

## 5- Applications des potentiels d'oxydo-réduction aux réactions en solution

### 5-1- Constante d'équilibre thermodynamique

Dans ce paragraphe on s'intéresse au cas où les espèces susceptibles de réagir dans des réactions d'oxydo-réduction sont au contact dans un réacteur ; elles ne sont plus séparées dans des compartiments comme dans les piles électrochimiques.

On cherche à prévoir le sens d'une réaction d'oxydo-réduction et à déterminer l'état final du système.



Au fur et à mesure de la réaction, les activités des constituants varient donc le quotient de

réaction  $Q_r$  aussi : 
$$Q_r = \frac{a(\text{Ox}_2)^{n_1}}{a(\text{Red}_2)^{n_1}} \frac{a(\text{Red}_1)^{n_2}}{a(\text{Ox}_1)^{n_2}}$$

Lorsque la réaction a lieu dans le sens direct, ce quotient réactionnel augmente.

Imaginons une pile électrochimique fictive formé à partir des deux couples redox précédent :

$$e = E_1 - E_2 = E^\circ_1 - E^\circ_2 - \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln Q_r$$

Lorsque la pile fonctionne  $Q_r$  augmente donc  $e$  diminue jusqu'à disparition d'un constituant ou bien jusqu'à ce que la fem soit nulle  $e = 0$ .

Si  $e = 0$  il y a égalité des potentiels d'oxydoréduction des deux couples :  $E_1 = E_2$

C'est cette dernière situation qu'on appelle l'équilibre électrochimique.

$Q_r$  a augmenté jusqu'à atteindre une valeur particulière appelée constante d'équilibre

thermodynamique et notée  $K_{eq}$  telle que  $e = 0 = E^\circ_1 - E^\circ_2 - \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln K_{eq}$

$\text{Soit } K_{eq} = \exp\left[\frac{n_1 n_2 F}{RT} (E^\circ_1 - E^\circ_2)\right] = \exp\left[\frac{n_1 n_2 F}{RT} e^\circ\right]$
---

Remarque : en réalité dans cette écriture théorique, ce n'est pas  $n_1 n_2$  mais ppcm de  $n_1$  et  $n_2$  qui intervient, c'est-à-dire le nombre réel d'électrons échangés pour une écriture de réaction donnée.

Remarque : on retrouve la méthode vue au chap 1 au début de l'année :

pour prévoir le sens d'évolution d'un système en solution on compare  $Q_r$  à  $K_{eq}$  :

Si initialement  $Q_r < K_{eq}$  évolution dans le sens direct

Sinon  $Q_r > K_{eq}$  évolution dans le sens inverse

## 5-2- Sens de réaction spontanée - Classement des couples redox

**Rappel :** sans calculer l'avancement d'une réaction on peut grossièrement considérer que :

- $K_{eq} \approx 1$  il s'agit d'un équilibre où les espèces seront présentes en quantité comparables.
- Si  $K_{eq} \ll 1$ , l'équilibre est **déplacé dans le sens inverse** (réaction **peu avancée**)
- Si  $K_{eq} \gg 1$ , l'équilibre est en faveur des produits, c.a.d. **déplacé dans le sens direct** (réaction **quantitative**)

La réaction  $n_1 \text{ Red}_2 + n_2 \text{ Ox}_1 \rightleftharpoons n_2 \text{ Red}_1 + n_1 \text{ Ox}_2$   $K_{eq} = \exp\left[\frac{n_1 n_2 F}{RT} (E^\circ_1 - E^\circ_2)\right]$

est donc quantitative dans le sens direct si  $K_{eq} \gg 1$  soit  $E^\circ_1 \gg E^\circ_2$

**C'est donc l'oxydant du couple de plus grand  $E^\circ$  qui réagit quantitativement sur le réducteur de plus faible  $E^\circ$ .**

Le potentiel standard  $E^\circ$  nous permet donc de comparer la force de 2 oxydants ou réducteurs.

**L'oxydant le plus fort est celui qui possède la plus grande valeur du potentiel standard d'oxydoréduction. Inversement, le réducteur le plus fort est celui qui possède la plus petite valeur du potentiel standard d'oxydoréduction.**

Les potentiels standards  $E^\circ$  sont tabulés dans le Handbook, ce qui nous permettra de tracer des **échelles d'oxydo-réduction** bien pratique au début de chaque problème. La **règle du  $\gamma$**  nous permettra alors de prévoir la position d'un équilibre d'oxydo-réduction.

## 5-3- Etat d'avancement d'une réaction rédox

**Les prévisions de position d'équilibre reposant uniquement sur  $K_{eq}$  ne peuvent correspondre qu'à une première approche qualitative.**

Pour caractériser quantitativement l'avancement, on doit effectuer un bdm, par exemple en utilisant le taux d'avancement : on remplace alors les activités par leurs expressions dans la relation de Guldberg et Waage, ce qui permet le calcul de  $\tau_f$ .

Mais attention, la prise en compte d'une réaction unique (méthode de la réaction prépondérante) peut ne pas suffire, car elle ne tient pas compte des facteurs pouvant déplacer les équilibres, comme par exemple une réaction supplémentaire, un dégagement gazeux ...

De plus une réaction thermodynamiquement possible peut être cinétiquement bloquée :

Certaines réactions d'oxydo-réduction ont des vitesses si lentes qu'on pourra considérer qu'elles n'ont pas lieu, ceci au moins pendant un certain temps. Tout dépendra de l'échelle de temps considérée.