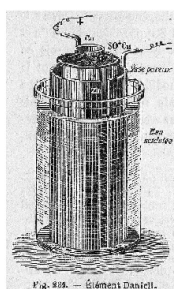


# SA3 : Réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse

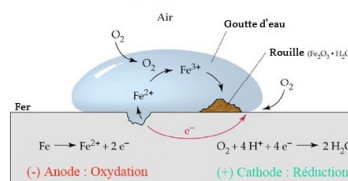
Les réactions d'oxydo-réductions interviennent dans les combustions, certains dosages métallurgiques, la corrosion des métaux, l'électrochimie ou la respiration cellulaire. Elles sont également massivement utilisées en métallurgie : obtention de la fonte à partir de minerais composés d'oxyde de fer, par réduction, puis de fer et d'acier à partir de la fonte, par oxydation. Ces réactions sont aussi à la base de la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. Elles sont exploitées dans de nombreuses batteries (Nickel-Cadmium, Nickel-Métal hybride) utilisées par exemple dans les téléphones portables.



Arbre de Diane



Pile Daniell



Corrosion humide

## Plan du cours

### I Oxydants et réducteurs 2

I.1	Couple oxydant-réducteur . . . . .	2
I.2	Nombres d'oxydation (n.o.) . . . . .	3
I.3	Couples rédox de l'eau . . . . .	4
I.4	Réaction d'oxydoréduction . . . . .	5

### II Piles électrochimiques 6

II.1	Étude expérimentale d'une pile : la pile Daniell	6
II.2	Définition et conventions . . . . .	6

II.3	Caractéristiques de la pile : f.e.m et capacité .	7
------	---	---

### III Potentiel d'électrode 8

III.1	Mesure du potentiel d'électrode . . . . .	8
III.2	Formule de Nernst . . . . .	9

### IV Prévision des réactions d'oxydo-réduction 10

IV.1	Diagramme de prédominance . . . . .	10
IV.2	Classification des couples rédox . . . . .	11
IV.3	Constante d'équilibre d'une réaction rédox . .	12
IV.4	Cas particuliers : dismutation et mediamutation	13

## À savoir par ♥

- ✓ Définir un oxydant et un réducteur.
- ✓ Définir un nombre d'oxydation.
- ✓ Formule de Nernst.
- ✓ Vocabulaire (demi-pile, électrode) et schéma de la pile (bornes positive et négative, nature et sens des porteurs de charge).
- ✓ Électrode standard à hydrogène (couple rédox + potentiel).

## À savoir faire 📝

- ✓ Identifier une réaction d'oxydo-réduction.
- ✓ Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
- ✓ Calculer un nombre d'oxydation.
- ✓ Écrire la demi-équation électronique d'un couple oxydant-réducteur.
- ✓ Écrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction.
- ✓ Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.

# I Oxydants et réducteurs

## I.1 Couple oxydant-réducteur

### ♥ Définitions

**Oxydation** : perte d'électrons.

**Réduction** : gain d'électrons.

**Oxydant** : espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons (= accepteur d' $e^-$ ).

**Réducteur** : espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons (= donneur d' $e^-$ ).

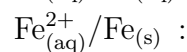
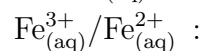
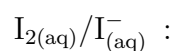
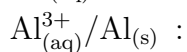
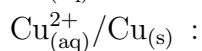
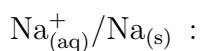
**Couple oxydant-réducteur** : deux espèces **Ox** et **Red** forment un couple oxydant/réducteur si elles peuvent être reliées par une **demi-équation** électronique :



### Remarques

- Un oxydant étant « gourmand » en électrons (= cherche à capter un/des électron(s) d'une autre espèce) et un réducteur étant « donneur » d'électrons (= cherche à céder un/des électron(s) à une autre espèce), un transfert d'électron(s) est possible entre un oxydant et un réducteur ( $\rightarrow$  I.4)
- Lien avec le tableau périodique :
  - Sur une même période le pouvoir oxydant  $\nearrow$  quand  $Z \nearrow$  (comme l'électronégativité  $\chi$ ).
  - Sur une même colonne le pouvoir oxydant  $\searrow$  quand  $Z \nearrow$ .
- Une demi-équation électronique n'est pas une équation-bilan de réaction chimique, car les électrons n'existent jamais à l'état libre (en solution), c'est un outil pour écrire les réactions chimiques réelles.
- Certaines espèces chimiques ont la capacité de pouvoir capter et de pouvoir céder un électron = être oxydant ou réducteur, on les appelle des ampholytes oxydo-réducteur (exemples :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , etc.)

