

Électrochimie - I Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction

12 février 2026

1 Rappels

1.1 Oxydants et réducteurs

Une réaction **d'oxydoréduction** est une réaction où a lieu un **échange d'électrons** entre les différentes espèces mises en jeu.

- Un **oxydant** est une espèce susceptible de **capter** un ou plusieurs électrons lors de la réaction.
- Un **réducteur** est une espèce susceptible de **céder** un ou plusieurs électrons lors de la réaction.

Remarque : Dans une analogie avec les réactions acide-base, l'oxydant est l'analogue de la base (qui capte les H^+), le réducteur est l'analogue de l'acide (qui cède les H^+).

À tout oxydant correspond un réducteur : l'association des deux est le **couple rédox**, généralement noté Ox/Red auquel on peut associer la **demi-équation** d'oxydoréduction



En plus de cela des molécules de H_2O et de H^+ peuvent intervenir dans la demi-équation.

Méthode pour équilibrer une demi-équation

- On équilibre les atomes (hors O et H)
- On équilibre les oxygènes avec de l'eau
- On équilibre les hydrogènes avec des H^+
- On équilibre la charge avec des électrons

Exemples :

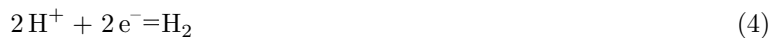
- Couple Fe^{3+}/Fe^{2+}



- Couple $Fe(OH)_2/Fe$



- Couple H^+/H_2



- Couple O_2/H_2O



Ces demi-équations sont équilibrées en milieu **acide** (présence d'ions H^+). Pour les équilibrer en milieu **basique** on peut suivre les mêmes étapes et ensuite utiliser le fait que



- Couple IO_3^-/I_2



Lorsque la demi-équation est dans le sens $\text{Ox} + \text{ne}^- = \text{Red}$ on dit qu'il y a **réduction**, si elle est dans le sens $\text{Red} = \text{Ox} + \text{ne}^-$ on dit qu'il y a **oxydation**.

Pour déterminer qui dans un couple est l'oxydant et qui est le réducteur on utilise le **nombre d'oxydation**, l'oxydant étant l'élément ayant le plus grand nombre d'oxydation. Le nombre d'oxydation est toujours relatif à un élément (et non une molécule).

Ce n.o. correspond à la charge qu'aurait l'élément si on séparait l'espèce en ses éléments simples.

- La somme des nombres d'oxydation des différents éléments d'une espèce est égal à la charge de cette espèce.
- Généralement le nombre d'oxydation de l'oxygène est -II et celui de l'hydrogène +I.

Exemples :

- Dans Fe, n.o.(Fe) = 0, dans Fe^{3+} n.o.(Fe)=+III, dans Fe^{2+} n.o.(Fe)=+II
- Dans $\text{Fe}(\text{OH})_2$ n.o.(Fe) - 4 + 2 = 0 donc n.o.(Fe)=+II
- Dans IO_3^- n.o.(I) - 6 = -1 donc n.o.(I)=+V

Lors d'une réduction le nombre d'oxydation de l'espèce est réduit et lors d'une oxydation il est augmenté.

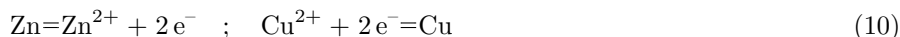
Si on met en contact l'oxydant d'un couple rédox avec le réducteur d'un autre il peut se produire une réaction entre les deux



cette réaction est la réaction *d'oxydoréduction*. **Important**, il n'apparaît **jamais d'électrons** dans l'équation de réaction d'oxydoréduction.

Exemples :

- On met du zinc Zn(s) appartenant au couple Zn^{2+}/Zn dans une solution d'ions cuivre II Cu^{2+} appartenant au couple Cu^{2+}/Cu . Les demi-équations sont



Il y a le même nombre d'électrons échangés dans chaque demi-équation on peut donc simplement les sommer

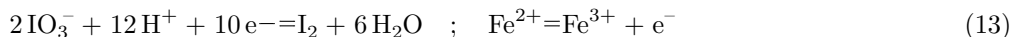


et on obtient notre équation d'oxydoréduction.

- La décomposition d'eau en dihydrogène et dioxygène, faisant intervenir les couples H^+/H_2 et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$



- On met en solution des ions IO_3^- du couple IO_3^-/I_2 avec des ions Fe^{2+} appartenant au couple Fe^{2+}/Fe , en milieu acide. Les demi-équations sont



elles ne comportent pas le même nombre d'électrons, on multiplie donc la deuxième par 10 pour obtenir



Généralement on note n ou n_e le nombre d'électrons échangés, c'est le nombre d'électrons dans les 1/2 équations avant qu'on les somme, donc 10 dans notre dernier cas.

