

RÉACTION CHIMIQUE RÉDOX : RAPPELS ET ÉTUDE THERMODYNAMIQUE

Sommaire

I	Couples et réaction rédox	3
I.1	Expérience	3
I.2	Généralisation : notion de couples rédox - 1/2 équations rédox	3
I.3	Les nombres d'oxydation n.o.	4
	a - Définition et calcul	4
	b - Lien avec l'oxydoréduction	5
	c - Utilité : équilibrage des équations rédox	5
II	Cellules électrochimiques galvaniques	6
II.1	Réalisation expérimentale d'une réaction rédox - cellule galvanique associée	6
	a - 1/2 cellule électrochimique - potentiel d'électrode	6
	b - Cellule électrochimique galvanique ou pile	7
	c - Ecriture conventionnelle	8
	d - f.e.m. à vide de la cellule galvanique	8
II.2	Approche thermodynamique de la f.e.m. - loi de Nernst	9
	a - Préliminaire : travail électrique échangé par une cellule galvanique	9
	b - Expression de la f.e.m. de la cellule galvanique ou pile	11
	c - Loi de Nernst	12
	d - Electrodes de référence : fictive ESH et pratique ECS	14
	e - Les couples de l'eau	15
II.3	Exemple simple : f.e.m. de la pile Daniell	15
II.4	Application : les $\Delta_r G_{1/2}^0$ et calcul d'un potentiel standard	15

III	Caractérisation thermodynamique des réactions rédox	15
III.1	Critère d'évolution spontanée des réactions rédox	15
	a - Sens d'évolution - Règle du γ	15
	b - Constante d'équilibre K^0 - Caractère total des réactions rédox	16
III.2	Quelques exemples particuliers	17
	a - Dismutation	17
	b - Médimutation	17

I Couples et réaction rédox

I.1 Expérience

On réalise l'expérience suivante :

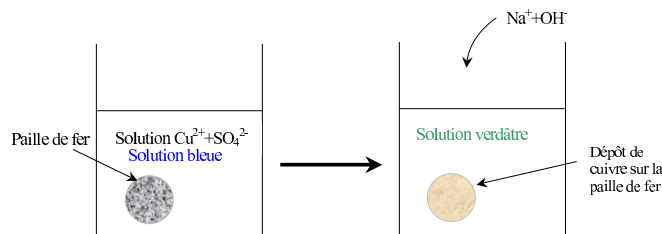


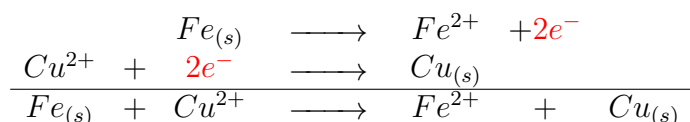
FIGURE IV.1 – Oxydation du fer et réduction du cuivre

OBSERVATIONS :

- Disparition de la couleur bleue de la solution \implies **disparition des ions Cu^{2+}**
- Apparition d'un dépôt rouge sur la paille de fer \implies **apparition de cuivre métallique**
- Apparition d'une coloration verdâtre caractéristique du précipité $Fe(OH)_2$ si ajout de solution de soude \implies **apparition d'ions Fe^{2+}**

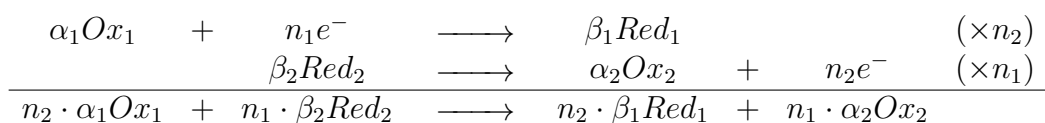
INTERPRÉTATION :

- Equation bilan : $Fe_{(s)} + Cu^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Cu_{(s)}$, soit Oxydation du fer et réduction des ions Cu^{2+}
- Cette réaction est un simple échange de 2 électrons cédés par Fe et captés par Cu^{2+} :



I.2 Généralisation : notion de couples rédox - 1/2 équations rédox

Toute réaction rédox est décomposable en demi-équations rédox :

