

# Chapitre TRF 05

## Equilibres d'oxydoréduction

### Sommaire

---

- I. Couples et potentiel standard  $E^\circ$** 
    - I.1. Oxydant et réducteur
    - I.2. Demi-équation
    - I.3. Potentiel standard
    - I.4. Couples usuels
  - II. Diagrammes de prédominance et de distribution**
    - II.1. Relation de Nernst
    - II.2. Diagramme de prédominance et d'existence
    - II.3. Diagramme de distribution (complément hors programme)
  - III. Equation de réaction**
    - III.1. Prévion à partir des diagrammes
    - III.2. Prévion à partir des potentiels standard  $E^\circ$
    - III.3. Ecriture de l'équation et constante d'équilibre
    - III.4. Dismutation et médiamutation
-

# I. Couples et potentiel standard $E^\circ$

## I.1. Oxydant et réducteur

Rappels :

- Un réducteur est une espèce chimique dont l'entité est susceptible de céder un (ou plusieurs) électrons  $e^-$ .
- Une oxydant est une espèce chimique dont l'entité est susceptible de capter un (ou plusieurs) électrons  $e^-$ .

Les deux espèces forment un couple oxydant/réducteur ou couple redox. Le passage d'une forme à l'autre est modélisé par l'équation générique  $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$ .

### Remarque

*A la différence des couples acide/base où il y a souvent un seul proton échangé, en oxydoréduction il est très courant que les couples consistent en l'échange de plusieurs électrons.*

Une espèce qui est à la fois l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre est parfois appelée ampholyte ou amphotère redox. Exemple :  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$  avec  $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  et  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{g})}$ .

Les espèces d'un couple redox sont caractérisées par une grandeur appelée nombre d'oxydation ou degré d'oxydation, écrit en chiffres romains. Chaque atome d'une espèce porte un nombre d'oxydation. Un couple redox est caractérisé par le fait que l'élément principal change de nombre d'oxydation. Pour déterminer le nombre d'oxydation, deux méthodes sont possibles.

Première méthode : Avec la structure de Lewis.

1. On représente la structure de Lewis de l'entité.
2. On rompt chaque liaison en rabattant les électrons sur l'atome le plus électronégatif.
3. On attribue les charges formelles sur chaque atome.

La charge formelle portée par chaque atome est le nombre d'oxydation de cet atome dans cet édifice.

**Application 1** Déterminer le nombre d'oxydation de chaque atome dans chaque entité suivante :  $\text{Fe}^{2+}$ , Fe,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ClO}^-$ , HOCl, propanone, propan-2-ol.

Données :  $Z(\text{Mn}) = 25$ ;

$\chi(\text{O}) = 3,44$ ;  $\chi(\text{C}) = 2,55$ ;  $\chi(\text{H}) = 2,20$ ;  $\chi(\text{Cl}) = 3,16$ ;  $\chi(\text{Mn}) = 1,55$ .

Commentaires :

- La somme des nombres d'oxydation est égale à la charge de l'édifice.
- L'atome d'oxygène possède généralement le nombre d'oxydation -II, sauf quand il est lié à un autre atome d'oxygène.
- L'atome d'hydrogène possède généralement le nombre d'oxydation +I, sauf quand il est lié à un autre atome d'hydrogène (ou à un métal).
- Les deux espèces d'un couple acide/base possèdent les mêmes nombres d'oxydation pour chacun des atomes.

**♥ A retenir**

Deux espèces forment un couple redox si un atome change de nombre d'oxydation entre les deux entités. L'oxydant est l'espèce dont le nombre d'oxydation est le plus grand.

Les 3 premiers commentaires conduisent à la deuxième méthode de détermination du nombre d'oxydation.

Deuxième méthode : à l'aide d'une formule.

**♥ A retenir**

La somme des nombres d'oxydation est la charge de l'édifice, on considère que chaque atome d'oxygène porte un nombre d'oxydation égal à -II et chaque hydrogène +I.

**Application 2** Déterminer le nombre d'oxydation de l'atome en gras dans chaque entité suivante :  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HOCl}$

**⚠ Attention !**

Vigilance sur les notations : n.o.( $\text{MnO}_4^-$ ) ne veut rien dire ! Le nombre d'oxydation caractérise un atome dans une entité, pas l'entité globalement.

**🔍 Remarque**

*Cette méthode présente deux limitations principales :*

- elle suppose que les nombres d'oxydation de l'oxygène et de l'hydrogène soient bien -II et + I, ce qui est généralement le cas mais présente tout de même des exceptions.
- quand il y a plusieurs atomes autres que l'oxygène et l'hydrogène on accède à un nombre d'oxydation moyen.

*Exemple : pour la propanone la méthode conduit à  $3x + 1 \times (-2) + 6 \times (+1) = 0$  soit  $x = -\frac{4}{3}$ , ce qui est la moyenne de (-III, +II, -III).*

Les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément peuvent être prédits d'après sa position dans la classification périodique. En effet, le nombre d'oxydation maximal est le nombre d'électrons de valence (ce qui conduit à un ion de même configuration électronique que le gaz rare précédent) et le nombre d'oxydation minimal est l'opposé du nombre d'électrons à ajouter pour compléter la dernière sous-couche.

Exemple pour le manganèse :

Configuration électronique à l'état fondamental :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

7 électrons de valence ( $4s^2 3d^5$ ) donc n.o. maximal égal à +VII (configuration électronique de gaz rare précédent :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ )

Configuration électronique à sous-couches complètes suivante :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$  soit  $\text{Mn}^{5-}$  d'où un n.o. minimal égal à -V.

Néanmoins les métaux étant peu électronégatifs, il ne produit pas de situation où ils possèdent un n.o. négatif, le n.o. minimal en pratique est donc égal à 0.

**Application 3** Déterminer les nombres d'oxydation extrêmes pour le soufre S.

## I.2. Demi-équation

A chaque couple oxydant / réducteur est associée une demi-équation d'oxydoréduction. Pour l'équilibrer, deux méthodes sont possibles.

