

Chapitre V : Réactions d'Oxydo-Réduction.

1 Définitions.

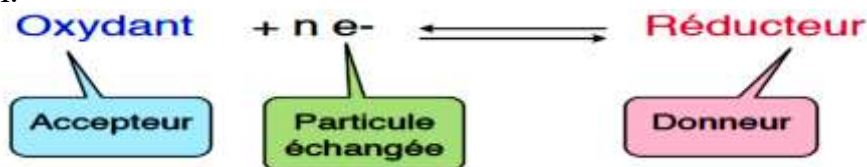
1.1 Oxydants et réducteurs

Au cours d'une **réaction d'oxydoréduction**, on assiste à :

- Un transfert d'électrons. - Une modification du degré d'oxydation d'un des éléments. Le couple mis en jeu est le couple : donneur / accepteur d'électrons.
- **Oxydant** : accepteur d'électrons « diminution du nombre d'oxydation ».
- **Réducteur** : donneur d'électrons « augmentation du degré d'oxydation ».

Ainsi :

- Une **oxydation** se manifeste par une perte d'électrons ou augmentation du degré d'oxydation.



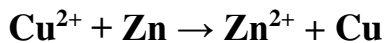
Exemple : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$

- Une **réduction** se manifeste par un gain d'électrons ou diminution du nombre d'oxydation.

Exemple : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$

Une telle réaction fait intervenir « engage » toujours deux couples redox (ox/red)

Exemple : Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn l'équation bilan est :



1.2 Quelques oxydants et réducteurs du laboratoire de chimie

Ces oxydants et réducteurs sont utilisés fréquemment au laboratoire, que ce soit en chimie inorganique ou bien organique.

Formule chimique	nom	Produit le contenant	Espèce conjuguée (le plus souvent)
oxydant			
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$		Dichromate de potassium	Cr^{3+}
MnO_4^-		Permanganate de potassium	Mn^{2+}
H_2O_2		= peroxyde d'hydrogène	$\text{O}_{2(g)}$
ClO^-		Eau de Javel	Cl^-
réducteur			
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		Thiosulfate de sodium	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
SO_3^{2-}		Sulfite de sodium	SO_4^{2-}

2 Nombre d'oxydation.**2.1 Définition**

Le nombre d'oxydation (no) d'un élément dans un édifice chimique est égal à la charge (fictive) qu'aurait cet élément si toutes les liaisons de l'édifice ont été rompues de façon ionique. On le note en chiffres romains.

On définit aussi le nombre d'oxydation d'un élément dans un édifice polyatomique comme étant égal au nombre de charge (purement formel) qu'il porte si on attribue les doublets électroniques des liaisons aboutissant à cet élément à l'élément le plus électronégatif.

On dit aussi degré d'oxydation. Par conséquent :

★ **Le n.o d'un élément simple est nul** : n.o (Na)=0 ; n.o (Fe)=0.

★ **Le n.o d'un ion est égal à sa charge**. n.o (Fe^{2+}) = +II ; n.o (Cl^-) = -I ;

★ **Le n.o d'une molécule est nul**.

n.o (CH_4) = 0 ; n.o (CH_3COOH) = 0 ; n.o (NaCl) = 0 ; n.o (H_2SO_4) = 0

★ **Le n.o de l'oxygène** dans les composés oxygénés est égale à (-II) sauf dans les peroxydes ou son n.o = -I [H_2O_2 ; K_2O_2 ; Na_2O_2 ...] , et dans F_2O ou le n.o = +II.

★ **Le n.o de l'Hydrogène** dans les composés hydrogénés est égal à +I sauf dans les hydrures [LiH ; NaH ; KH ;] ou son n.o est -I

NB : Dans un couple redox le n.o de l'oxydant est supérieur à celui du réducteur.

2.2 Applications : détermination n.o

- Peroxyde d'hydrogène : H_2O_2

n.o(H) = I $2n.o(\text{H}) + 2n.o(\text{O}) = 0 \rightarrow n.o(\text{O}) = -I$

- Ion thiosulfate: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $2n.o(\text{S}) + 3n.o(\text{O}) = -II$ n.o(S) = II

- Ion permanganate, MnO_4^- $n.o(\text{Mn}) + 4n.o(\text{O}) = -I$ n.o(Mn) = VII

- Ion dichromate, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ $2n.o(\text{Cr}) + 7n.o(\text{O}) = -II$ n.o(Cr) = +VI.