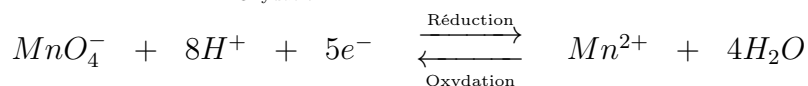
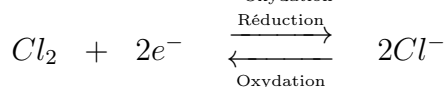
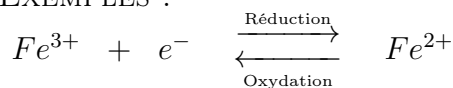


Cette décomposition fait émerger une association naturelle entre **un oxydant et un réducteur** liés par **une demi-équation rédox** \implies **notion de couple rédox**



NB : Réduction \equiv gain d'électron(s) et oxydation \equiv perte d'électron(s)

EXEMPLES :



I.3 Les nombres d'oxydation n.o.

a - Définition et calcul

DÉFINITION - (I.3) - 1:

Le nombre d'oxydation est un outil théorique permettant de rendre compte de l'état d'oxydation d'un élément présent dans une structure chimique ionique ou moléculaire.

IDÉE DU N.O. : refléter l'état **déficitaire** ou **excédentaire** du nuage électronique de l'élément par rapport à l'atome neutre.

2 cas de figure :

- **Ions simples :**

n.o. = charge de l'ion (noté en chiffre romain)

Exemples : $n.o.(Cl^{-}) = -I$ $n.o.(Fe^{3+}) = III$ $n.o.(Cu^{2+}) = II$

- **Molécules et ions complexes :**

RÈGLE THÉORIQUE : Dans une liaison covalente, on posera que l'élément le plus électronégatif "prend" le doublet de liaison; le n.o. de cet élément est alors la charge de l'ion hypothétique ainsi formé.

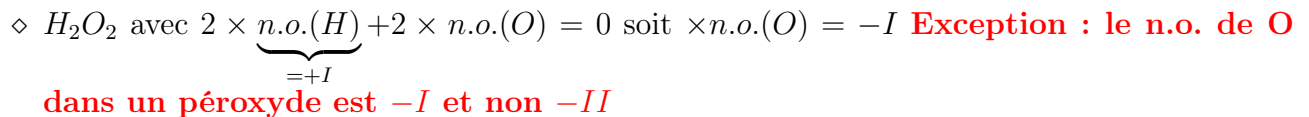
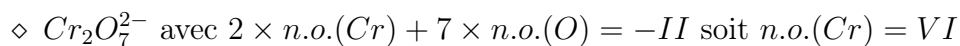
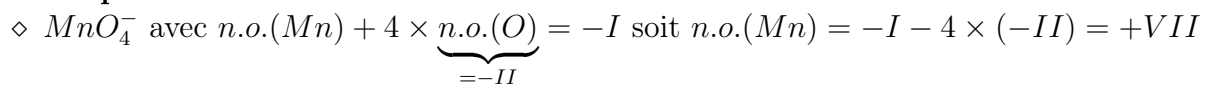
Exemples : molécule H_2O avec $n.o.(O) = -II$ et $n.o.(H) = +I$

Exception : corps simples moléculaires O_2 , H_2 , N_2 pour lesquels $n.o.(elt\ corps\ simples) = 0$

RÈGLE PRATIQUE : on sait que dans la majorité des édifices chimiques $n.o.(H) = +I$ et $n.o.(O) = -II$, donc si q est la charge de cet édifice chimique, alors on retiendra la règle de calcul suivante :

$$\sum n.o. = q$$

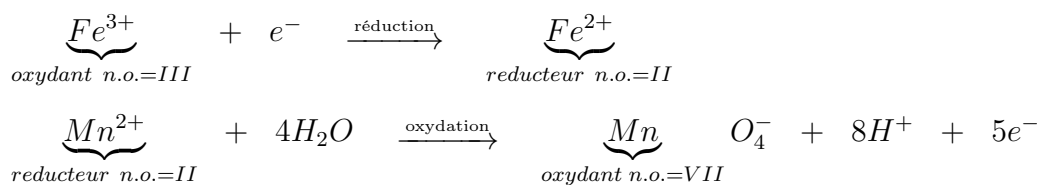
Exemples :



b - Lien avec l'oxydoréduction

QUESTION : quelle est l'évolution des n.o. dans les 1/2 équations rédox ?