Méthode 1 : sans les nombres d'oxydation

1. Equilibrer en élément principal (fer, manganèse, chrome, carbone, ... ce qui n'est pas oxygène et hydrogène) en ajustant un coefficient stœchiométrique.
2. Equilibrer en élément oxygène à l'aide de molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ .
3. Equilibrer en élément hydrogène à l'aide de protons  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ .
4. Equilibrer les charges à l'aide d'électrons  $\text{e}^-$ .
5. VERIFIER que la demi-équation est équilibrée en éléments et en charges.



### Attention !

Souvent l'étape de vérification, pourtant simple, est omise. C'est une erreur, car il est inenvisageable d'écrire une demi-équation non équilibrée sur une copie.



### Remarque

Comme en acide/base la particule échangée,  $\text{H}^+$ , est usuellement écrite à droite, je procède de même en oxydoréduction en écrivant l'oxydant et les électrons échangés à droite dans la demi-équation.

**Application 4** Ecrire les demi-équations associées aux couples suivants :

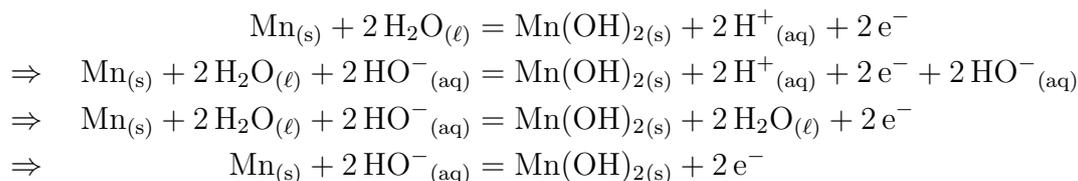
$\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$  ;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}/\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$  ;  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}/\text{H}_{2(\text{g})}$  ;  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  ;  
propanone  $\text{H}_3\text{CCOCH}_3$  / propan-2-ol  $\text{H}_3\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ .



### Remarque

Certains énoncés demandent d'équilibrer la demi-équation en milieu basique. Dans ce cas il est préférable d'équilibrer en milieu acide comme usuellement, puis d'ajouter autant d'ions  $\text{HO}^-$  à gauche et à droite de la demi-équation qu'il y a de  $\text{H}^+$ , et d'utiliser le fait que  $\text{H}^+ + \text{HO}^- = \text{H}_2\text{O}$ . Cela revient à ajouter l'autoprotolyse de l'eau.

Exemple  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Mn}_{(\text{s})}$  :



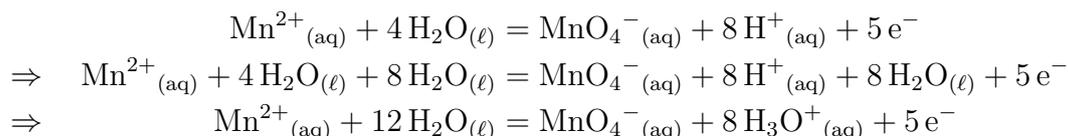
**⚠ Attention !**

Il ne peut pas y avoir dans la même demi-équation finale des ions  $\text{HO}^-$  et des ions  $\text{H}^+$ .

**🔍 Remarque**

$\text{H}^+$  n'existant pas en solution aqueuse, certains auteurs ajoutent des molécules d'eau de manière à pouvoir écrire  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Exemple :



Deuxième méthode : à l'aide des nombres d'oxydation.

1. Equilibrer en élément principal (fer, manganèse, chrome, carbone, ... ce qui n'est pas oxygène et hydrogène) en ajustant un coefficient stœchiométrique.
2. Ajouter des électrons du côté de l'oxydant. Le nombre d'électrons à ajouter est la différence des nombres d'oxydation multipliée par le nombre d'atomes qui changent de nombre d'oxydation.
3. Equilibrer en élément hydrogène à l'aide de protons  $\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$ .
4. Equilibrer en élément oxygène à l'aide de molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ .
5. VERIFIER que la demi-équation est équilibrée en éléments et en charges.

Exemple :

1.  $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} = \text{MnO}_4^{-}_{(\text{aq})}$
2.  $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} = \text{MnO}_4^{-}_{(\text{aq})} + 5 \text{e}^{-}$
3.  $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} = \text{MnO}_4^{-}_{(\text{aq})} + 8 \text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 5 \text{e}^{-}$
4.  $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{MnO}_4^{-}_{(\text{aq})} + 8 \text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 5 \text{e}^{-}$

**Application 5** Ecrire avec cette méthode la demi-équation associée au couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}/\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ .

### I.3. Potentiel standard

Chaque couple oxydant/réducteur est caractérisé par un nombre appelé potentiel standard, noté  $E^\circ$ , exprimé en Volts.

Sa valeur dépend de la température. Elle est usuellement fournie à 25 °C.

Ce nombre peut-être positif ou négatif. La valeur  $E^\circ = 0,00 \text{ V}$  est prise pour un couple de référence choisi arbitrairement, à savoir  $\text{H}^+/\text{H}_2$ .

Plus le potentiel standard est élevé, plus le pouvoir oxydant (= capacité à oxyder une autre espèce) est fort et le pouvoir réducteur faible.

**Application 6** Parmi les espèces suivantes, laquelle est le meilleur oxydant ?  $F_{2(g)}$ ,  $F^-_{(aq)}$ ,  $Cl_2$ ,  $Cl^-$ ,  $Br_2$ ,  $Br^-$ ,  $I_2$ ,  $I$ .

