

Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction

Ce chapitre contient de nombreuses notions déjà abordées en première année. Il se propose de relier l'étude des équilibres d'oxydoréduction à une grandeur introduite en thermochimie : l'enthalpie libre de réaction. Enfin, il fait le point sur les diagrammes $E = f(\text{pH})$.

A. Degré d'oxydation des éléments chimiques

A.1 Structure électronique

Un élément chimique est caractérisé par son numéro atomique Z , qui correspond au nombre d'électron que possède l'atome dans son état non-ionisé.

On rappelle ici simplement l'ordre de remplissage des orbitales : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 \dots$

A.2 Nombre d'oxydation (no)

Le nombre d'oxydation no caractérise l'état électronique (et donc d'oxydation) d'un élément chimique dans un environnement particulier. Il se note en chiffres romains.

Pour les corps purs simples, le nombre d'oxydation no vaut 0.	dans O_2, $\text{no}(\text{O}) = 0$ dans Cl_2, $\text{no}(\text{Cl}) = 0$
Pour les ions simples, la charge est le nombre d'oxydation.	dans Cl^-, $\text{no}(\text{Cl}) = -\text{I}$ dans Na^+, $\text{no}(\text{Na}) = +\text{I}$ dans Fe^{3+}, $\text{no}(\text{Fe}) = +\text{III}$
Pour les édifices plus complexes, le doublet des liaisons appartient à l'élément le plus électronégatif.	dans H_2O, $\text{no}(\text{O}) = -\text{II}$ et $\text{no}(\text{H}) = +\text{I}$ dans NH_3, $\text{no}(\text{N}) = -\text{III}$ et $\text{no}(\text{H}) = +\text{I}$ dans CH_3OH, $\text{no}(\text{O}) = -\text{II}$, $\text{no}(\text{H}) = +\text{I}$ et $\text{no}(\text{C}) = -\text{II}$ dans Fe_3O_4, $\text{no}(\text{Fe}) = +\frac{\text{VIII}}{3}$

On pourra retenir que, très souvent, $\text{no}(\text{O}) = -\text{II}$ et $\text{no}(\text{H}) = +\text{I}$

B. Oxydant et réducteur

B.1 Définition

Une réaction d'oxydoréduction (ou réaction redox) est une réaction mettant en jeu un *échange d'électrons* entre les deux participants à la réaction.

Oxydant	Réducteur
Gagne, capte les électrons	Perd, cède des électrons
Est réduit	Est oxydé
Subit une réduction	Subit une oxydation
Voit son no diminuer	Voit son no augmenter
$\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}$ $+II \longrightarrow 0$ réduction	$\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$ $+II \longrightarrow +III$ oxydation

B.2 Couple oxydant/réducteur

B.2.1 Demi-équation électronique

La demi-équation électronique est caractéristique du *couple oxydant-réducteur* et fait apparaître les électrons cédés (ou captés). Elle s'écrit généralement dans le sens de la réduction.

La force de l'oxydant est quantifié par le potentiel standard du couple E° . Les valeurs des potentiels standard permettent donc de classer les différents couples.

B.2.2 Potentiel de Nernst

B.2.3 Demi-pile

Une demi-pile est constituée d'une électrode métallique et des deux participants à un couple oxydant-réducteur.

C. Réaction spontanée et piles

La réaction d'oxydoréduction prépondérante est celle faisant réagir l'oxydant le plus fort avec le réducteur le plus fort, conformément à la règle du gamme.

Dans une réaction d'oxydoréduction (équation bilan), les électrons ne doivent pas figurer.

D. Enthalpie libre et oxydoréduction

D.1 Enthalpie libre et demi-équation électronique

D.2 Constante d'équilibre K°

E. Diagrammes potentiel-pH

E.1 Utilité

E.2 Cas de l'eau

E.3 Diagramme $E = f(\text{pH})$ du fer

Les diagrammes sont tracés pour une concentration de travail C_0 en fer (ici $C_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$).