- Ion hypochlorite, ClO^- $n.o(\text{Cl}) + n.o(\text{O}) = -I$ n.o(Cl) = +I

2.3. Variation du nombre d'oxydation d'un élément chimique de la classification

Envisageons l'élément azote N

Configuration électronique fondamentale de l'atome d'azote N : $1s^2 2s^2 2p^3$

- L'atome N *perd ses 5 électrons de valence* : il est au degré d'oxydation +V
- Ou l'atome d'azote complète sa couche de valence : il *capte 3 électrons de valence* et se trouve au degré d'oxydation -III.

-III à V : nous retrouvons une amplitude de 8 électrons, celle des 8 électrons peuplant ou non, totalement ou non, les sous-couches $ns np$, « de $ns^2 np^6$ à $ns^0 np^0$ formellement ».

Ceci est valable pour les autres éléments de la classification :

Elément chimique						
	B	C	N	O	F	Ne
Configuration électronique externe	$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^6$
Nombre d'oxydation maximal	+ III	+ IV	+ V	+ VI	*	0
Exemple	BF_3	CO_2	HNO_3	*	*	*
Nombre d'oxydation minimal	-V	- IV	- III	- II	- I	0
Exemple		CH_4	NH_3	H_2O ; ClO^-	F^-	*

3 Equilibrer une réaction rédox.

Pour cela :

- ◁ Bilan redox : calcul du n.o et déduire le nombre des électrons échangés.
- ◁ Bilan de charge (N.E) : utiliser H^+ en milieu acide et OH^- en milieu basique.
- ◁ Bilan de matière : conservation de H et O par addition de H_2O Deux méthodes peuvent s'appliquer pour équilibrer une réaction d'oxydoréduction :
 - La méthode des demi-équations équation rédox. (Le bilan étant la combinaison des demi-équations qui élimine les électrons)
 - La méthode des n.o.

3.1 exemples de demi-équations rédox

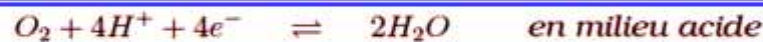
◇ Les couples de l'eau

L'eau solvant en solution aqueuse possède des propriétés acido-basique ainsi des propriétés oxydo-réductrices : Il présente deux couples redox :

- H^+/H_2 en milieu acide ou H_2O/H_2 en milieu basique en effet :



- O_2/H_2O en milieu acide ou O_2/OH^- en milieu basique en effet :

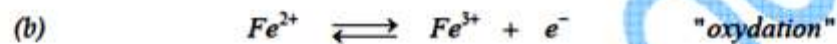


3.2 Exemple d'équilibrage d'équation de réaction oxydoréduction

◇ A partir des demi-équations redox

Exemple : réaction entre l'ion bichromate $Cr_2O_7^{2-}$ & l'ion ferreux Fe^{2+}

Soient la mise en évidence de couples : $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ & Fe^{3+}/Fe^{2+}



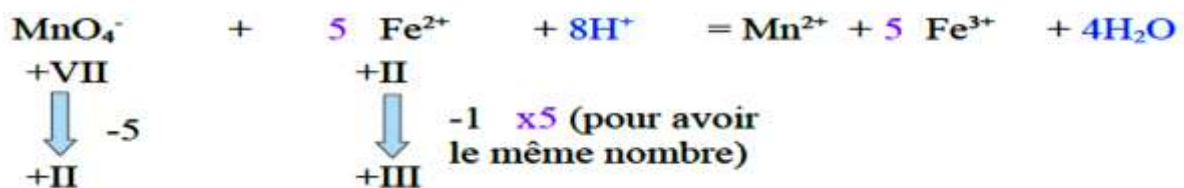
L'équilibre bilan est la combinaison des deux demi-équations électroniques qui élimine les électrons « transfert d'électrons », soit $(a) + 6 \times (b)$:



◇ A partir des nombres d'oxydation.