Données :  $E^\circ(F_{2(g)}/F^-_{(aq)}) = 2,87 \text{ V}$  ;  $E^\circ(Cl_{2(g)}/Cl^-_{(aq)}) = 1,36 \text{ V}$  ;

$E^\circ(Br_{2(\ell)}/Br^-_{(aq)}) = 1,07 \text{ V}$  ;  $E^\circ(I_{2(s)}/I^-_{(aq)}) = 0,54 \text{ V}$

### ♥ A retenir

Dans le tableau périodique, le pouvoir oxydant augmente globalement de gauche à droite au sein d'une période, et de bas en haut au sein d'une famille.

**Application 7** Prévoir l'évolution du pouvoir réducteur des métaux suivants :

Fe ( $Z = 26$ ), Co ( $Z = 27$ ), Ni ( $Z = 28$ ), Cu ( $Z = 29$ ).

L'eau appartient à deux couples oxydant/réducteur (à connaître) :  $O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$  et  $H_2O_{(\ell)}/H_{2(g)}$ . Les potentiels standard  $E^\circ$  associés sont à  $25^\circ\text{C}$  :

$$E^\circ(H_2O_{(\ell)}/H_{2(g)}) = 0,00 \text{ V}$$

$$E^\circ(O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}) = 1,23 \text{ V}$$

## I.4. Couples usuels

Certains couples usuels sont à connaître par coeur :

### ♥ A retenir

- Tétrathionate  $S_4O_6^{2-}_{(aq)}$  / thiosulfate  $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$   
Utilisé dans un dosage très classique du diiode  $I_2$  par le thiosulfate.
- Permanganate  $MnO_4^-_{(aq)}$  / Ion manganèse (II)  $Mn^{2+}$   
Le permanganate est un oxydant fort de couleur violette caractéristique.
- Hypochlorite  $ClO^-_{(aq)}$  / Dichlore  $Cl_{2(g)}$   
L'ion hypochlorite est le principe actif de la Javel.
- Peroxyde d'hydrogène  $H_2O_{2(aq)}$  / Eau  $H_2O$   
Le peroxyde d'hydrogène est le principe actif de l'eau oxygénée.
- Les couples des métaux avec leurs ions. Pour distinguer les ions on utilise le nombre d'oxydation entre parenthèses. Par exemple, ion fer (II) pour  $Fe^{2+}$  et ion fer (III) pour  $Fe^{3+}$ . Une ancienne nomenclature indiquait ion ferreux et ferrique.  
 $Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}$  ;  $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}$  ;  $Ni^{2+}_{(aq)}/Ni_{(s)}$  ;  $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$  ;  $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}$  ; ...
- Et les couples de l'eau :  
Eau  $H_2O_{(\ell)}$  / Dihydrogène  $H_{2(g)}$   
Dioxygène  $O_{2(g)}$  / Eau  $H_2O_{(\ell)}$

## II. Diagrammes de prédominance et de distribution

### II.1. Relation de Nernst

Préliminaire : De la même manière qu'on peut mesurer un pH pour caractériser d'un point de vue acido-basique une solution, on peut mesurer une grandeur appelée potentiel, notée  $E$ , en Volts, qui caractérise l'activité oxydoréductrice. Cette mesure nécessite de placer un métal dans la solution (du platine, inerte, par exemple). Cette lame est alors appelée électrode, et on parle ainsi de potentiel d'électrode.

Considérons un couple oxydant / réducteur, dont les deux espèces sont présentes. La relation entre le potentiel d'électrode et les activités des deux espèces à l'équilibre (= lorsque les espèces sont présentes et qu'il n'y a pas de variation observable de la composition du système), dite relation de Nernst, est :

#### ♥ A retenir

Relation de Nernst :

$$E = E^\circ(Ox/Red) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \prod_{i \neq e^-} a_{i, \text{éq}}^{\nu_i} \right)$$

si l'oxydant est écrit à droite dans la demi-équation.

$R$  est la constante d'état des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ );

$T$  la température en Kelvin;

$n$  le nombre d'électrons échangés;

$F$  est le Faraday, c'est-à-dire la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons

$F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exemple : Couple  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$

Demi-équation  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} = \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + e^-$

Relation de Nernst  $E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}} \right)$

Le potentiel  $E$  de l'électrode dépend assez logiquement de la nature du couple oxydant / réducteur présent (par la valeur du potentiel standard  $E^\circ$ ) et des concentrations des espèces en solution.

#### ⚠ Attention !

Vigilance sur le vocabulaire : le potentiel  $E$  caractérise une électrode, le potentiel standard  $E^\circ$  un couple.

#### ♥ A retenir

A 298 K on peut utiliser une autre forme pour la relation de Nernst :

$$E = E^\circ(Ox/Red) + \frac{0,06}{n} \log \left( \prod_{i \neq e^-} a_{i, \text{éq}}^{\nu_i} \right) \quad \text{si l'oxydant est écrit à droite}$$

**Application 8** Démontrer cette expression à partir de la première.

**Application 9** Ecrire les relations de Nernst à 298 K pour les couples suivants :  $\text{MnO}_4^- (\text{aq})/\text{Mn}^{2+} (\text{aq})$  ;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq})/\text{Cr}^{3+} (\text{aq})$  ;  $\text{H}_2\text{O}(\ell)/\text{H}_2(\text{g})$  ;  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$  ;  $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})$

 **Attention !**

Ne pas oublier le terme  $[\text{H}^+]_{\text{éq}}$  le cas échéant !  
Ne pas permuter le numérateur et le dénominateur !

## II.2. Diagramme de prédominance et d'existence

On s'intéresse à la suite aux situation du type  $\text{Red}_{(\text{aq})} = \text{Ox}_{(\text{aq})} + ne^-$ .

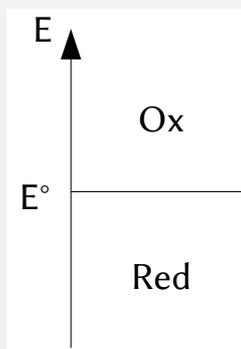
D'après la relation de Nernst, si  $[\text{Ox}]_{\text{éq}} > [\text{Red}]_{\text{éq}}$ , le potentiel d'électrode  $E$  est supérieur au potentiel standard  $E^\circ$  du couple.