1.2 Potentiel standard

Comment savoir si une réaction spontanée se produit lorsque l'on met un oxydant et un réducteur en contact ? Pour cela on va utiliser le potentiel standard des couples.

On note E^0 le potentiel standard d'un couple rédox, il s'exprime en V. Plus le potentiel standard d'un couple est grand, plus l'oxydant de ce couple est fort et plus son réducteur est faible. Inversement, un très faible potentiel standard indique un réducteur fort et un oxydant faible.

Ainsi, lorsqu'on a plusieurs espèces rédox en contact, on fait un axe vertical en E^0 , on souligne les espèces présentes, et on voit si on peut faire un "gamma" entre les espèces présentes. Si c'est le cas, une réaction spontanée se produit, sinon rien ne se passe.

Exemples :

$$E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V} \quad ; \quad E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} \quad (15)$$

$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V} \quad ; \quad E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,16 \text{ V} \quad ; \quad E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V} \quad (16)$$

- Une réaction se produit-elle si on met en contact Cu^{2+} et Zn ?
- Une réaction se produit-elle si on met en contact Fe^{2+} et Cu ?

Cette règle pratique est liée au fait que la constante de réaction d'une réaction d'oxydoréduction peut se calculer comme

$$\log K^0 = \frac{n}{0.06} (E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{red}}^0) \quad (17)$$

avec n le nombre d'électrons échangés. Ainsi si $E_{\text{ox}}^0 > E_{\text{red}}^0$, $K^0 > 1$ la réaction est à priori favorisée dans le sens direct. Inversement, on trouve $K^0 < 1$ donc une réaction à priori favorisée dans le sens indirect.

1.3 Pile et relation de Nernst

On l'a vu, certaines réactions d'oxydoréduction se font spontanément et des électrons sont ainsi échangés directement en solution, entre les deux couples rédox mis en jeu. On ne peut donc pas valoriser ce transport d'électrons. L'idée d'une pile est de **séparer** les deux couples rédox mis en jeu, de les relier par un fil électrique (et un pont salin) et d'ainsi **forcer** les électrons à passer par ce fil, on peut ensuite tirer profit de ce courant électrique délivré. Une pile convertit ainsi une énergie chimique en énergie électrique.

Regardons l'exemple de la pile Daniell, présentée figure 1.

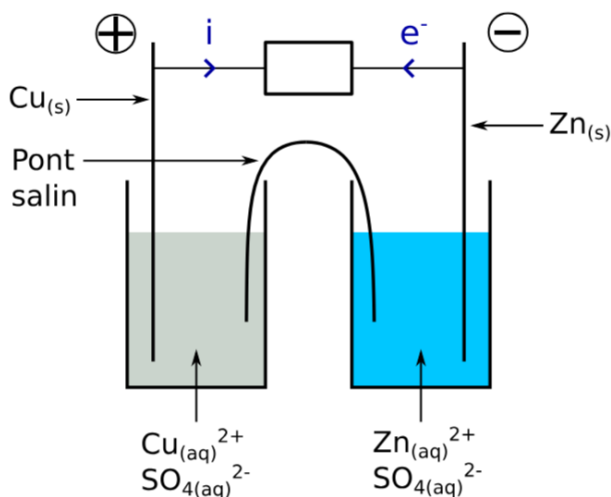


FIGURE 1 – Schéma de principe de la pile Daniell

On a vu que lorsque l'on mettait en contact du Zn et du Cu^{2+} la réaction suivante se produisait



Ainsi dans la demi-pile de gauche il se passe la réaction



et dans la demi-pile de droite



il y a ainsi réduction à gauche et oxydation à droite, la demi-pile de gauche est la cathode et celle de droite l'anode.

La réaction d'oxydation à l'électrode de droite libère des électrons qui passent dans le fil pour arriver à l'électrode de gauche, d'où le signe de chaque électrode (les électrons allant du - vers le +).

Pour connaître la tension aux bornes de cette pile il faut connaître le potentiel de chacune des électrodes. Ce potentiel est donné par la relation de Nernst

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{\Pi a(\text{Coté oxydant})}{\Pi a(\text{Coté réducteur})} \right) \quad (21)$$

si on écrit la demi-équation sous la forme



le relation de Nernst est

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox})^a a(\text{H}^+)^b}{a(\text{Red})^c} \right) \quad (23)$$

On appelle force électromotrice (f.e.m.) e la différence entre le potentiel de l'électrode + et celui de l'électrode -.