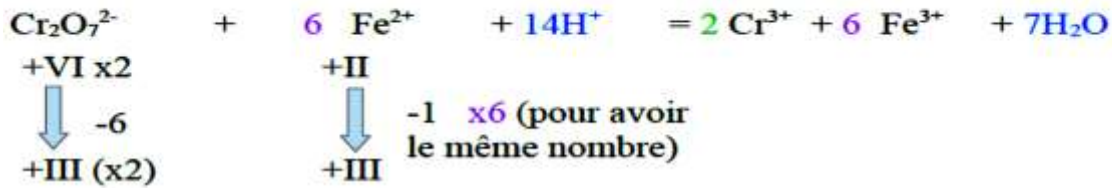
Equilibrer la réaction redox entre les couples :

Fe^{3+}/Fe^{2+} et MnO_4^-/Mn^{2+}



◇ A partir des nombres d'oxydation. Equilibrer la réaction redox entre les couples :

L'ion fer II et l'ion dichromate : Couples : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

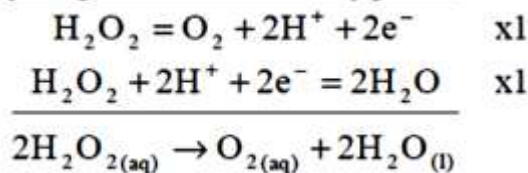


3.3 Réaction Dismutation et médiamutation.

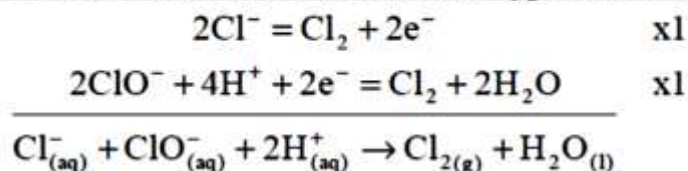
Définitions Il arrive qu'une entité se comporte à la fois comme réducteur et oxydant :

- Si cette entité fait partie des réactifs, on parle de dismutation.
- Si elle fait partie des produits, on parle de médiamutation.

Dismutation du peroxyde d'hydrogène dans l'eau oxygénée



Médiamutation entre l'ion chlore d'un détartrant et l'ion hypochlorite de l'eau de Javel



4 Pile électrochimique

4.1 Définitions

≡ Une pile électrochimique est une source de puissance capable de fournir l'énergie au circuit extérieur. ≡ Une pile est constituée de deux cellules distinctes ou demi-piles dont la Communication est assurée par un pont ionique (dit aussi pont salin constitué d'un sel : KNO_3 ; NH_4OH , etc.).

≡ Une demi-pile est constituée d'un oxydant et son réducteur (même élément chimique).

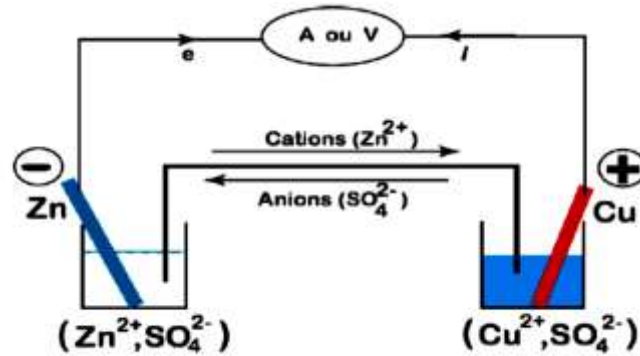
≡ On appelle électrode un conducteur assurant la jonction entre la cellule (demi-pile) et le circuit extérieur (lame de cuivre, zinc, fer, platine, graphite,).

6/13

◁ Une électrode siège d'une **oxydation** est dite **anode**. ◁ Une électrode siège d'une **réduction** est dite **cathode**.

4.2 Pile Daniell

La pile Daniell est constituée des couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn



La pile Daniell est constituée de l'association des deux demi-piles suivantes :

1^{ère} demi-pile : lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc (II) ($\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$)

2^{ème} demi-pile : lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre II ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$)

1) Qu'observe-t-on expérimentalement ?

La solution de sulfate de cuivre devient de plus en plus claire, cela signifie que les ions cuivre réagissent. Le zinc est attaqué, il réagit

Le fem de la pile est positive

2) En déduire les réactions qui ont lieu aux électrodes.



Equation de fonctionnement de la pile : $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

3) En déduire le sens de circulation des électrons.

Les électrons circulent de la plaque de Zn vers la plaque de Cu (par les câbles électriques, car les électrons ne savent pas nager !). L'intensité du courant est contraire au sens de circulation des électrons, donc la plaque de cuivre est la borne (+) plus de la pile, la plaque de Zn la borne (-) moins.