**Application 10** Démontrer cette phrase : "Si  $[\text{Ox}]_{\text{éq}} > [\text{Red}]_{\text{éq}}$ , le potentiel d'électrode  $E$  est supérieur au potentiel standard  $E^\circ$  du couple".

Lorsque  $[\text{Ox}]_{\text{éq}} > [\text{Red}]_{\text{éq}}$  on dit que l'oxydant Ox prédomine. On obtient alors le diagramme de prédominance suivant :

 **A retenir**

Diagramme de prédominance redox pour  $\text{Red}_{(\text{aq})} = \text{Ox}_{(\text{aq})} + ne^-$



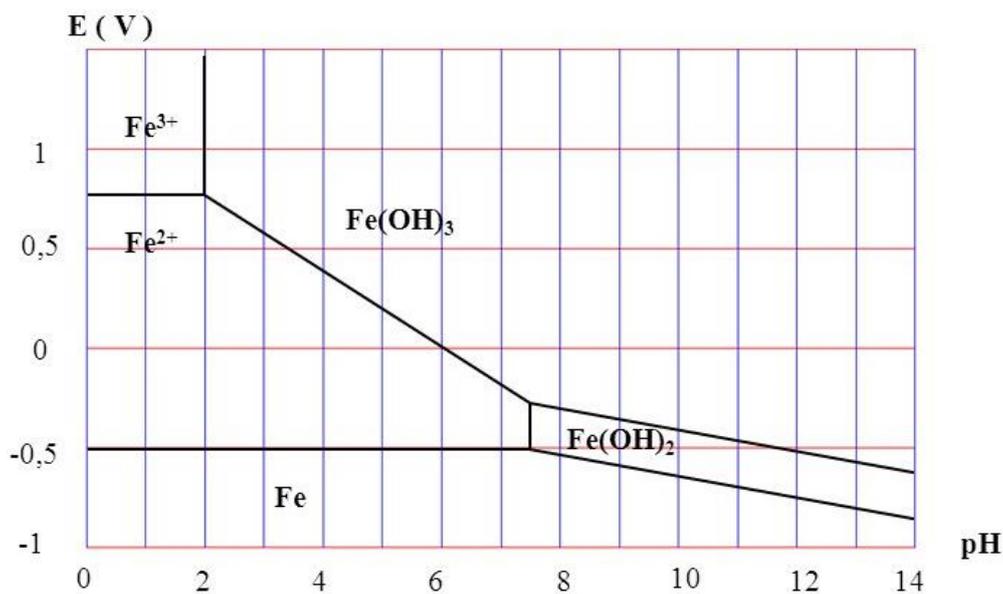
 **Remarque**

Les diagrammes redox sont usuellement verticaux pour pouvoir ultérieurement effectuer des diagrammes 2D couplant acide/base et redox.

 **Remarque**

Connaissant le diagramme de prédominance d'un couple oxydant/réducteur, on peut donc retrouver son potentiel standard  $E^\circ$  d'après la valeur du potentiel  $E$  à la frontière.

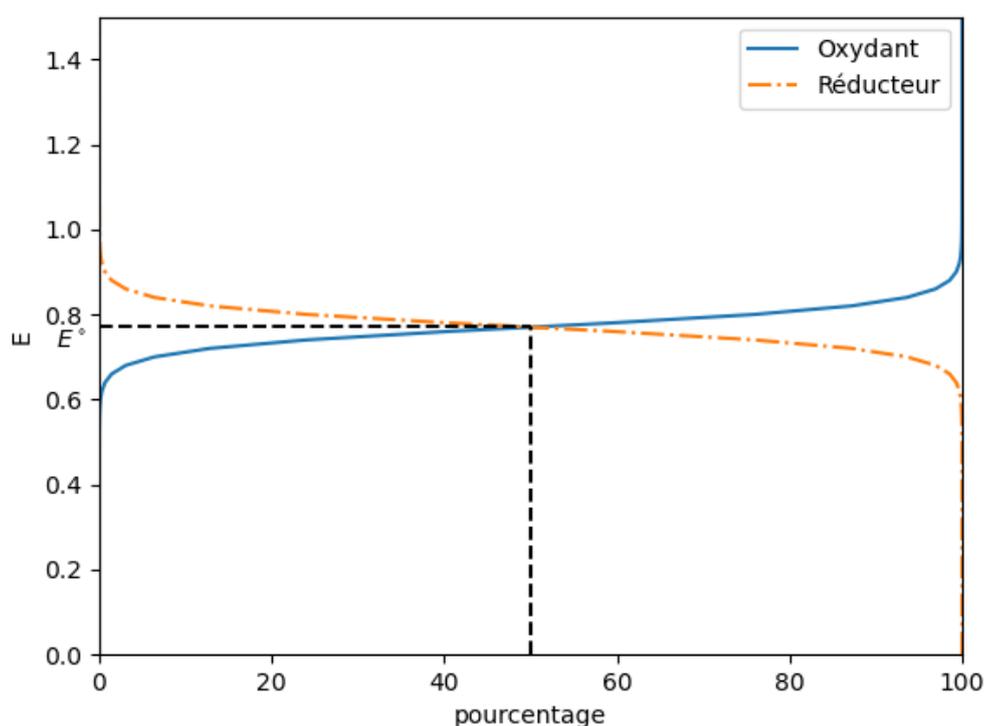
**Application 11** L'étude des diagrammes du type de celui suivant sera effectuée plus tard dans l'année. Néanmoins, pouvez-vous choisir à l'aide de celui-ci la valeur de  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  parmi les valeurs suivantes :  $-0,50\text{ V}$  ;  $0,77\text{ V}$  ;  $7,4\text{ V}$  ?