Exemple : On réalise la pile Daniell avec les concentrations suivantes

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad ; \quad [\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (24)$$

Calculer le potentiel de chaque électrode, puis la f.e.m. de la pile.

On applique Nernst dans chaque cas

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.06}{2} \log([\text{Cu}^{2+}]) = 0.16 - 0.06 = 0,10 \text{ V} \quad (25)$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0.06}{2} \log([\text{Zn}^{2+}]) = -0.76 - 0.12 = -0,88 \text{ V} \quad (26)$$

Finalement

$$e = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,98 \text{ V} \quad (27)$$

En réalité le circuit a une certaine résistance R donc la tension mesurée U sera

$$U = e - Ri \quad (28)$$

La pile fonctionnant, la concentration en Cu^{2+} va diminuer et celle en Zn^{2+} va augmenter jusqu'à ce que les potentiels des deux électrodes deviennent égaux. La pile cesse de fonctionner, la réaction a atteint l'équilibre.

Pendant son fonctionnement, lorsque la réaction a atteint un certain avancement ξ on définit la capacité Q (ou charge débitée) comme la charge que la pile a fourni jusqu'à atteindre cet avancement. Cette quantité s'exprime ainsi en Coulomb C et est donnée par

$$Q = n\xi F = I\Delta t \quad (29)$$

où $F = N_A e = 96\,500 \text{ C/mol}$ est la constante de Faraday (charge contenue dans 1 mol d'électrons) et I le courant qui a parcouru la pile pendant le temps Δt .

En imposant une certaine tension on peut également forcer la réaction inverse



c'est le principe des batteries ou des piles rechargeables. On appelle ce processus *électrolyse*, l'exemple le plus classique étant la formation de $\text{H}_2(\text{g})$ et de $\text{O}_2(\text{g})$ à partir d'eau.

2 Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction

On va réunir ce que l'on vient de voir sur les réactions rédox avec ce que l'on a appris en thermochimie.

2.1 Enthalpie libre de réaction et force électromotrice

On va essayer ici de relier $\Delta_r G$ à e la force électromotrice d'une pile. On admet la chose suivante : *une pile fonctionne de manière réversible lorsque la tension à ses bornes vaut e , la force électromotrice*. Dans le cas général on note U la tension à ses bornes.

Partons du cas général, la tension aux bornes de la pile est U , elle débite un courant i , ainsi elle fournit la puissance $\mathcal{P}_{\text{élec}} = Ui$. Pendant le temps dt elle reçoit donc le travail infinitésimal

$$\delta W_e = -U i dt = -U \frac{dq}{dt} dt = -U dq \quad (31)$$

On a vu que la charge Q débitée par la pile jusqu'à un avancement ξ valait

$$Q = nF\xi \quad (32)$$

ainsi $dq = nF d\xi$ d'où

$$\delta W_e = -nFU d\xi \quad (33)$$

Si on applique le premier principe de la thermodynamique pour cette transformation infinitésimale

$$dU = \delta Q + \delta W_p + \delta W_e \quad (34)$$

Ici il n'y a pas de travail utile car pas de pièce mobile dans notre pile. Le second principe nous donne

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \quad (35)$$

avec $\delta S_c \geq 0$. De plus, on suppose également que cette réaction se fait de manière isotherme et isobare. Ainsi $\delta W_p = -P_{\text{ext}} dV = -PdV$. On va donc utiliser l'enthalpie libre G

$$dG = d(U + PV - TS) = \delta Q - PdV + \delta W_e + PdV + VdP - TdS + SdT \quad (36)$$

Finalement

$$dG = \delta W_e - T\delta S_c \quad (37)$$

On a ainsi

$$dG \leq \delta W_e \quad (38)$$

Dans le cas d'un fonctionnement réversible on a

$$dG = \delta W_{e,\text{rev}} = -nFed\xi \quad (39)$$

et sachant que l'on a ici

$$dG = \Delta_r G d\xi \quad (40)$$

$$\Delta_r G = -nFe \quad (41)$$

Ces deux équations vont nous permettre de donner prédire le fonctionnement d'une pile en comparant la tension à ses bornes à sa force électromotrice. En effet

$$dG \leq \delta W_e \implies \Delta_r G d\xi \leq -nFU d\xi \implies -nFed\xi \leq -nFU d\xi \quad (42)$$

Finalement

$$(U - e)d\xi \leq 0 \quad (43)$$

- Si $U < e$ on a $d\xi > 0$ la réaction se fait dans le sens direct, la pile se décharge.
- Si $U > e$ on a $d\xi < 0$ la réaction se fait dans le sens indirect, la pile se recharge.
- Si $U = e$ rien ne se passe, la pile est à l'équilibre.