Reprenons deux des 1/2 équations rédox citées plus haut et observons l'évolution des n.o. des éléments impliqués dans les couples :



A RETENIR :

Dans une réaction d'oxydoréduction :

- l'oxydant qui capte des électrons est dit "réduit" \implies son n.o. diminue
- le réducteur qui cède des électrons est dit "oxydé" \implies donc son n.o. augmente

c - Utilité : équilibrage des équations rédox

Le concept des n.o. peut être mis à profit pour équilibrer facilement les $\frac{1}{2}$ équations rédox et former les équations rédox par CL des $\frac{1}{2}$ équations.

A RETENIR :

La marche à suivre est la suivante :

1. On pose la 1/2 équation rédox.
2. On calcule les n.o. de l'élément sous sa forme réduite (réducteur) et sa forme oxydée (oxydant).
3. On en déduit le nombre d'électrons mis en jeu dans la $\frac{1}{2}$ équation rédox.
4. On équilibre les charges en ajoutant autant de H^+ si l'on travaille en milieu acide, ou de OH^- si l'on travaille en milieu basique que nécessaire (fournis par l'autoprotolyse du solvant).

5. On équilibre le bilan de matière en ajoutant autant de molécules d'eau que nécessaire (solvant donc abondant).
6. On forme l'équation de la réaction rédox **par combinaison linéaire des $\frac{1}{2}$ équations afin d'éliminer les électrons.**

Exercice de cours: (I.3) - n° 1 Equilibrer l'équation de la réaction d'oxydation des ions Fer(II) par le permanganate de potassium; les couples impliqués sont MnO_4^-/Mn^{2+} et Fe^{3+}/Fe^{2+}

II Cellules électrochimiques galvaniques

II.1 Réalisation expérimentale d'une réaction rédox - cellule galvanique associée

a - 1/2 cellule électrochimique - potentiel d'électrode

HYPOTHÈSE : cas des électrodes métalliques uniquement.

On associe au couple rédox Ox/red une 1/2 "cellule électrochimique" :

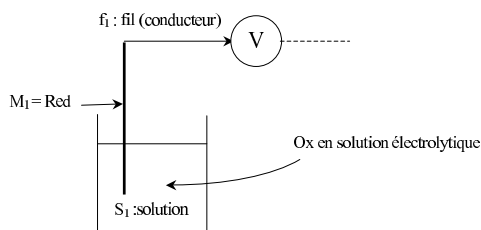


FIGURE IV.2 - $\frac{1}{2}$ cellule électrochimique : électrode|électrolyte

A RETENIR :

Il existe une différence de potentiel entre l'électrode et la solution liée aux interactions entre le métal de l'électrode et la solution :

$$U_G = V_{M_1} - V_{S_1} \quad \text{tension de Galvani}$$

Le potentiel d'électrode absolu est défini par :

$$E = V_{f_1} - V_{S_1} = \underbrace{V_{f_1} - V_{M_1}}_{=cste} + \underbrace{(V_{M_1} - V_{S_1})}_{\text{tension de Galvani}} \quad \text{potentiel d'électrode absolu}$$

NB :

- f est un fil électrique du circuit extérieur ; sa jonction avec le métal de l'électrode engendre une différence de potentiel.
- Le potentiel d'électrode est en pratique non mesurable puisque l'on n'accède pas au potentiel de solution !!! \implies il faudra définir une référence de potentiel!

ORIGINE DE LA TENSION DE GALVANI : la tension de Galvani s'explique par les échanges de charges qui se produisent à l'interface métal-solution ;

\implies l'électrode cède des électrons aux ions de la solution \implies **apparition d'une double couche de charge donc ddp entre l'électrode et la solution**

Deux modèles existent : Double couche compacte de Helmholtz (1879) et couche diffuse de Gouy-Chapman (1913) (modèle 1D) :

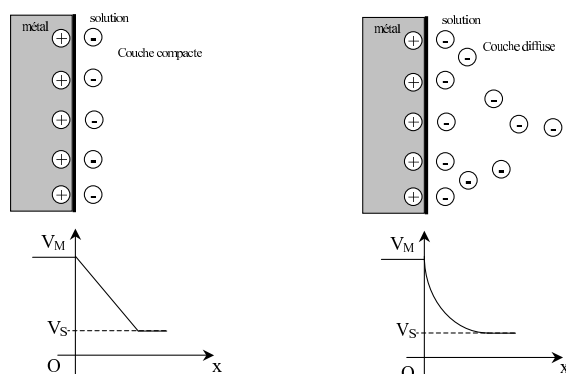


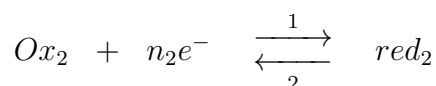
FIGURE IV.3 – Modèle de couche compacte à gauche (Helmholtz) et de couche diffuse (Gouy-Chapman) à droite