Dans le cas où des espèces solides interviennent, le terme de prédominance n'est pas adapté car on ne peut pas comparer de concentrations. Il s'agit alors de domaines d'existence. Dans ce cas on fixe une concentration pour la valeur du potentiel de la frontière (ici  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) \neq -0,5\text{ V}$ ).

### II.3. Diagramme de distribution (complément hors programme)

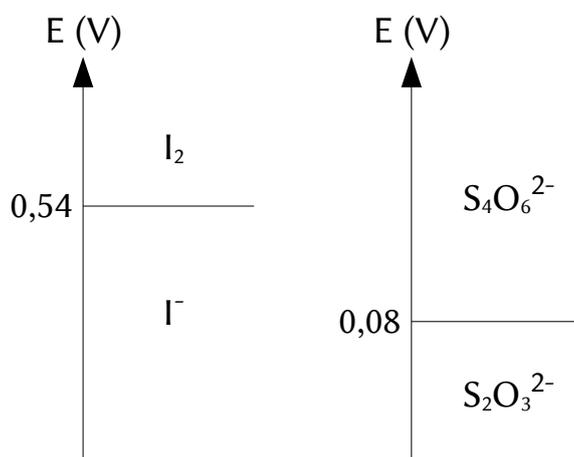
Les diagrammes de distribution étudiés sur les équilibres acido-basiques peuvent avoir leur équivalent en oxydoréduction, mais cet outil est très peu utilisé, et hors programme. Voici le résultat d'une simulation numérique à titre informatif. Les expressions des courbes, donc l'allure du diagramme, sont très analogues entre acide/base et oxydant/réducteur. Le script est disponible en ligne.



### III. Equation de réaction

#### III.1. Prévion à partir des diagrammes

Considérons le mélange d'une solution contenant du diiode  $I_{2(aq)}$  et d'une solution contenant des ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$ . Le diiode est l'oxydant du couple  $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$  de potentiel standard  $E^\circ = 0,54\text{ V}$ , les ions thiosulfate le réducteur du couple  $S_4O_6^{2-}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}_{(aq)}$  de potentiel standard  $E^\circ = 0,08\text{ V}$ . La superposition des diagrammes de prédominance est représentée ci-dessous.



On constate que le diiode  $I_{2(aq)}$  et les ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$  ne peuvent pas être simultanément les espèces prédominantes de leurs couples, du fait de l'unicité du potentiel d'électrode. Il se produit donc une réaction entre ces deux espèces.

**Application 12** Quels mélanges conduisent nécessairement à une réaction d'oxydoréduction parmi les suivants ?

- $I_{2(aq)} + Cu^{2+}_{(aq)}$
- $I_{2(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)}$
- $Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)}$
- $Fe^{3+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$
- $S_4O_6^{2-}_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)}$

Données :

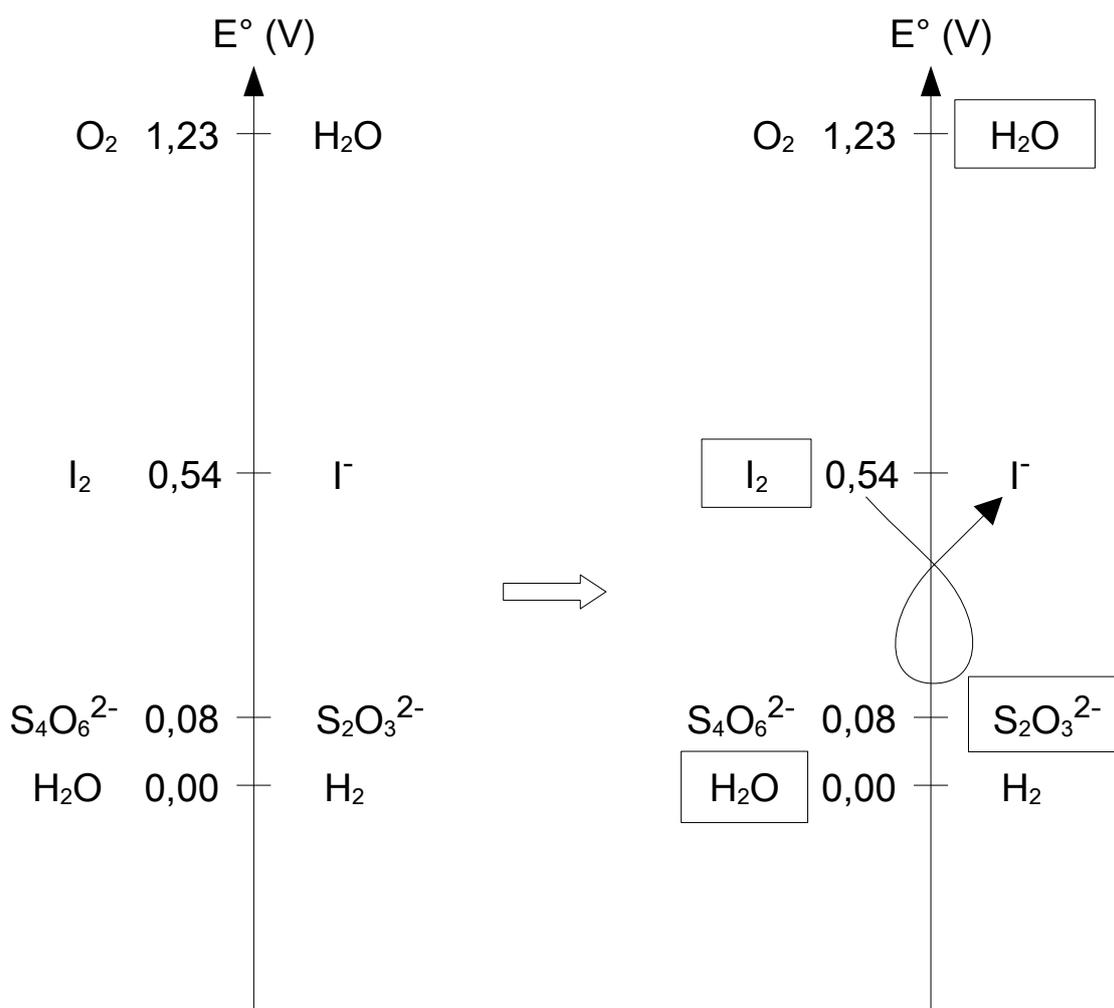
$$E^\circ(Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}) = 0,77\text{ V} ; E^\circ(Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}) = 0,34\text{ V} ; E^\circ(Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}) = -0,76\text{ V}.$$