**Application directe** Écrire les demi-équations électroniques des couples suivants :



### Noms et formules chimiques

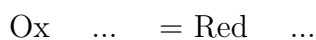
Oxydants et réducteurs minéraux usuels :

nom	formule	nature
ions thiosulfate	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	oxydant du couple $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} / \text{S}$ réducteur du couple $\text{SO}_2 / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
ion permanganate	$\text{MnO}_4^-$	oxydant du couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$
ion hypochlorite	$\text{ClO}^-$	oxydant du couple $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$
peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2$	oxydant du couple $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ réducteur du couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$

## ★ Méthode : Écriture d'une demi-équation électronique

### En milieu acide :

❶ Débuter l'écriture de la demi-équation (en laissant de la place entre l'oxydant et le signe =) :



❷ Assurer, ou vérifier la conservation des éléments chimiques **autres que H et O** en ajustant les coefficients stœchiométriques

❸ Assurer la conservation de l'élément **O** avec des molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$

❹ Assurer la conservation de l'élément **H** avec des ions hydrogène  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$

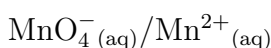
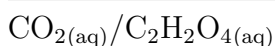
❺ Assurer la conservation de la **charge électrique** en ajustant avec le nombre  $n$  d'électrons (toujours du côté de l'oxydant)

### En milieu basique :

Combiner la demi-équation obtenue par la méthode ci-dessus avec  $\text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^- = \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$

## 🔪 Application directe

Écrire les demi-équations électroniques des couples suivants (en milieu acide) :



## 1.2 Nombres d'oxydation (n.o.)

### ♥ Définition

**Nombre d'oxydation (n.o.)** : nombre entier algébrique qui caractérise le degré d'oxydation d'un élément (= le nombre d'électrons qui lui manque), seul ou au sein d'un édifice polyatomique donné. Il est exprimé en chiffre romain (pour ne pas le confondre avec la charge) :  $\text{n.o.} \in \mathbb{Z}$ .

### ★ Méthode : Règles de détermination des n.o.

#### • Dans une espèce monoatomique :

Le n.o. de l'élément est égal à la charge algébrique de l'espèce.

Exemples : pour le métal Fe :  $\text{n.o.}(\text{Fe}) = 0$

pour l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  :  $\text{n.o.}(\text{Fe}) = +\text{II}$

#### • Dans une espèce polyatomique :

Quand deux éléments sont liés par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués à l'élément le plus électronégatif. Le n.o. de chaque élément est alors égal à la charge fictive ainsi attribuée.

Exemples : dans l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{H} - \overline{\text{O}} - \text{H}$  et  $\chi(\text{O}) > \chi(\text{H})$  donc  $\text{n.o.}(\text{H}) = +\text{I}$  et  $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$

dans le dihydrogène  $\text{H}_2$  :  $\text{H} - \overline{\text{H}}$  la liaison est symétrique,  $\text{n.o.}(\text{H}) = 0$

dans le peroxyde d'hydrogène donc  $\text{n.o.}(\text{H}) = +\text{I}$  et  $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{I}$

#### • Dans une espèce polyatomique :

La somme algébrique des n.o. multipliés par le nombre d'atomes de chaque élément présent dans l'édifice est égal à la charge totale de l'édifice.