2.2 Enthalpie libre standard, constante d'équilibre et potentiel standard

On a vu en thermochimie qu'on avait la relation

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \quad (44)$$

permettant de calculer l'enthalpie libre standard si on a la constante d'équilibre et inversement.

Ici nous venons d'écrire

$$\Delta_r G = -nFe = -nF(E(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) - E(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)) \quad (45)$$

On peut écrire cette équation avec les grandeurs standard et ainsi

$$\Delta_r G^0 = -nF(E_1^0 - E_2^0) \quad (46)$$

qu'on peut réécrire

$$\log K^0 = \frac{n}{0.06}(E_1^0 - E_2^0) \quad (47)$$

la réaction chimique se produisant étant



En effet on a

$$-nF(E_1^0 - E_2^0) = -RT \ln K^0 \implies \ln K^0 = \frac{nF}{RT}(E_1^0 - E_2^0) \implies \log K^0 = \frac{nF}{RT \ln 10}(E_1^0 - E_2^0) \quad (49)$$

et avec $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $F = 96\,500 \text{ C/mol}$, $T = 298 \text{ K}$ on a

$$\frac{F}{RT \ln 10} = 0.06 \quad (50)$$

d'où

$$\log K^0 = \frac{n}{0.06}(E_1^0 - E_2^0) \quad (51)$$

Ces relations sont celles qui sont le plus souvent employée de tout ce chapitre : elles permettent de calculer une différence de E^0 si on connaît $\Delta_r G^0$ (ou K^0) et inversement.

Exemple : On considère une pile à combustible à hydrogène dont la décharge à $T = 298 \text{ K}$ est donnée par la réaction



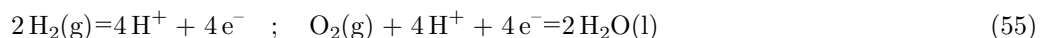
les couples mis en jeu étant H^+/H_2 et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. On donne les constantes thermodynamiques

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -286 \text{ kJ/mol} \quad (53)$$

$$S_m^0(\text{O}_2(\text{g})) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad ; \quad S_m^0(\text{H}_2(\text{g})) = 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad ; \quad S_m^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 69,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (54)$$

Écrire les demi-équations (dans le sens où elles ont lieu) pour trouver n le nombre d'électrons échangés. Calculer ensuite $\Delta_r G^0$ puis $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$.

Les demi-équations sont



le nombre d'électrons échangés est donc $n = 4$.

On a

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \quad (56)$$

et

$$\Delta_r H^0 = 2 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -572 \text{ kJ/mol} \quad (57)$$

$$\Delta_r S^0 = 2 S_m^0(\text{H}_2\text{O}) - 2 S_m^0(\text{H}_2(\text{g})) - S_m^0(\text{O}_2) = -329 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (58)$$

d'où

$$\Delta_r G^0 = -474 \text{ kJ/mol} \quad (59)$$

Ainsi

$$E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = \frac{-\Delta_r G^0}{nF} \quad (60)$$

on trouve finalement

$$E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} \quad (61)$$

2.3 Retour sur la relation de Nernst

On va ici démontrer la relation de Nernst à partir de ce que l'on a vu jusqu'ici et de nos connaissances en thermochimie. On a

$$\Delta_r G = -nF e \quad ; \quad \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r \quad ; \quad \Delta_r G^0 = -nF(E_1^0 - E_2^0) \quad (62)$$

La réaction considérée étant



donc

$$Q_r = \frac{a(\text{Ox}_2)a(\text{Red}_1)}{a(\text{Ox}_1)a(\text{Red}_2)} \quad (64)$$

Si on met tout ensemble on a

$$-nF(E_1 - E_2) = -nF(E_1^0 - E_2^0) + RT \ln Q_r \quad (65)$$

d'où

$$E_1 - E_2 = E_1^0 - E_2^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(\text{Ox}_2)a(\text{Red}_1)}{a(\text{Ox}_1)a(\text{Red}_2)} \right) \quad (66)$$

$$E_1 - E_2 = E_1^0 - \frac{RT}{nF \ln 10} \log \left(\frac{a(\text{Red}_1)}{a(\text{Ox}_1)} \right) - \frac{RT}{nF \ln 10} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)}{a(\text{Red}_2)} \right) \quad (67)$$

$$E_1 - E_2 = E_1^0 + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_1)}{a(\text{Red}_1)} \right) - E_2^0 - \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)}{a(\text{Red}_2)} \right) \quad (68)$$

On identifie les potentiels de Nernst E_1 et E_2

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_1)}{a(\text{Red}_1)} \right) \quad ; \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)}{a(\text{Red}_2)} \right) \quad (69)$$