#### III.2. Prévion à partir des potentiels standard $E^\circ$

Une autre approche pour prévoir l'existence ou non de réaction consiste à :

1. tracer un axe vertical en potentiel standard  $E^\circ$  et placer les couples : réducteur à droite de l'axe, oxydant à gauche.
2. entourer toutes les espèces présentes (y compris l'eau).
3. tracer une boucle comme un "gamma" manuel entre le réducteur présent le plus fort (le plus en bas à droite) et l'oxydant présent le plus fort (le plus en haut à gauche).

Si la boucle est tracée dans le sens naturel (de la gauche vers la droite) une réaction entre ces deux espèces est à envisager : c'est la "règle du gamma".



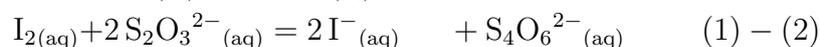
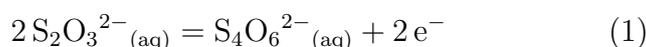
**Application 13** Refaire les prévisions de l'application précédente avec l'outil de "la règle du gamma".

### III.3. Ecriture de l'équation et constante d'équilibre

On souhaite écrire l'équation de la réaction entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre. Pour cela :

1. On écrit les demi-équations caractéristiques de chaque couple,
2. On les combine de manière à simplifier les électrons  $e^-$  en veillant à ce que les réactifs présents soient à gauche dans l'équation.

Par exemple pour la réaction entre le diiode et l'ion thiosulfate :



Une réaction d'oxydoréduction met donc en jeu le transfert d'un (ou plusieurs) électron(s) d'une espèce chimique à une autre.

**♥ A retenir**

La constante d'équilibre  $K^\circ$  associée vaut :

$$K^\circ = 10^{n_{\text{éch}} \frac{E^\circ(\text{oxydant}) - E^\circ(\text{réducteur})}{0,06}}$$

où  $n_{\text{éch}}$  représente le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction,  $E^\circ(\text{oxydant})$  le potentiel standard  $E^\circ$  du couple dont l'oxydant réagit et  $E^\circ(\text{réducteur})$  le potentiel standard  $E^\circ$  du couple dont le réducteur réagit.

Soit ici  $K^\circ = 10^{2 \times \frac{0,54 - 0,08}{0,06}} = 10^{15,3}$ . Il est donc très aisé de prévoir rapidement si les réactions qui peuvent se dérouler possèdent une grande constante d'équilibre ou non.

**Application 14** Calculer les constantes d'équilibre des réactions prévues dans l'application précédente.

**🔍 Remarque**

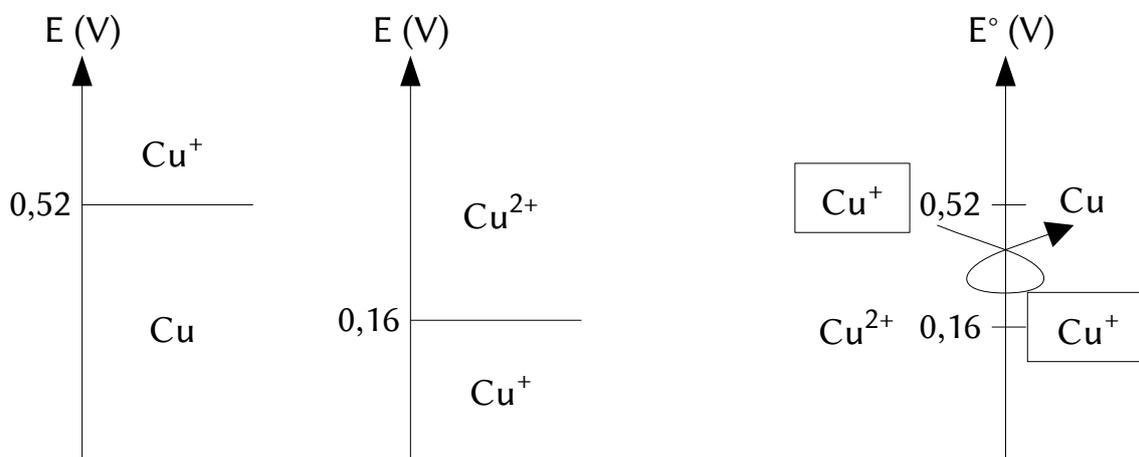
Il est courant d'avoir des valeurs de constantes d'équilibre très élevées en oxydoréduction.

La connaissance de la valeur de la constante d'équilibre permet d'effectuer des bilans de matière à l'aide de tableaux d'avancements comme aux chapitres TRF 01 et TRF 04. Une fois ce bilan de matière effectué, on peut réitérer la démarche pour prévoir si d'autres réactions peuvent se dérouler dans le milieu étudié.

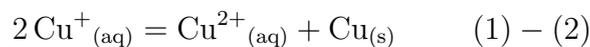
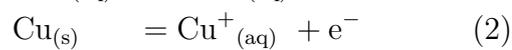
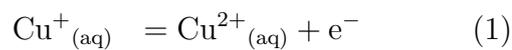
**III.4. Dismutation et médiamutation****♥ A retenir**

Quand une espèce est à la fois l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre elle peut réagir avec elle-même, c'est la réaction de dismutation. La réaction inverse est appelée médiamutation.

Par exemple, l'ion  $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$  appartient à deux couples distincts :  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$  ( $E^\circ = 0,16 \text{ V}$ ) et  $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$  ( $E^\circ = 0,52 \text{ V}$ ).