Dans le cas plus réaliste du modèle de couche diffuse 1D, le potentiel est solution de l'équation de Poisson avec $\rho(\vec{r}) = \rho(x)$ charge volumique dans la solution :

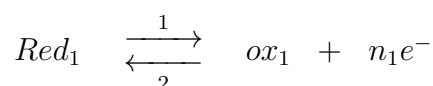
$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0} > 0$$

b - Cellule électrochimique galvanique ou pile

Supposons une réaction rédox mettant en jeu les $\frac{1}{2}$ équations suivantes :

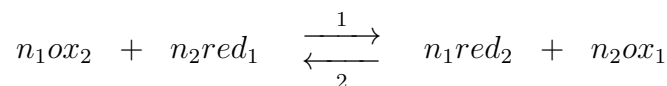


et



soit une équation rédox complète :

la réaction globale :



On peut associer à cette réaction rédox une double cellule (électrode/électrolyte) qui forme une cellule galvanique ou pile rédox :

- [Les électrodes sont constituées de Red_1 et Red_2
- [Les solutions électrolytiques comportent Ox_1 et Ox_2
- [Un pont salin assure la **jonction électrolytique** \Rightarrow permet le contact électrique des deux solutions donc $V_{S_1} \simeq V_{S_2}$

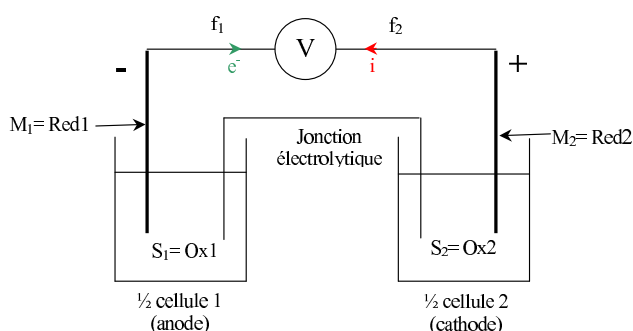
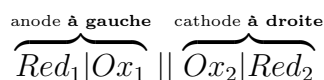


FIGURE IV.4 – Cellule galvanique

c - Écriture conventionnelle

Un telle cellule galvanique se note :



A RETENIR : (CONVENTIONS)

- **double barre** = séparation physique entre les deux 1/2 piles par jonction électrolytique
- **simple barre** = séparation entre deux phases \neq .

d - f.e.m. à vide de la cellule galvanique

DÉFINITION - (II.1) - 2:

On définit la f.e.m. e de la cellule galvanique comme la **différence de potentiel à courant nul** entre les deux fils reliés chacun à une électrode de la cellule galvanique :

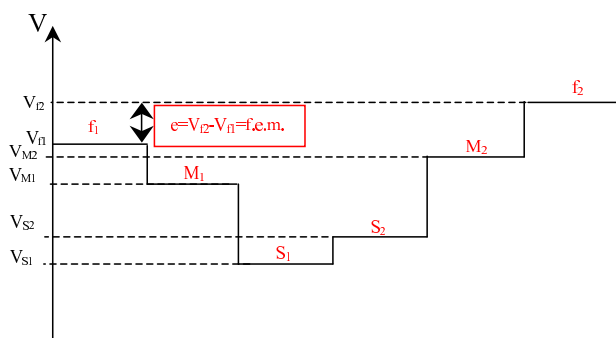


FIGURE IV.5 – Force électromotrice d'une pile

A RETENIR :

$$e = V_{f_2} - V_{f_1} = \left[\underbrace{V_{f_2} - V_{M_2} + V_{M_2} - V_{S_2}}_{=E_2} \right] + [V_{S_2} - V_{S_1}] + \left[\underbrace{V_{S_1} - V_{M_1} + V_{M_1} - V_{f_1}}_{=-E_1} \right]$$

En général, la tension de jonction entre les deux solutions est négligeable : $V_{S_2} - V_{S_1} \simeq 0$
donc :

$$e = \Delta E = E_2 - E_1 \quad \text{f.e.m. à vide de la cellule}$$

II.2 Approche thermodynamique de la f.e.m. - loi de Nernst

a - Préliminaire : travail électrique échangé par une cellule galvanique

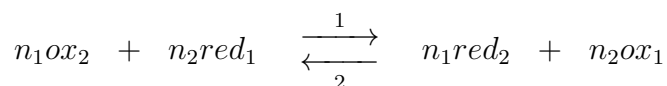
Considérons la cellule électrochimique galvanique suivante : $Red_1|Ox_1||Ox_2|Red_2$.