Exemples : pour l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  :  $2 \times \text{n.o.}(\text{H}) + \text{n.o.}(\text{O}) = 0$

pour l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  :  $3 \times \text{n.o.}(\text{H}) + \text{n.o.}(\text{O}) = +\text{I}$

### Remarques

- Dans la plupart des composés hydrogénés,  $n.o.(O) = -II$  (l'oxygène étant très souvent lié à des éléments moins électronégatifs que lui).  
Exceptions : dans  $O_2$  et  $H_2O_2$  (et les liaisons  $O-F$ )
- Dans la plupart des composés hydrogénés,  $n.o.(H) = +I$  (l'hydrogène étant très souvent lié à un élément plus électronégatif que lui).  
Exceptions : dans  $H_2$  et dans les hydrures ( $LiH$ , etc.)
- Dans la classification périodique, l'électronégativité croît  $\rightarrow$  et  $\uparrow$  :  
 $\chi(F) > \chi(O) > \chi(Cl) > \chi(N) > \chi(S) > \chi(C) > \chi(H) > \chi(Li) \geq \chi(Na) \geq \chi(K)$ .
- Lorsqu'un élément est réduit, son n.o. diminue (réduction = gain d'électron), lorsqu'il est oxydé, il augmente (oxydation = perte d'électron). Dans la demi-équation  $ne^- = |\Delta n.o.|$ .

### Application directe

Calculer les nombres d'oxydation des éléments chimiques dans les édifices suivants :

Édifice	Calcul	Résultat
$Ag^+$		$n.o.(Ag) =$
$HCl$		$n.o.(H) =$ $n.o. (Cl) =$
$H_3O^+$		$n.o.(H) =$ $n.o. (O) =$
$CO_2$		$n.o.(C) =$ $n.o. (O) =$
$MnO_4^-$		$n.o.(Mn) =$ $n.o. (O) =$

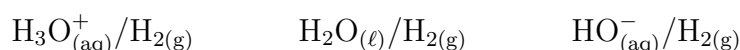
### I.3 Couples rédox de l'eau

#### Définition

L'eau est un ampholyte oxydo-réducteur :

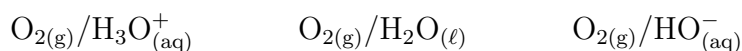
— c'est l'oxydant des couples où l'élément H a son n.o. égal à  $+I$  (et peut diminuer à 0 tandis que celui de O ne peut pas diminuer).

En fonction du pH, il s'agit des couples :



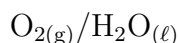
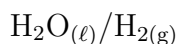
— c'est le réducteur des couples où l'élément O a son n.o. égal à  $-II$  (et peut augmenter à 0 tandis que celui de H ne peut pas augmenter).

En fonction du pH, il s'agit des couples :



## Application directe

Écrire les demi-équations électroniques des couples de l'eau en milieu basique :




### 1.4 Réaction d'oxydoréduction

Si on se place au niveau microscopique, lorsqu'on met en contact l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple, une transformation chimique appelée réaction d'oxydoréduction peut avoir lieu : il s'agit de l'échange de un ou plusieurs électrons entre le réducteur d'un couple et l'oxydant de l'un autre couple.

Lors d'une réaction d'oxydoréduction :

- l'oxydant subit une **réduction = gain d'électron(s)**, on dit qu'il est « réduit ».
- le réducteur subit une **oxydation = perte d'électron(s)**, on dit qu'il est « oxydé ».

L'équation d'une réaction d'oxydoréduction est obtenue en combinant 2 demi-équations électroniques.

 **Aucun électron ne doit apparaître dans une équation d'oxydoréduction !**

#### ★ Méthode : Écrire une équation de réaction d'oxydoréduction

- ❶ Écrire les 2 demi-équations rédox mises en jeu **en plaçant les réactifs à gauche**.
- ❷ Comparer le nombre d'électrons captés et cédés.
- ❸ Si le nombre d'électrons captés est égal au nombre d'électrons cédés, ajouter les deux demi-équations membre à membre.
- ❹ Si le nombre d'électrons captés n'est pas égal au nombre d'électrons cédés, multiplier les deux demi-équations par des coefficients avant de les ajouter de façon à avoir le même nombre d'électrons captés et cédés.