Une électrode siège d'une **oxydation** est appelée **anode**, une électrode siège d'une **réduction** est appelée **cathode**.

4) Identifier l'anode et la cathode.

Anode $\rightarrow \text{Zn} \rightarrow$ pole -

Cathode $\rightarrow \text{Cu} \rightarrow$ pole +

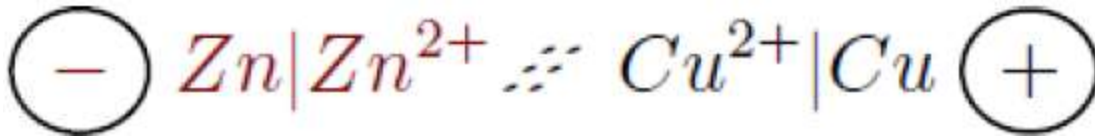
5) En déduire à quelle électrode correspond le pole - et le pôle + de la pile.

7/13

• **Représentation schématique d'une pile:**

Par convention, on note la constitution d'une pile sous la forme suivante :
(Anode) - Métal de l'anode | Solution de l'anode || Solution de la cathode | Métal cathode + (Cathode)

6) Donner la représentation symbolique de la pile Daniell.



En général on symbolise une pile électrochimique par :



▷ Le voltmètre mesure la force électromotrice de la pile

$$\Delta E = V_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - V_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}$$

- ▷ L'ampèremètre mesure le courant de court-circuit .
- ▷ L'électrode de cuivre joue le rôle du pôle positif de la pile.
- ▷ Dans le compartiment du cuivre on aura un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre (sa masse augmente)
- ▷ Dans le compartiment du zinc , on a dégradation de la lame du zinc (sa masse diminue)

4.3 Potentiel d'électrode

Force électromotrice d'une pile :

La force électromotrice e (en abrégé f.é.m.) d'une pile est par convention la différence entre le potentiel électrique de sa borne de droite (cathode) et le potentiel électrique de sa borne de gauche (anode) en circuit ouvert ($i=0$) c'est à dire quand la pile ne débite pas. $e = E_c - E_a$

Elle s'exprime en volt (V) et se mesure avec un voltmètre.

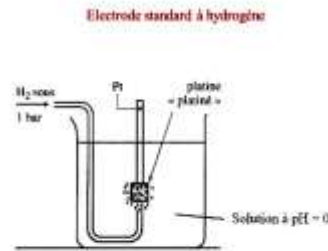
Puisque e représente la différence de potentiel entre les deux électrodes, alors on définit le potentiel de l'électrode qu'on le note E ou π qui représente le potentiel de l'électrode par rapport à la solution.

Il n'est pas possible de mesurer un potentiel, on ne peut mesurer qu'une différence de potentiel. C'est pourquoi pour déterminer le potentiel d'une électrode, il a été nécessaire d'introduire une électrode de référence, qui est l'électrode standard à hydrogène.

4.4. Potentiel de référence : électrode standard à hydrogène

Une électrode standard à hydrogène fait intervenir le couple H^+/H_2 . L'électrode est constituée de platine, au contact d'une solution contenant des ions H^+ ($a_{H^+}=1$) et dans laquelle barbote du dihydrogène à la pression partielle $p_{H_2}=1\text{ bar}$. Par convention son potentiel est pris égal à 0,00V quelle que soit la température.

(A noter que l'électrode standard à hydrogène n'existe pas en pratique dans un laboratoire, on utilise alors d'autres électrodes de référence)



Le potentiel d'électrode relatif à une électrode donnée correspond alors à la force électromotrice de la pile dont la cathode est constituée de l'électrode considérée et l'anode est une électrode standard à hydrogène.

5 Équation de Nernst

L'équation des potentiel de NERNST fournit une expression du potentiel d'oxydoréduction. Elle est ici admise mais elle peut être démontrée en utilisant les outils de la thermodynamique (hors programme).

