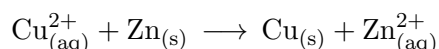


1 Oxydants et réducteurs

1.1 Introduction

Observation expérimentale (vidéo). On place du zinc dans une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) : une réaction se produit avec formation de cuivre solide et d'ions zinc. Les ions cuivre sont consommés. La transformation chimique se produisant est le bilan :

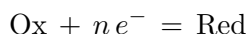


1.2 Oxydants et réducteurs, réactions rédox

1.2.1 Définition

Définition.

- ▷ Un **oxydant** est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons.
 - ▷ Un **réducteur** est une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons.
- À un oxydant correspond un réducteur relié par une demi-équation électronique :



qui définit un couple d'oxydoréduction Ox/Red (toujours dans ce sens).

Exemple

- le cuivre : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$: l'ion $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ est un oxydant, le cuivre métallique est un réducteur ;
- le zinc : $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 e^- = \text{Zn}_{(\text{s})}$: de même ;
- le dichlore : $\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 e^- = 2\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$: le dichlore $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ est un oxydant, l'ion chlorure $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ est un réducteur.

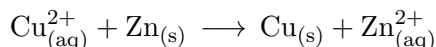
1.2.2 Réaction d'oxydoréduction

Définition. Une réaction d'oxydoréduction est une réaction de transfert d'électrons entre deux espèces.

- ▷ L'oxydant capte un ou plusieurs électrons, il subit une **réduction** ;
- ▷ Le réducteur cède un ou plusieurs électrons, il subit une **oxydation**.

Il n'y a pas d'électrons dans le bilan.

Exemple



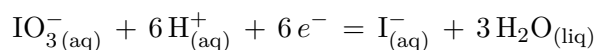
- L'ion cuivre $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ est un oxydant, le zinc métallique $\text{Zn}_{(\text{s})}$ un réducteur.
- L'ion cuivre $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ est réduit en cuivre métallique $\text{Cu}_{(\text{s})}$ (par le réducteur $\text{Zn}_{(\text{s})}$).

— Le zinc $\text{Zn}_{(s)}$ est oxydé en ions zinc $\text{Zn}_{(aq)}^{2+}$ (par l'oxydant $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$).

1.2.3 Équilibrage des demi-équations rédox

On ne traitera que des espèces en solution aqueuse. Ainsi, en milieu aqueux, on équilibrera les demi-équations rédox avec l'eau $\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$ et les ions $\text{H}_{(aq)}^+$.

Exemple

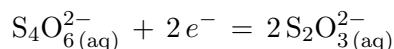


Méthode.

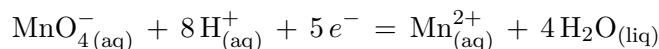
1. Équilibrer les éléments chimiques autres que l'oxygène et l'hydrogène ;
2. équilibrer les oxygènes avec l'eau liquide ;
3. équilibrer les hydrogène avec $\text{H}_{(aq)}^+$;
4. équilibrer les charges avec des électrons.

Exemples. En gras les noms d'espèces à connaître :

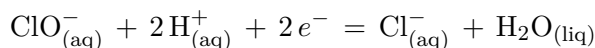
▷ couple $\text{S}_4\text{O}_{6(aq)}^{2-}/\text{S}_2\text{O}_{3(aq)}^{2-}$ (ions tétrathionate / **ion thiosulfate**) :



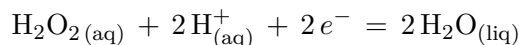
▷ couple $\text{MnO}_{4(aq)}^-/\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$ (**ion permanganate** / ion manganèse (II)) :



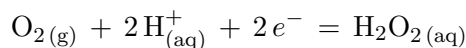
▷ couple $\text{ClO}_{(aq)}^-/\text{Cl}_{(aq)}^-$ (**ion hypochlorite** / **ion chlorure**) :



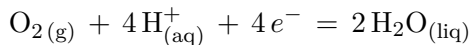
▷ couple $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}/\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$ (**eau oxygénée** / eau) :