## Application directe

Écrire l'équation de la réaction entre l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$  et l'acide oxalique  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_{4(\text{aq})}$ .

## II Piles électrochimiques

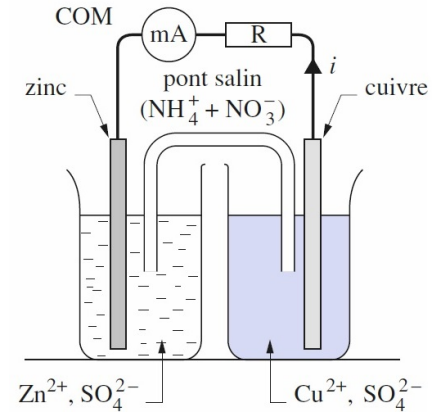
### II.1 Étude expérimentale d'une pile : la pile Daniell

#### Principe d'une pile :

Séparer les réactifs (Ox et Red) pour profiter du transfert d'électrons.

#### Observations :

- Sens de circulation du courant :
  
- Si on remplace { résistance + ampèremètre } par un voltmètre, on mesure :
  
- Observations au bout d'un temps long :



### II.2 Définition et conventions

Les électrons qui circulent de la plaque que zinc vers la plaque de cuivre viennent de l'oxydation du zinc selon :

Les électrons qui arrivent à l'électrode de cuivre ne peuvent s'accumuler, ils sont donc consommés à l'interface métal/solution par la réaction de réduction :

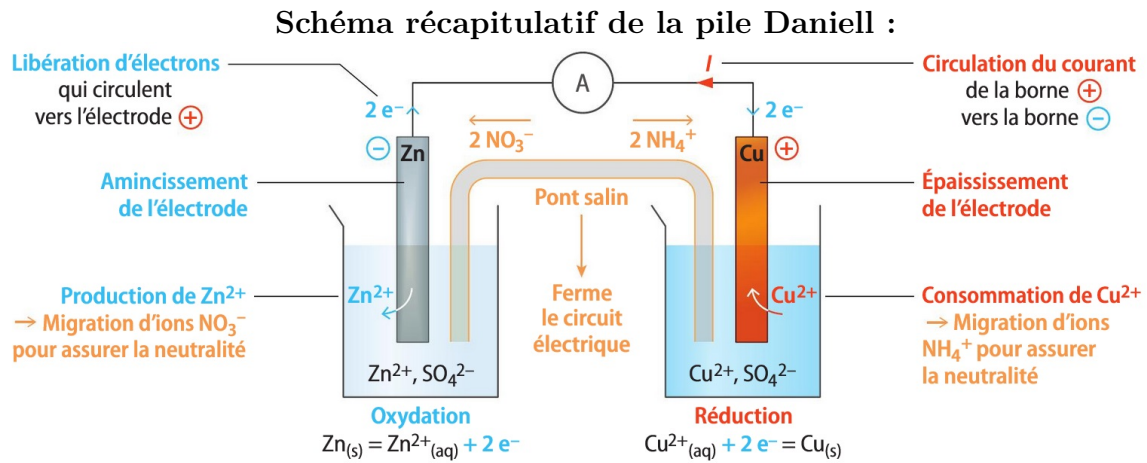
L'évolution spontanée du système se fait donc selon la réaction :

Le circuit est fermé par le pont de jonction électrolytique (pont salin ou paroi poreuse) dans lequel circulent les ions.

Les porteurs de charge sont :

- dans le métal :
- dans la solution de gauche :
- dans la solution de droite :
- dans le pont salin :

Une pile électrochimique en fonctionnement convertit l'énergie chimique en énergie électrique à partir d'une réaction d'oxydation spontanée. Pour cela, elle renferme un système chimique hors équilibre qui suit le critère d'évolution spontané (tant que  $Q_r < K(T)$ ).



## ♥ Définitions

**Demi-pile** : c'est l'ensemble constitué de :

- 2 espèces Red et Ox d'un même couple
- un électrolyte (solution conduisant le courant)
- un conducteur (qui peut être une des 2 espèces Ox ou Red, ou un autre métal)

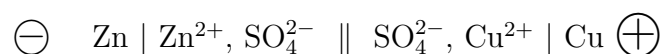
**Pile (ou cellule électrochimique)** : association de 2 demi-piles, reliées par une jonction électrolytique (ou pont salin).