Envisageons une électrode au contact du couple Ox_1/Red_1 dont la demi-équation d'oxydoréduction s'écrit : $\alpha Ox_1 + n e^- = \beta Red_1$

$$E_{Ox_1/Red_1} = E^{\circ}_{Ox_1/Red_1} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox_1}^{\alpha}}{a_{Red_1}^{\beta}} \right)$$

- R désigne la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- T est la température en kelvin (K)
- F est la constante de Faraday (charge par mole d'électron): $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$
- les grandeurs a_{Ox_1} et a_{Red_1} désignent les activités des formes oxydée et réduite du couple

• E° est le potentiel standard (en V) relatif au couple considéré à une température donnée, il s'agit d'une constante (fournie par des tables thermodynamiques) caractéristiques du couple oxydant réducteur considéré.

• n est le nombre d'électrons échangés.

Comme la plupart des expériences ont lieu à 25°C (298K)

Et en utilisant les logarithmes décimaux (\log) à la place des logarithmes népériens (\ln)

$$\frac{2,3 R T}{F} = 0,059 = 0,06$$

Ce qui donne alors pour la formule de NERNST :

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

Exemples

Couple : $(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$: $\text{Fe}^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$; $E^{\circ} = 0,77V$.

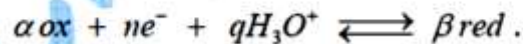
$$\text{à } T = 298K, \quad E_{(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})} = 0,77 + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

Couple : $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^{-}$: $\text{Cl}_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^{-}$; $E^{\circ} = 1,358V$.

$$\text{à } T = 298K, \quad E_{(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^{-})} = 1,358 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^{-}]^2} \right)$$

Cas où le potentiel dépend du pH :

Lorsque, en milieu acide les ions H_3O^{+} participe à une réaction d'oxydoréduction :



$$E_{(\text{ox} / \text{red})} = \underbrace{E_{(\text{Ox} / \text{red})}^{\circ} - \frac{q}{n} 0,06 \text{pH}}_{\text{potentiel apparent}} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{\text{ox}}^{\alpha}}{a_{\text{red}}^{\beta}} \right).$$

Conclusion : le pouvoir oxydant du couple (ox/red) dépend du pH.

Exemple :

Couple $(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+})$ en milieu acide : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{+} + 6e^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$; E° .

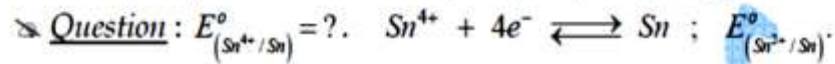
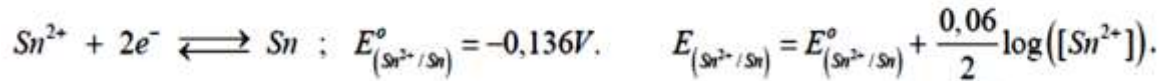
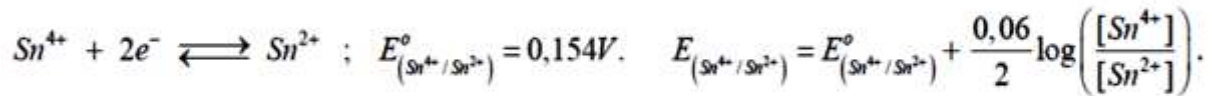
$$E_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+})} = 1,362 - 0,14 \text{pH} + 0,01 \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right).$$

Relation entre potentiels standards de plusieurs couples ayant un élément commun.

10/13

Exemples :

On considère un système où intervient plusieurs couples ayant un élément commun

Exemple.1. L'étain (Sn) existe aux nombres d'oxydation suivants : 0, +II, +IV.**N.B.** Dans un système redox en équilibre, tout les couples présents ont même potentiel, soit

$$E_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})} = E_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})} = E_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn})} \text{ avec : } E_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn})} = E_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn})}^{\circ} + \frac{0,06}{4} \log ([\text{Sn}^{4+}]).$$

$$\text{D'où : } 2E_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})} + 2E_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})} = 4E_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn})} = 2E_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})}^{\circ} + 2E_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})}^{\circ} + 0,06 \log ([\text{Sn}^{4+}]).$$

$$\Rightarrow E_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn})}^{\circ} = \frac{2E_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})}^{\circ} + 2E_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})}^{\circ}}{4} = 0,009V.$$

Exemple.2. Système fer, n.o : 0, +II, +IV.