HYPOTHÈSES :

Faible courant qui s'écoule de l'électrode 2 à l'électrode 1, donc $E_2 > E_1$ et les électrons vont de 1 à 2

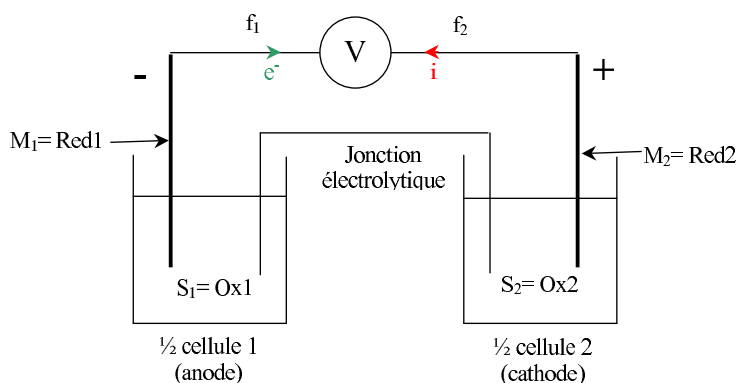
$$\Rightarrow \begin{cases} 1 \text{ est siège de l'oxydation : } \mathbf{1 \text{ est l'anode}} \\ 2 \text{ est siège de la réduction : } \mathbf{2 \text{ est la cathode}} \end{cases}$$

Réaction associée :



Appelons :

$$\begin{cases} \Delta E = E_{cath} - E_{an} \text{ la tension aux bornes de la pile} \\ dq = I \cdot dt \text{ la quantité d'électricité passant de la cathode à l'anode (sens conventionnel)} \end{cases}$$



Le travail élémentaire **reçu** par la charge $dq > 0$ transférée de la cathode à l'anode de la part de la force motrice s'écrit alors :

$$\delta^2 W_{dq} = dq \vec{E} \cdot \vec{dl} = -dq \cdot \overrightarrow{grad}(E) \cdot \vec{dl} = -dq \cdot dE$$

en intégrant entre cathode et anode, il vient :

$$\delta W_{dq} = \int_{cath}^{an} \delta^2 W_e = +dq [E_{cath} - E_{an}]$$

soit :

$$\boxed{\delta W_{dq} = +dq \Delta E} \quad \text{travail reçue par la charge}$$

donc le travail cédé par la pile à la charge est :

$$\boxed{\delta W_e = -\delta W_{dq} = -dq \Delta E}$$

La quantité totale d'électrons échangé (en mol) pour un avancement molaire de $d\xi > 0$ est donc :

$$dn_{e^-} = n_1 n_2 \times d\xi$$

ce qui correspond donc à une quantité d'électricité :

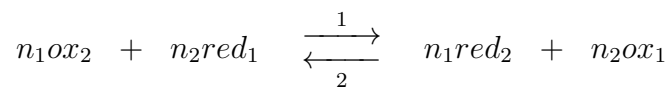
$$dq = n_1 n_2 \mathcal{F} \times d\xi \quad \text{avec } \mathcal{F} = \mathcal{N}_a e = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

et finalement un travail élémentaire :

$$\delta W_e = -n \mathcal{F} \Delta E \times d\xi \quad \text{avec } n = n_1 n_2 \text{ nombre d'électrons échangés appelé } \mathbf{nombre \ de \ Faraday} \quad (\text{IV.1})$$

b - Expression de la f.e.m. de la cellule galvanique ou pile

On rappelle la réaction associée à la cellule galvanique :



Appliquons les deux principes de thermodynamique à la cellule galvanique $\hat{\mathbf{a}} (P, T) = cste$:

PREMIER PRINCIPE : (qui traduit le bilan d'énergie de la cellule)

$$dU = \delta Q + \delta W = -PdV + \delta Q + \delta W_e = -PdV + \delta Q - n\mathcal{F}\Delta E d\xi$$

soit

$$d(H + n\mathcal{F}\Delta E\xi) = \delta Q$$

SECOND PRINCIPE : (qui traduit l'évolution de la réaction de la cellule))

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S^c$$

soit

$$\delta Q = TdS - T\delta S^c$$

Ainsi, on a :

$$d(H + n\mathcal{F}\Delta E\xi) = TdS - T\delta S^c$$

soit encore :

$$d[H - TS + n\mathcal{F}\Delta E\xi] = d[G + n\mathcal{F}\Delta E\xi] = -T\delta S^c \leq 0$$

soit :

$$\boxed{d[G + n\mathcal{F}\Delta E\xi] \leq 0}$$

Conclusion : $G + n\mathcal{F}\Delta E\xi$ est un potentiel thermodynamique pour la cellule galvanique à $(P, T) = cste$.

Nous cherchons ici à exprimer la f.e.m. de la cellule galvanique, c'est à dire la tension entre deux conducteurs reliés aux électrodes **à courant nul i.e. en situation d'équilibre chimique**, donc :

SITUATION D'ÉQUILIBRE ($\hat{\mathbf{a}} (P, T) = cste$) : $d[G + n\mathcal{F}\Delta E\xi] = \frac{\partial}{\partial \xi} (G + n\mathcal{F}\Delta E\xi) \cdot d\xi = 0$

$$\left(\frac{\partial (G + n\mathcal{F}\Delta E\xi)}{\partial \xi} \right)_{P,T} = 0$$

soit :

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}\Delta E$$

$$\Delta E = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}} = -\underbrace{\frac{\Delta_r G^0}{n\mathcal{F}}}_{=\Delta E^0} - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln Q$$

$$\Delta E = -\frac{\Delta_r G^0}{n\mathcal{F}} - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{ox_1}^{n_2} \times a_{red_2}^{n_1}}{a_{ox_2}^{n_1} \times a_{red_1}^{n_2}}$$

f.e.m. de la pile i.e. à l'équilibre (pas de réaction)

c - Loi de Nernst

Reprenons l'expression de la fem de la cellule :

$$\Delta E = -\frac{\Delta_r G^0}{n\mathcal{F}} - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{ox_1}^{n_2} \times a_{red_2}^{n_1}}{a_{ox_2}^{n_1} \times a_{red_1}^{n_2}}$$

soit :

$$\Delta E = -\frac{\Delta_r G^0}{n\mathcal{F}} + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{ox_2}^{n_1} \times a_{red_1}^{n_2}}{a_{ox_1}^{n_2} \times a_{red_2}^{n_1}}$$

avec :

$$-\frac{\Delta_r G^0}{n\mathcal{F}} = -\frac{1}{n\mathcal{F}} \sum_i \nu_i \mu_i^0 = -\frac{1}{n\mathcal{F}} [(n_2 \mu_{ox_1}^0 + n_1 \mu_{red_2}^0) - (n_1 \mu_{ox_2}^0 + n_2 \mu_{red_1}^0)]$$

ce qui permet de définir **les potentiels électrochimiques standard** des deux demi-cellules avec :

$$-\frac{\Delta_r G^0}{n\mathcal{F}} = + \underbrace{\frac{1}{n_2 \mathcal{F}} (\mu_{ox_2}^0 - \mu_{red_2}^0)}_{=E_2^0} - \underbrace{\frac{1}{n_1 \mathcal{F}} (\mu_{ox_1}^0 - \mu_{red_1}^0)}_{=E_1^0} = \Delta E^0$$

donc :

$$\Delta E = E_2^0 - E_1^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{ox_2}^{n_1} \times a_{red_1}^{n_2}}{a_{ox_1}^{n_2} \times a_{red_2}^{n_1}}$$

