

Oxydoréduction

Nathan MAILLET

1 Oxydoréduction

Nombre d'oxydation

Pour tous les édifices comprenant de l'hydrogène, de l'oxygène et un unique autre atome, le nombre d'oxydation est donné par la formule :

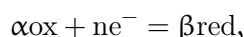
Somme des nombres d'oxydations = Charge totale de l'édifice considéré

Exemple :

- Dans MnO_4^- , l'oxygène étant au degré d'oxydation -II, il en découle que l'on a $\text{Mn}^{+\text{VIII}}$

Formule de Nernst

Pour un couple avec la demi-équation :



on a :

$$E = E^0(T) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}^\alpha}{a_{\text{red}}^\beta} \right)$$

$$E = E^0(T) + \frac{0,06}{n} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}^\alpha}{a_{\text{red}}^\beta} \right)$$

Thermodynamique de l'oxydoréduction

Avec la même demi-équation que ci-dessus, on a :

$$\Delta_r G^0 = -n\mathcal{F}(E_1^0 - E_2^0)$$

et

$$\Delta_r G^0 = -n_i \mathcal{F} E_i$$

Très utile dans les calculs de E^0 pour trouver facilement les potentiels standard de couples inconnus à partir de couples connus. En effet, il faut dans ce cas appliquer la loi de Hess et ne *surtout pas* écrire bêtement que $E_3^0 = E_1^0 + E_2^0$

L'électrode standard à hydrogène

Par convention, la référence pour les potentiels est :

$$E^0(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$$

2 Cinétique et corrosion

Convention

On compte positivement le courant dans le sens : électrode \rightarrow solution, donc si $I > 0$ il ya oxydation, sinon il y a réduction.

Intensité et vitesse de réaction

Soit \mathcal{V} la vitesse de réaction. On a : $I = \frac{dq}{dt} = n\mathcal{F}\mathcal{V}$

Types d'électrodes

Il y a 3 types d'électrodes :

- l'électrode de travail, qui mesure l'intensité
- l'électrode auxiliaire (ou contre-électrode), qui sert à fermer le circuit
- l'électrode de référence, sans circulation de courant

Intensité-potentiel

- Lorsque $I = 0$ le potentiel est égal au potentiel rédox donné par la formule de Nernst à l'équilibre
- Lorsque $I \neq 0$ il n'y a plus d'équilibre thermodynamique
- La différence entre le potentiel de l'électrode et redox est appelée surtension
- On parle de surtension anodique lorsque cette différence est positive, cathodique si elle est négative
- Les surtensions à vide (ou de seuil) sont telles que l'intensité commence à ne plus être négligeable
- Lorsque la tension devient importante, il arrive que I cesse d'augmenter, à cause d'un palier de diffusion

Murs de solvant

En solution aqueuse, les réactions électrochimiques autres que celles de l'eau ne peuvent avoir lieu que dans un domaine de potentiel limité par les deux murs du solvant (asymptotes verticales).

Vagues successives

Lorsque plusieurs couples peuvent réagir au niveau d'une électrode, l'intensité totale correspond à la somme des intensités associées à chaque couple. Ces augmentations successives (parfois simultanées quand elles coexistent) de l'intensité lorsqu'une nouvelle réaction commence sont qualifiées de vagues successives.

Potentiel mixte