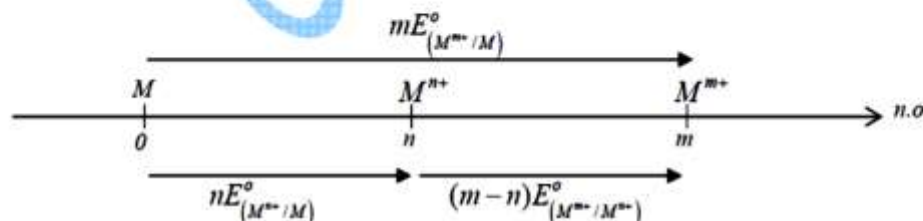
$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^{\circ} = 0,77V ; E_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}^{\circ} = -0,44V, \Rightarrow E_{(\text{Fe}^{4+}/\text{Fe})}^{\circ} = \frac{E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^{\circ} + 2E_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}^{\circ}}{3} = -0,037V.$$

Généralisation**Règle « diagramme de Latimer »**

On considère le système d'élément M, n.o = 0, (+n), (+m).

Connaissant les potentiels standards : $E_{(M^{m+}/M^{n+})}^{\circ}$ & $E_{(M^{n+}/M)}^{\circ}$; ($m > n$) : $E_{(M^{m+}/M)}^{\circ} = ?$.

$$\text{Soit : } mE_{(M^{m+}/M)}^{\circ} = (m-n)E_{(M^{m+}/M^{n+})}^{\circ} + nE_{(M^{n+}/M)}^{\circ}.$$

**6 Diagrammes de prédominance ou d'existence.**

Les diagrammes de prédominance indiquent en fonction du potentiel quelle forme redox prédomine ou existe.

11/13

6.1 Couple Ox/Red où Ox et Red sont des espèces dissoutes : diagramme de prédominance

Considérons le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^\circ = 0,77\text{V}$)

La demi-équation redox : $\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$

Le potentiel s'écrit :

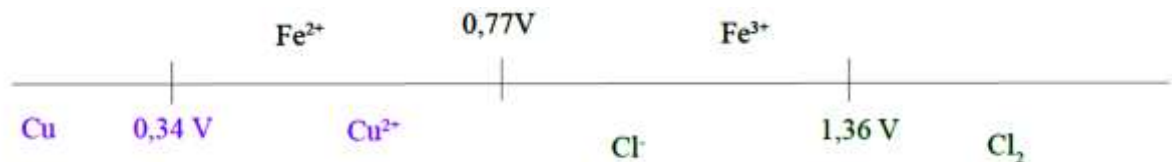
$$E = E^\circ + 0,059 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

La relation est tout à fait analogue à la formule :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

- Si $E = E^\circ \rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$
- Si $E > E^\circ \rightarrow [\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$
- Si $E < E^\circ \rightarrow [\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}]$

Traçons le diagramme de prédominance associé à ce couple



Ajoutons sur le même diagramme le diagramme du cuivre Cu^{2+}/Cu ($E^\circ = 0,34\text{V}$) et le couple Cl_2/Cl^- ($E^\circ = 1,36$).

Avec quelle forme du cuivre, les ions Fe^{3+} ne peuvent-ils pas coexister ?

Même question avec le chlore.

Les ions Fe^{3+} ne sont pas stables/ réagissent avec le cuivre solide car ils n'ont pas de domaine commun. Cependant il est stable en présence d'ions chlorures ou de dichlore car il possède un domaine commun avec ces deux espèces chimiques.

6. 2 Couple Ox/Red où Ox ou Red est un corps pur condensé : diagramme d'existence

Lorsqu'une des deux espèces intervenant dans le couple n'est pas dissoute, on ne peut plus définir sa concentration dans la solution. Le cas se produit en particulier lorsque cette espèce est solide. Sa présence est alors conditionnelle : elle est présente ou absente. On définit donc un **domaine d'existence** de l'espèce condensée.

Considérons le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}$. ($E^\circ = -0,44\text{V}$)

1) Ecrire la formule de Nernst pour ce couple.