La figure précédente montre que la réaction de l'ion  $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$  avec lui-même est à envisager. L'équation correspondante est :



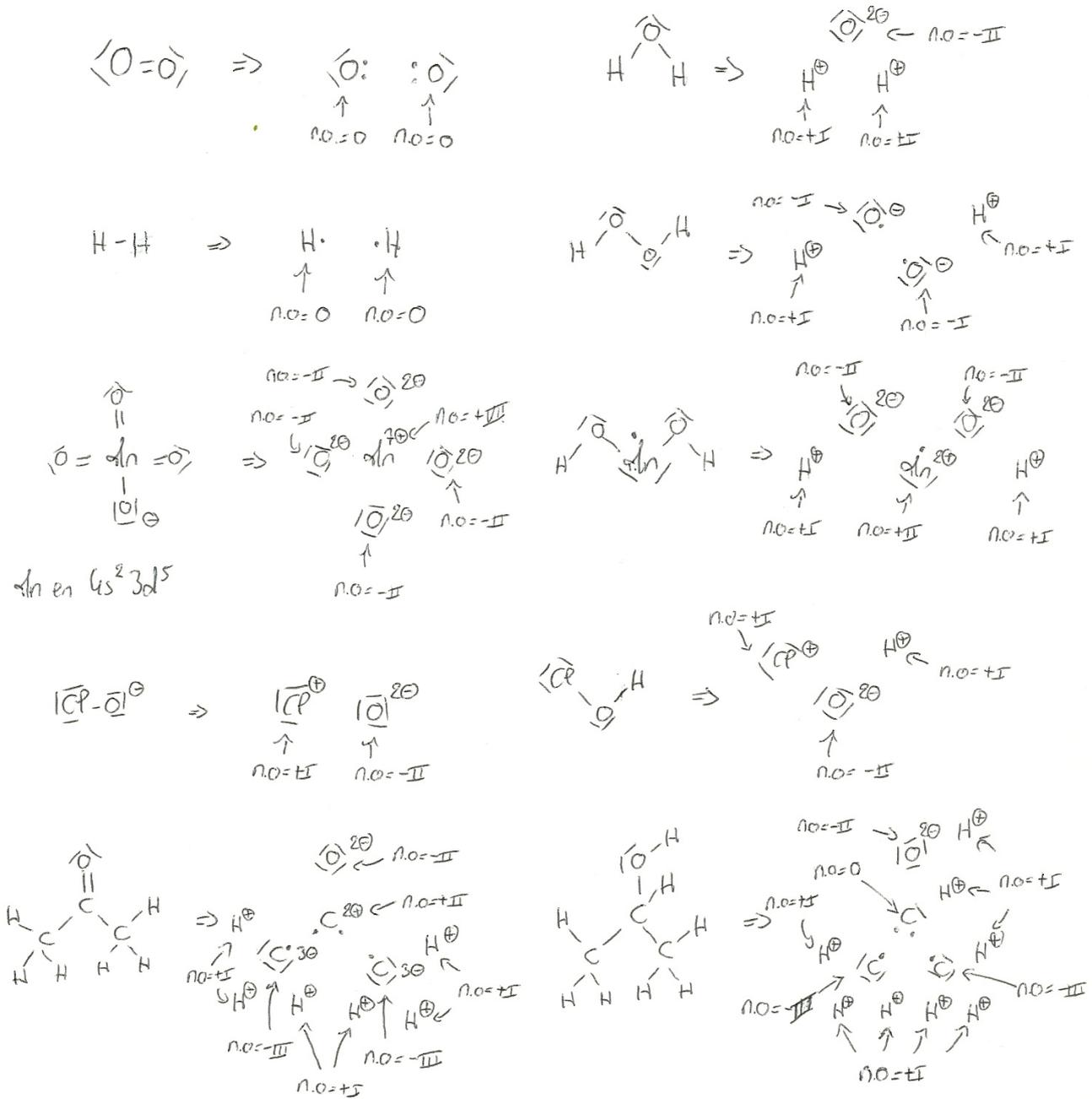
La constante d'équilibre associée vaut :

$$K^\circ = 10^{\frac{0,52-0,16}{0,06}} = 10^{6,0}$$

La valeur élevée confirme que l'ion  $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$  n'est pas stable et qu'il se dismute.

## Corrections

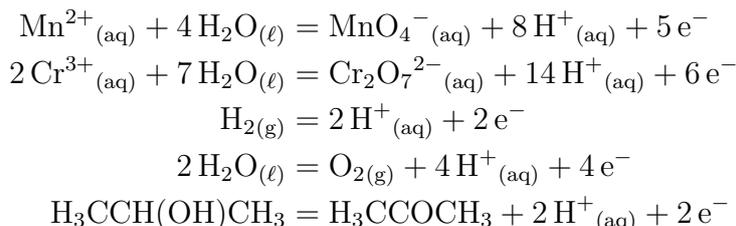
**Application 1** n.o.(Fe dans Fe) = 0 et n.o.(Fe dans Fe<sup>2+</sup>) = +II car ce sont directement les charges pour des édifices contenant un seul atome.



### Application 2

MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$x + 4 \times (-2) = -1 \Leftrightarrow x = 7$	n.o.(Mn dans MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) = +VII
Mn(OH) <sub>2</sub>	$x + 2 \times (-2) + 2 \times (+1) = 0 \Leftrightarrow x = 2$	n.o.(Mn dans Mn(OH) <sub>2</sub> ) = +II
ClO <sup>-</sup>	$x + 1 \times (-2) = -1 \Leftrightarrow x = 1$	n.o.(Cl dans ClO <sup>-</sup> ) = +I
HOCl	$x + 1 \times (-2) + 1 \times (+1) = 0 \Leftrightarrow x = 1$	n.o.(Cl dans HOCl) = +I

**Application 3** Le soufre appartient à troisième période et la quatrième colonne du bloc p donc sa configuration électronique à l'état fondamental est 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>4</sup>. Il peut donc conduire au n.o. +VI (1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup>) au maximum, -II au minimum (1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup>) (cf. H<sub>2</sub>S et SF<sub>6</sub>).