**Électrode** : conducteur assurant la jonction avec l'extérieur. Une pile comporte 2 électrodes appelées :

- **Anode** : c'est l'électrode où se produit l'oxydation (= perte d'électrons), c'est borne négative de la pile (d'où partent les électrons).
- **Cathode** : c'est l'électrode où se produit la réduction (= gain d'électrons), c'est la borne positive de la pile (où arrivent les électrons).

**Écriture conventionnelle d'une pile :**

Exemple de la pile Daniell :



## II.3 Caractéristiques de la pile : f.e.m et capacité

### ♥ Définition

**Force électro-motrice de la pile (fem)** : différence de potentiel entre les 2 bornes, en circuit ouvert (à  $i = 0$ ). On la note  $E$ .

$$\text{fem} = [V_+ - V_-]_{i=0} = [V_{\text{cathode}} - V_{\text{anode}}]_{i=0}$$



### Remarque

Pour déterminer la f.e.m. d'une pile :

- soit on mesure la différence de potentiel entre cathode et anode en circuit ouvert
- soit on calcule le potentiel de chaque électrode avec la formule de Nernst ( $\rightarrow$  III.2) et on en déduit la différence de potentiel.

## ♥ Définition

**Capacité de la pile (ou quantité d'électricité disponible) :** quantité maximale de charge pouvant circuler dans la pile, pendant toute sa durée de vie :

$$Q = n_e \times \mathcal{F}$$

avec :  $n_e$  = quantité de matière d'électrons pouvant être échangée dans la pile (en mol)  
 $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A \times e = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  = constante de Faraday (valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons).

### 💡 Remarques

- Pour déterminer la capacité d'une pile, il faut faire un tableau d'avancement pour prévoir la quantité de matière du réactif limitant, et en déduire la quantité de matière d'électrons qui sera échangée pendant toute la réaction.
- On peut alors calculer l'énergie disponible dans la pile = l'énergie théoriquement libérable par la pile pendant toute sa durée de vie (dans une situation idéalisée) :

$$W = Q \times \text{f.e.m} = n_e \times \mathcal{F} \times \text{fem}$$

avec :  $Q$  = capacité de la pile (en C) et fem = force électromotrice de la pile (en V)

## III Potentiel d'électrode

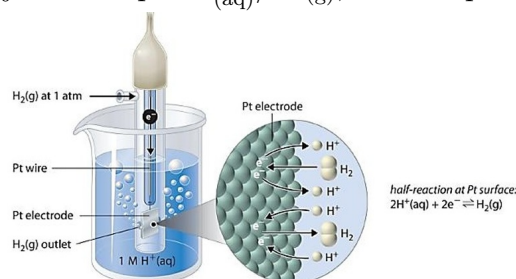
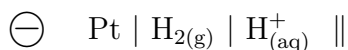
### III.1 Mesure du potentiel d'électrode

#### ♥ Définitions

**Potentiel rédox :** noté  $E(\text{Ox/Red})$  et aussi appelé potentiel d'électrode, il est égal à la fem de la pile formée par la demi-pile du couple considéré et l'électrode standard à hydrogène (ESH), qui constitue l'anode (borne  $\ominus$ ). Son unité est le volt (V).

**Électrode standard à hydrogène (ESH) :** Étant donné que seules les différences de potentiel sont mesurables, le potentiel d'une électrode ne peut être mesuré que par rapport à celui d'une électrode standard à hydrogène (ESH), qui met en jeu le couple  $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ , dont le potentiel est fixé à 0,00 V.

Son écriture conventionnelle est :



### 💡 Remarques

- Le potentiel rédox d'un couple dépend des concentrations et/ou des pressions partielles (si le couple comprend un gaz) des espèces du couple considéré ( $\rightarrow$  formule de Nernst).
- En pratique on n'utilise pas l'ESH, mais des électrodes de référence dont le potentiel est mesuré par rapport à l'ESH (électrode au calomel de potentiel  $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0,244 \text{ V}$  par rapport à l'ESH à  $25^\circ$ , électrode au chlorure d'argent de potentiel  $E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,222 \text{ V}$  par rapport à l'ESH à  $25^\circ$ ).