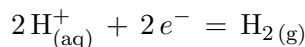
▷ couple $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$ (dioxygène / **eau oxygénée**) :



▷ couple $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$:



▷ couple $\text{H}_2\text{O}_{(liq)}/\text{H}_{2(g)}$:



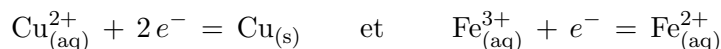
1.2.4 Équilibrage des réactions rédox

Pour équilibrer les réactions d'oxydoréduction, on écrit les deux demi-équations électroniques qui correspondent aux deux couples, on les multiplie pour avoir le même nombre d'électrons échangés de part et d'autre puis on les ajoute.

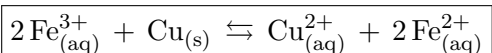
Application

1. Écrire et équilibrer la réaction entre $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{Cu}_{(\text{s})}$. Les couples mis en jeu sont $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.

On écrit les deux demi-équations :

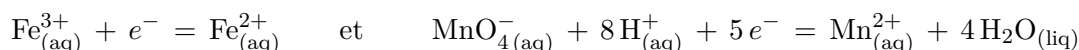


Il faut multiplier la deuxième équation par 2 pour éliminer les électrons :

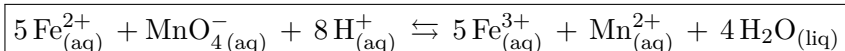


2. Écrire et équilibrer la réaction entre $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{-}$. Les couples mis en jeu sont $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{-}/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.

On écrit les deux demi-équations :

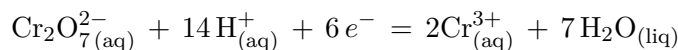
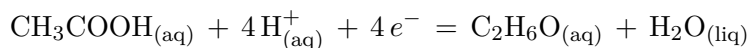


Il faut multiplier la première équation par 5 pour éliminer les électrons :

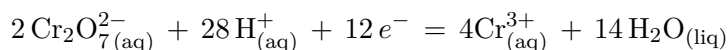
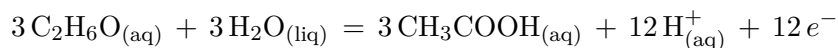


3. Écrire la réaction d'oxydoréduction entre les ions dichromates $\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-}$ et l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(\text{aq})}$. On fera intervenir les couples $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(\text{aq})}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-}/\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$.

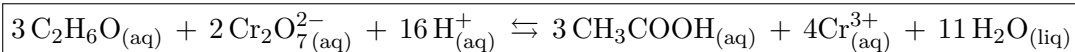
On commence par écrire les deux demi-réactions :



De façon à éliminer les électrons et faire apparaître les réactifs, on multiplie ces équations par 3 et 2 :



On les additionne et on simplifie. On vérifie enfin que la réaction est équilibrée (éléments et charge).



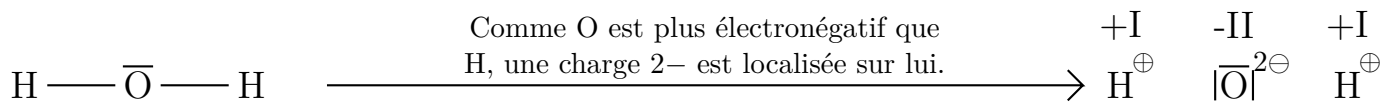
Attention

- Il n'y a pas d'électrons dans le bilan.
- Révérer l'équilibrage (élément et charges) à la fin !

1.3 Nombre d'oxydation

1.3.1 Introduction

Le nombre d'oxydation est un nombre algébrique qui caractérise l'état d'oxydation d'un élément dans un édifice polyatomique (molécule, ion, ...). Le nombre d'oxydation est noté en chiffres romains. Il quantifie la « charge » porté par l'élément dans l'édifice.