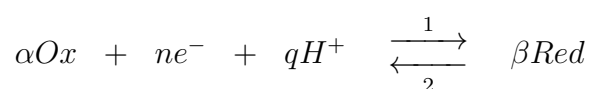
En outre :

$$\ln x = \frac{\log x}{\log e} \Leftrightarrow \ln x \simeq 2,3 \log x \quad \text{et à } 298 \text{ K : } \frac{2,3RT}{\mathcal{F}} \simeq 0,059 \text{ V} \simeq 0,06 \text{ V}$$

donc on écrit finalement :

$$\Delta E = \underbrace{E_2^0 + \frac{0,06}{n_2} \times \log \left(\frac{a_{ox_2}}{a_{red_2}} \right)}_{=E_2} - \left[\underbrace{E_1^0 + \frac{0,06}{n_1} \times \log \left(\frac{a_{ox_1}}{a_{red_1}} \right)}_{=E_1} \right]$$

GÉNÉRALISATION : on définit à 298K l'expression du **potentiel de Nernst d'un couple Ox/Red en présence éventuelle d'ions H^+** :



$$E(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{ox}^\alpha \times \left(\frac{[H^+]}{C^0} \right)^q}{a_{red}^\beta} \right)$$

DÉFINITION - (II.2) - 3:

Le potentiel standard $E^0(Ox/Red)$, du couple Ox/Red, est défini en posant les conditions standard i.e. :

$$\begin{cases} a_{Ox} = 1 \\ a_{Red} = 1 \\ pH = 0 \end{cases} \implies E(Ox//Red) = E^0(Ox/Red)$$

NB : la valeur $E^0(Ox/Red)$ est définie et mesurable par rapport à l'électrode standard à hydrogène "ESH" de potentiel posé comme nul arbitrairement (cf plus bas)

REMARQUE - (II.2) - 1:

La f.e.m. standard de la cellule galvanique est :

$$\Delta E^\circ = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{n\mathcal{F}} + T \frac{\Delta_r S^0(T)}{n\mathcal{F}}$$

Si l'on se place en approximation d'Ellingham alors

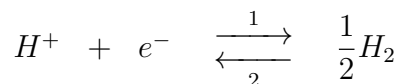
$$\Delta E^\circ = -\underbrace{\frac{\Delta_r H^0}{n\mathcal{F}}}_{=A} + T \underbrace{\frac{\Delta_r S^0}{n\mathcal{F}}}_{=B} = AT + B$$

ainsi, ΔE° est une **fonction affine de la température**.

d - Electrodes de référence : fictive ESH et pratique ECS

QUESTION : un potentiel est toujours défini à une constante près \implies comment définir et mesurer les E^0 des couples *Ox/Red* ?

RÉPONSE : A partir du potentiel de l'électrode standard à hydrogène "ESH" de couple H^+/H_2



Principe : fil de platine parfait plongeant dans une solution d'ions H^+ en concentration standard $[H^+]^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} = C^0$ et surmonté du gaz "parfait" H_2 à pression standard avec $P_{H_2} = P^0$, et on pose : $E_{H^+/H_2}^0 = 0 \text{ V}$

$$E_{ESH} = E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \underbrace{\frac{0,06}{1} \log \frac{[H^+]/C^0}{\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)^{1/2}}}_{=0}$$

donc :

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 = 0 \text{ V posé arbitrairement}$$

IMPORTANT!!! : cette électrode est fictive puisque l'expression de l'activité de $a_{H^+} = \frac{[H^+]}{C^0}$ n'est valable que pour une solution infiniment diluée.

QUESTION : Existe-t-il une électrode pratique, donc présente au laboratoire, et permettant la mesure des potentiels rédox des couples ?

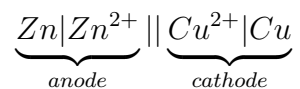
RÉPONSE : l'électrode au calomel saturé (ECS) \implies **cf TP**

e - Les couples de l'eau

Exercice de cours: (II.2) - n° 2 Déterminer L'expression du potentiel de Nernst pour chacun des couples de l'eau : O_2/H_2O et $H^+(H_2O)/H_2$.

II.3 Exemple simple : f.e.m. de la pile Daniell

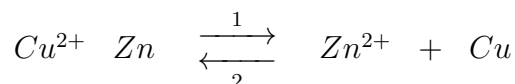
On appelle pile Daniell le système suivant :



Les demi-équations d'une telle cellule sont :



L'équation bilan s'écrit :



Ainsi, la force électromotrice est : $\Delta E = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{1} - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 - \frac{0,06}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{1}$
soit :

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

Application numérique :

$E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$ et $E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$ et $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}]$
donc :

$$\Delta E = \Delta E^0 = 1,1 \text{ V}$$

II.4 Application : les $\Delta_r G_{1/2}^0$ et calcul d'un potentiel standard

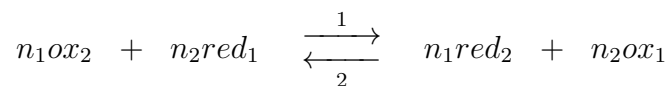
En live!!!!