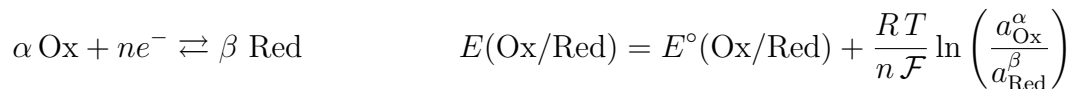
## ♥ Propriété

**Unicité du potentiel à l'équilibre :** Dans une solution à l'équilibre, les potentiels de tous les couples d'oxydo-réduction sont égaux.

### III.2 Formule de Nernst

#### ♥ Formule

**Formule de Nernst :** Le potentiel  $E$  d'une électrode plongeant dans la solution d'un couple Ox/Red (= demi-pile) dépend de l'activité des espèces Red et Ox ( $a_{\text{Red}}$ ,  $a_{\text{Ox}}$ ) selon :



avec :  $E^\circ(\text{Ox/Red})$  = potentiel standard du couple Ox/Red  
(c.à.d avec Red et Ox dans leur état standard)

$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  = constante des gaz parfaits

$T$  = température (en K)

$\mathcal{F} = \mathcal{N}_A \times e = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  = constante de Faraday



#### Remarques

- $E^\circ(\text{Ox/Red})$  dépend de la température  $T$  (grandeur tabulée).
- À  $T = 298 \text{ K}$ , la formule de Nernst se met sous la forme :

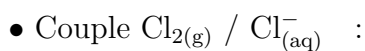
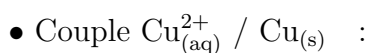
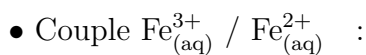
$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta} \right)$$

car  $\ln x = \ln 10 \times \log x \Rightarrow \frac{RT}{\mathcal{F}} \times \ln 10 = 0,059 \simeq 0,06$ .

- Dans la formule de Nernst apparaissent les activités de toutes les espèces présentes dans la demi-équation rédox ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HO}^-$ , ...).

### Application directe

Exprimer le potentiel des couples suivants :



- Couple  $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$  (ion hypochlorite) /  $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$  :
- Couple  $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-$  (ion permanganate) /  $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$  :
- Couple  $\text{S}_4\text{O}_{6(\text{aq})}^{2-}$  (ion tétrathionate) /  $\text{S}_2\text{O}_{3(\text{aq})}^{2-}$  (ion thiosulfate)

• Application à la pile Daniell : évolution de la f.e.m :  
f.e.m =

Si initialement,  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = [\text{Zn}^{2+}]_0$ , alors f.e.m<sub>i</sub> =

Puis progressivement,  $[\text{Cu}^{2+}]$  et  $[\text{Zn}^{2+}]$

⇒ La f.e.m jusqu'à

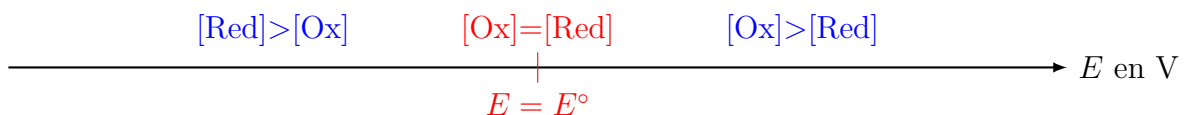
## IV Prévion des réactions d'oxydo-réduction

### IV.1 Diagramme de prédominance

La formule de Nernst permet de déterminer, pour un couple Ox/Red, l'espèce qui prédomine (= est présente en majorité) dépend de la valeur du potentiel de la solution :

#### ♥ Définition

**Diagramme de prédominance d'un couple rédox** : c'est un axe sur lequel est indiquée l'espèce du couple qui prédomine (soit la forme oxydée Ox soit la forme réduite Red) en fonction du potentiel de la solution.