La demi-équation redox : $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe (s)}$

Le potentiel s'écrit :

$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} + \frac{0,059}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]$$

12/13

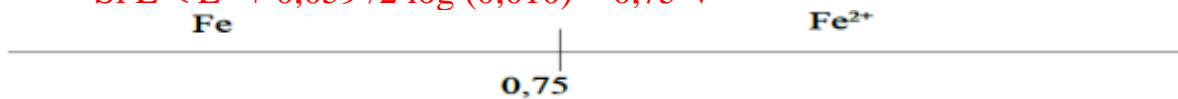
Dans ce cas, la frontière entre les deux domaines dépend de la concentration limite en ions Fer (II) (par exemple la concentration initiale en Fe^{2+}). Prenons par exemple : $[\text{Fe}^{2+}] = 0,010 \text{ mol/L}$.

Dans ce cas le potentiel limite (frontière) s'exprime : $E_l = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + \frac{0,059}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]_l$

Traçons le diagramme d'existence de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}$

Domaine d'existence du Fe solide (réducteur) : si $E < E_l$ donc :

- Si $E < E^\circ + 0,059/2 \log (0,010) = 0,75 \text{ V}$



7 Évolution et équilibre des réactions d'oxydoréduction

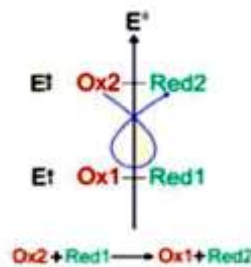
7.1 1- Prévoir l'évolution d'une réaction redox en solution :

● Prévoir l'évolution en utilisant les diagrammes

Comme on a pu le voir précédemment, une première méthode pour déterminer le sens d'une réaction d'oxydoréduction consiste à superposer les diagrammes de prédominance/d'existence. Si deux espèces ont un domaine disjoint, alors elles réagiront ensemble de manière quantitative (RPQ). Si les deux espèces ont un domaine de stabilité en commun, alors elles sont en équilibre.

● Prévoir l'évolution en utilisant une échelle de potentiel

Nous pouvons comme dans le chapitre précédent, construire un échelle de potentiel, et nous retrouverons les réactions qui sont favorisées en utilisant la règle du gamma γ)

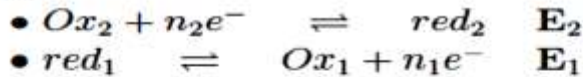


7.2 Détermination de la constante d'équilibre à partir des valeurs de potentiels standard

Si l'on considère la réaction entre deux couples $\text{Ox1}/\text{Red1}$ et $\text{Ox2}/\text{Red2}$.

13/13

On a :



L'équation de la réaction :

Le quotient de la réaction Q_r est donné par :

$$Q_r = \frac{a^{n_2}(Ox_1) a^{n_1}(red_2)}{a^{n_1}(Ox_2) a^{n_2}(red_1)}$$

Appliquons la loi de NERST pour chaque demi équation :

$$\star \quad E_2 = E_2^o + \frac{RT}{n_2 \mathcal{F}} \ln \frac{a(Ox_2)}{a(red_2)} ; \quad \star \quad E_1 = E_1^o + \frac{RT}{n_1 \mathcal{F}} \ln \frac{a(Ox_1)}{a(red_1)}$$

On tire que :

$$E = E_2^o - E_1^o - \frac{RT}{n_1 n_2 \mathcal{F}} \ln Q_r$$

L'équilibre est atteint lorsque les potentiels sont égaux donc lorsque $E_1 = E_2$. En traduisant l'aide de la relation de Nernst, on peut déterminer l'expression de la constante d'équilibre nous avons $Q_r = K^o$

$$E^o = \frac{RT}{n_1 n_2 \mathcal{F}} \ln K \Rightarrow \ln K = \frac{n_1 n_2 \mathcal{F} E^o}{RT}$$

Avec $E^o = E_2^o - E_1^o$ et à $T = 298 \text{ K}$ nous avons

$$\log K = \frac{n_1 n_2 E^o}{0,06} \Rightarrow K = 10^{\frac{n_1 n_2 E^o}{0,06}}$$

NB : $n_1 n_2$ représente le nombre d'électron échangéPour $n_1 = n_2 = 1$ on a :

★ Si $E^o = E_2^o - E_1^o > 0.25 \Rightarrow K > 1,5 \cdot 10^4$: la réaction est quantitative dans le sens direct.

★ Si $E^o = E_2^o - E_1^o < -0.25 \Rightarrow K < 10^{-4}$: la réaction est quantitative dans le sens indirect.

★ Si $-0,25 < E^o = E_2^o - E_1^o < 0.25 \Rightarrow$ équilibre.