**Application 4**

**Application 5**

1.  $2 \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$
2.  $2 \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + 6 \text{e}^{-}$
3.  $2 \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + 14 \text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 6 \text{e}^{-}$
4.  $2 \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 7 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + 14 \text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 6 \text{e}^{-}$

**Application 6** Le meilleur oxydant est  $\text{F}_{2(\text{g})}$  car c'est l'oxydant du couple de potentiel standard le plus élevé.

**Application 7** Le meilleur réducteur est l'élément le plus à gauche dans la période, c'est-à-dire le fer, puis dans l'ordre cobalt, nickel, cuivre.

Ceci est confirmé par l'évolution des potentiels standard :  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}) = -0,44 \text{ V}$  ;  
 $E^\circ(\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Co}_{(\text{s})}) = -0,28 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Ni}_{(\text{s})}) = -0,25 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$ .

**Application 8**

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \prod_{i \neq e^-} a_{i, \text{éq}}^{\nu_i} \right) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT \ln 10}{nF \ln 10} \ln \left( \prod_{i \neq e^-} a_{i, \text{éq}}^{\nu_i} \right) \\ &= E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT \ln 10}{nF} \log \left( \prod_{i \neq e^-} a_{i, \text{éq}}^{\nu_i} \right) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left( \prod_{i \neq e^-} a_{i, \text{éq}}^{\nu_i} \right) \end{aligned}$$

**Application 9**

$$E = E^\circ(\text{MnO}_4^{-}_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}) + \frac{0,06}{5} \log \left( \frac{[\text{MnO}_4^{-}]_{\text{éq}} \times [\text{H}^{+}]_{\text{éq}}^8}{[\text{Mn}^{2+}]_{\text{éq}} \times 1^4 \times (C^\circ)^8} \right)$$

$$E = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}/\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}) + \frac{0,06}{6} \log \left( \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{éq}} \times [\text{H}^{+}]_{\text{éq}}^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]_{\text{éq}}^2 \times 1^7 \times (C^\circ)^{13}} \right)$$

$$E = E^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}/\text{H}_{2(\text{g})}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^{+}]_{\text{éq}}^2 P^\circ}{C^\circ P_{\text{H}_2, \text{éq}}} \right)$$

$$E = E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P_{\text{O}_2, \text{éq}} \times [\text{H}^{+}]_{\text{éq}}^{14}}{1^2 \times P^\circ \times (C^\circ)^4} \right)$$

$$E = E^\circ(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}}{1^1 \times C^\circ} \right)$$

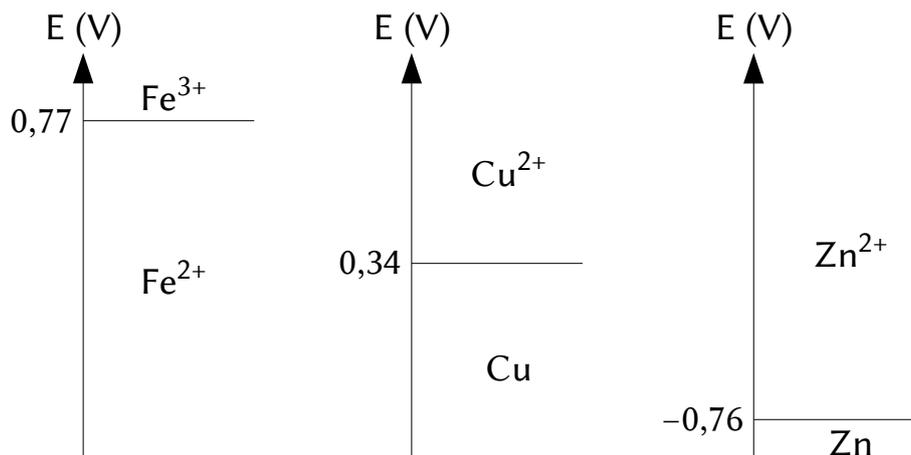
**Application 10**

$$[\text{Ox}]_{\text{éq}} > [\text{Red}]_{\text{éq}} \Leftrightarrow \frac{[\text{Ox}]_{\text{éq}}}{[\text{Red}]_{\text{éq}}} > 1 \Leftrightarrow \log\left(\frac{[\text{Ox}]_{\text{éq}}}{[\text{Red}]_{\text{éq}}}\right) > 0 \Leftrightarrow E^\circ + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{[\text{Ox}]_{\text{éq}}}{[\text{Red}]_{\text{éq}}}\right) > E^\circ$$

donc  $E > E^\circ$ .

**Application 11**  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$  car il s'agit du potentiel de la frontière entre le domaine de prédominance de  $\text{Fe}^{3+}$  et celui de  $\text{Fe}^{2+}$ .

**Application 12** Diagrammes de prédominance et d'existence complémentaires :



- $\text{I}_{2(\text{aq})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  : domaine commun, et deux oxydants qui ne peuvent pas réagir ensemble.
- $\text{I}_{2(\text{aq})} + \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  : domaine commun, pas de réaction.
- $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})}$  : domaines disjoints, réaction envisageable (il s'agit de la réaction de la pile Daniell).
- $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})}$  : domaines disjoints, réaction envisageable.
- $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} + \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  : domaine commun pas de réaction.

**Application 13** Correction au tableau.

**Application 14**

- $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$  :  $K^\circ = 10^{2 \times \frac{0,34 - (-0,76)}{0,06}} = 10^{36,7}$
- $2 \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})} = 2 \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{s})}$  :  $K^\circ = 10^{2 \times \frac{0,77 - 0,34}{0,06}} = 10^{14,3}$