**Conséquence :** Du fait de l'unicité du potentiel d'une solution, si on met  $Ox_1$  (oxydant du couple  $Ox_1/Red_1$ ) en présence de  $Red_2$  (réducteur du couple  $Ox_2/Red_2$ ), 2 cas sont possibles :

<p>1<sup>er</sup> cas : <math>E_2^\circ &gt; E_1^\circ</math></p> <p><math>Ox_1</math> et <math>Red_2</math> ont une partie de leurs domaines de prédominance commune donc</p>	<p>2<sup>e</sup> cas : <math>E_2^\circ &lt; E_1^\circ</math></p> <p><math>Ox_1</math> et <math>Red_2</math> n'ont pas de domaine de prédominance commun donc</p>
--	--

### ♥ Propriété

La réaction spontanée est celle qui a lieu entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort.

Cette réaction se produit :

- jusqu'à atteindre un état final d'équilibre dans lequel les potentiels des deux couples sont égaux (égal au potentiel de la solution)
- **ou** jusqu'à consommation totale du réactif limitant.

## IV.2 Classification des couples rédox

Un oxydant est d'autant plus fort que le **potentiel standard du couple est élevé**.

Un réducteur est d'autant plus fort que le **potentiel standard du couple est faible**.

	Half Reaction	potential
↑ increasing strength as an oxidizing agent	<b>F<sub>2</sub></b> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2F <sup>-</sup>	+2.87 V
	<b>Pb<sup>4+</sup></b> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pb <sup>2+</sup>	+1.67 V
	<b>Cl<sub>2</sub></b> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Cl <sup>-</sup>	+1.36 V
	<b>Ag<sup>+</sup></b> + 1e <sup>-</sup> ⇌ Ag	+0.80 V
	<b>Fe<sup>3+</sup></b> + 1e <sup>-</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup>	+0.77 V
	<b>Cu<sup>2+</sup></b> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cu	+0.34 V
	<b>2H<sup>+</sup></b> + 2e <sup>-</sup> ⇌ <b>H<sub>2</sub></b>	<b>0.00 V</b>
	<b>Fe<sup>3+</sup></b> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Fe	-0.04 V
	<b>Pb<sup>2+</sup></b> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pb	-0.13 V
	<b>Fe<sup>2+</sup></b> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Fe	-0.44 V
	<b>Zn<sup>2+</sup></b> + 2e <sup>-</sup> ⇌ <b>Zn</b>	-0.76 V
	<b>Al<sup>3+</sup></b> + 3e <sup>-</sup> ⇌ <b>Al</b>	-1.66 V
	<b>Mg<sup>2+</sup></b> + 2e <sup>-</sup> ⇌ <b>Mg</b>	-2.36 V
	<b>Li<sup>+</sup></b> + 1e <sup>-</sup> ⇌ <b>Li</b>	-3.05 V

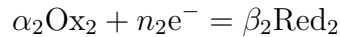
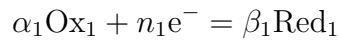
La disposition des couples rédox du tableau ci-contre dans l'ordre de leur potentiel standard d'électrode permet une visualisation rapide de leur pouvoir oxydant ou réducteur :

- Le pouvoir oxydant des formes oxydées décroît de haut en bas
- Le pouvoir réducteur des formes réduites décroît de bas en haut

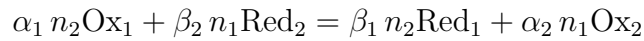
La réaction spontanée se produit entre l'oxydant le plus fort (potentiel rédox le plus élevé) et le réducteur le plus fort (potentiel rédox le plus faible).

### IV.3 Constante d'équilibre d'une réaction rédox

Soient deux couples rédox  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$  de demi-équations électroniques :



Si on met  $\text{Ox}_1$  en présence de  $\text{Red}_2$  peut avoir lieu la réaction :

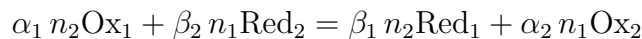


de constante :  $K =$

Cette réaction sera considérée comme totale pour  $K^\circ > 10^3$ . Avec  $n_1 n_2 = 1$  (plus petite valeur possible), cela correspond à  $E_1^\circ - E_2^\circ \geq 0,2 \text{ V}$ .

