarque que l'on peut écrire la combinaison linéaire $(6) = (4) + (5)$, d'où

$$\Delta_r \tilde{G}_{(6)} = \Delta_r \tilde{G}_{(4)} + \Delta_r \tilde{G}_{(5)}.$$

Comme $\Delta_r \tilde{G}_{(4)} = -2FE^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$, $\Delta_r \tilde{G}_{(5)} = -FE^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ et $\Delta_r \tilde{G}_{(6)} = -3FE^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$, on a

$$-3FE^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -2FE^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - FE^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

d'où

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = \frac{2E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}{3}.$$

On calcule $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0,04 \text{ V}$.

Exemple 2

On donne $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = 1,50 \text{ V}$ et $\text{p}K_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$.
On veut déterminer $E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)$.

On donne le potentiel standard relatif à



On a de plus le couple acide-base



On considère la réaction électrochimique



On peut écrire la combinaison linéaire $(9) = (7) - (8)$, d'où

$$\Delta_r \tilde{G}_{(9)} = \Delta_r \tilde{G}_{(7)} - \Delta_r \tilde{G}_{(8)}.$$

On a $\Delta_r \tilde{G}_{(7)} = -2FE^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-)$ et $\Delta_r \tilde{G}_{(9)} = -2FE^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)$.

Pour l'équilibre acide-base, on a $\Delta_r G_{(8)}^\circ = -RT \ln K_a$. La combinaison linéaire s'écrit alors

$$-2FE^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = -2FE^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) + RT \ln K_a$$

soit

$$E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) - \frac{RT}{2F} \ln K_a = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) - \frac{0,06}{2} \log K_a$$

soit

$$E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) + 0,03\text{p}K_a.$$

On calcule $E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 1,73 \text{ V}$.