III Caractérisation thermodynamique des réactions rédox

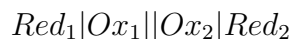
III.1 Critère d'évolution spontanée des réactions rédox

a - Sens d'évolution - Règle du γ

On s'intéresse toujours à la réaction générique :



matérialisée par une cellule galvanique c'est à dire la pile correspondante :



On rappelle que :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}} \quad \text{avec } n = n_1 n_2$$

A retenir : INTERPRÉTATION :

- $E_2 > E_1 \implies \Delta_r G < 0$ réaction spontanée en sens 1 ; $\text{Red}_1 \equiv$ anode et $\text{Red}_2 \equiv$ cathode
 - $E_2 < E_1 \implies \Delta_r G > 0$ réaction spontanée en sens 2 ; $\text{Red}_1 \equiv$ cathode et $\text{Red}_2 \equiv$ anode
- On peut résumer ces deux situations d'évolution dans une règle mnémotechnique appelée **règle du γ** :

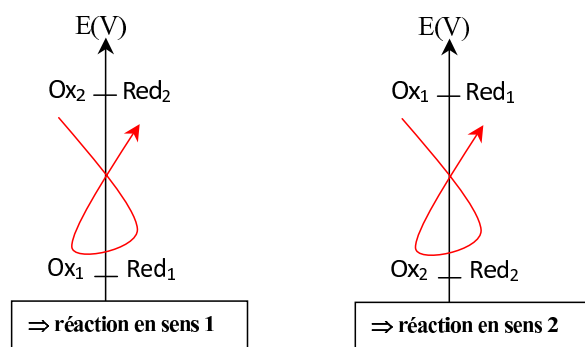


FIGURE IV.6 – Prédiction des réactions rédox par la règle du γ

- $E_2 = E_1 \implies \Delta_r G = 0$ situation d'équilibre.

QUESTION : comment atteindre l'équilibre ?

RÉPONSE : en faisant débiter la pile !

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta E^0 + \frac{RT}{n_1 n_2 \mathcal{F}} \times \ln \left(\underbrace{\frac{a_{\text{ox}_2}^{n_1} \cdot a_{\text{red}_1}^{n_2}}{a_{\text{red}_2}^{n_1} \cdot a_{\text{ox}_1}^{n_2}}}_{\text{si la pile débite}} \right) \implies \Delta E = 0 \implies \boxed{E_2|_{eq} = E_1|_{eq}}$$

cellule galvanique/pile usée

b - Constante d'équilibre K^0 - Caractère total des réactions rédox

HYPOTHÈSE : situation d'équilibre $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln K^0 = 0$

soit :

$$0 = \Delta E^0 + \frac{RT}{n_1 n_2 \mathcal{F}} \times \ln \left(\frac{1}{K^0} \right)$$

et donc :

$$K^0(T) = e^{\frac{n\mathcal{F}\Delta E^0}{RT}}$$

Autre formulation plus "pratique" pour évaluer K^0 en puissance de 10 :

$$0 = \Delta E^0 + 2,3 \frac{RT}{n\mathcal{F}} \times \log \left(\frac{1}{K^0} \right)$$

soit :

$$\log K^0(T) = n \frac{\mathcal{F}}{2,3RT} \Delta E^0 \stackrel{T=298\text{ K}}{=} n \frac{\Delta E^0}{0,06}$$

Application numérique : reprenons le cas de la pile Daniell :

$$\log K^0(298\text{ K}) = 2 \frac{1,1}{0,06} \simeq 37$$

Nous avons posé en chapitre III la constante limite d'une réaction totale à $K_{lim}^0 = 10^4$ donc un écart de potentiel standard de :

$$\Delta E_{lim}^0 = \frac{0,06}{n} \times 4 \stackrel{n=1}{=} 0,24\text{ V}$$

CONCLUSION : les réactions rédox sont fréquemment totales!

III.2 Quelques exemples particuliers

a - Dismutation

En live!!!

b - Médimutation

En live!!!