#### ♥ Propriété

Soit un système ne contenant initialement que l'oxydant  $\text{Ox}_1$  et le réducteur  $\text{Red}_2$ , susceptibles de réagir entre eux selon l'équilibre :



de constante d'équilibre :  $K^\circ = 10^{\frac{n_1 n_2 (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}}$

avec  $n_1$  et  $n_2$  les nombres d'électrons mis en jeu dans les demi-équations respectives des couples  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$ .

- Si  $E_1^\circ - E_2^\circ \geq 0,2 \text{ V}$ ,  $K^\circ > 10^3$  : la réaction est quantitative (= quasi totale).
- Si  $E_1^\circ - E_2^\circ \leq -0,2 \text{ V}$ ,  $K^\circ < 10^{-3}$  : la réaction est très limitée, le système n'évolue pratiquement pas.
- Si  $-0,2 \text{ V} \leq E_1^\circ - E_2^\circ \leq 0,2 \text{ V}$  : il y a réaction, mais elle n'est pas quantitative.



#### Remarques

- Le produit  $n_1 n_2$  correspond au plus petit commun multiple de  $n_1$  et  $n_2$ . Pour déterminer  $K^\circ$ , il faut donc déterminer  $n_1$  et  $n_2$ , écrire l'équation de la réaction considérée et ensuite en déduire le p.p.c.m. de  $n_1$  et  $n_2$  avant d'appliquer la formule donnant  $K^\circ$ .
- La comparaison des valeurs de  $E_1^\circ$  et  $E_2^\circ$  permet de savoir si la réaction est quantitative ou non. Cependant, seule l'expérience permet de savoir si la réaction se produit ou non, de nombreuses réactions d'oxydoréduction étant très lentes. (par exemple l'oxydation de l'eau (couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) par les ions permanganate (couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ), telle que  $\Delta E^\circ = 0,28 \text{ V}$ , est une réaction quantitative mais très lente, ce qui explique l'existence de solutions aqueuses de permanganate de potassium. Toutefois, leur concentration doit être vérifiée avant tout emploi pour un titrage.

## ★ Méthode

### Règle du Gamma :

La réaction entre un oxydant  $\text{Ox}_1$  et un réducteur  $\text{Red}_2$  est quantitative si :

- sur l'échelle des  $E^\circ$  un gamma **direct** (= ) peut relier les réactifs et les produits.
- **et** la différence des  $E^\circ$  des deux couples rédox est supérieure à 0,2 (on a alors  $K^\circ > 1000$ ) .

 les oxydants doivent être placées à **gauche** sur l'échelle des  $E^\circ$ .

### Application directe

On met  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  en présence de  $\text{Ag}_{(\text{s})}$ . La réaction est-elle quantitative ?

Potentiels standards des couples :  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$

## IV.4 Cas particuliers : dismutation et médiamutation

Pour les espèces chimiques existant sous 3 degrés d'oxydation différents (par exemple  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ), on peut observer les réactions suivantes :

- une **dismutation** : l'espèce au degré d'oxydation intermédiaire se décompose pour donner chacune des deux autres espèces :  $\text{Fe}^{2+}$  donne  $\text{Fe}$  et  $\text{Fe}^{3+}$
- une **médiamutation** : les deux espèces aux degrés d'oxydation minimum et maximum peuvent réagir pour donner l'espèce au n.o. intermédiaire  $\text{Fe}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  donnent  $\text{Fe}^{2+}$

Dismutation et médiamutation sont les deux sens dans lesquels cette réaction peut se produire. On peut calculer la constante d'équilibre de ces 2 réactions à partir des constantes d'équilibre de chacun des couples.

### Application directe

Écrire les équations de dismutation et médiamutation des couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ , et déterminer leurs constantes d'équilibres (potentiels standards page 11).