1.3.2 Règles de calcul

1. Par conservation de la charge, la somme des nombres d'oxydation des éléments composant une molécule est égale à la charge globale de la molécule ;
2. sauf si cela remet en cause la règle précédente, on prendra n.o. (H) = +I ;
3. sauf si cela remet en cause les règles précédentes, on prendra n.o. (O) = -II.

Exemple

- Dans le cuivre métallique $\text{Cu}_{(s)}$, le nombre d'oxydation du cuivre est égal à la charge soit 0.
- Dans l'ion cuivre $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$, le nombre d'oxydation du cuivre est égal à la charge soit +II.
- Dans l'ion fer $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$, le nombre d'oxydation du fer est égal à la charge soit +III.
- Dans le dioxygène gazeux $\text{O}_{2(g)}$, le nombre d'oxydation de l'oxygène est tel que $2 \times \text{n.o. (O)} = 0$ (la charge de la molécule) donc $\text{n.o. (O)} = 0$.
- Dans l'eau $\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$, on a $2 \times \text{n.o. (H)} + \text{n.o. (O)} = 0$. On pose $\text{n.o. (H)} = +\text{I}$ donc celui de l'oxygène est $\text{n.o. (O)} = -\text{II}$.
- Dans l'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$, on réalise le même raisonnement : le nombre d'oxydation de l'hydrogène est +I donc celui de l'oxygène est $\text{n.o. (O)} = -\text{I}$.
- Dans l'ion iodate $\text{IO}_3^{-}(aq)$, on a $\text{n.o. (I)} + 3 \times \text{n.o. (O)} = -1$. On pose $\text{n.o. (O)} = -\text{II}$ donc celui de l'iode est +V.
- Dans l'ion hydrogénosulfate $\text{HSO}_4^{-}(aq)$, on a $\text{n.o. (H)} + \text{n.o. (S)} + 4 \times \text{n.o. (O)} = -1$. On pose d'abord $\text{n.o. (H)} = +\text{I}$, puis $\text{n.o. (O)} = -\text{II}$ ainsi celui du soufre est $\text{n.o. (S)} = +\text{VI}$.

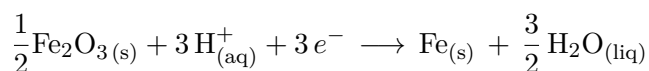
1.3.3 Interprétation

- Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation augmente. Exemple :



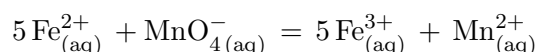
Le cuivre passe du nombre d'oxydation 0 à +II.

- Lorsqu'un élément est réduit, son nombre d'oxydation diminue. Exemple :

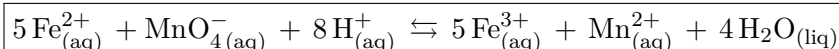


Le fer passe du nombre d'oxydation +III à 0.

Dans une réaction, la somme des nombres d'oxydation reste constante. On peut d'ailleurs les utiliser afin d'équilibrer une réaction d'oxydoréduction. Dans l'exemple de la réaction entre les ions $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ et les ions permanganate $\text{MnO}_4^{-}(aq)$, le nombre d'oxydation du fer augmente de 1 tandis que celui du manganèse diminue de 5 (il passe de +VII à +II). Ainsi, il faut 5 ions fer pour un ion manganèse, on écrit alors :



et on termine l'équilibrage avec $\text{H}_{(aq)}^{+}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$:



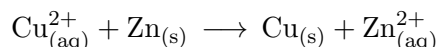
1.3.4 Lien entre nombre d'oxydation et position dans la classification

- ▷ Lorsqu'un élément est oxydé, le plus grand nombre d'oxydation accessible est le nombre d'électrons de valence (exemple Na : un électron dans la couche de valence ; Mg, deux) ;
- ▷ les métaux sont peu électronégatifs : ils sont facilement oxydés et ne peuvent pas avoir des nombres d'oxydation négatifs ;
- ▷ lorsqu'un élément est réduit, le plus petit nombre d'oxydation accessible correspond au nombre d'électrons manquant pour atteindre la configuration du gaz noble (exemple F : un électron manquant ; O, deux) ;

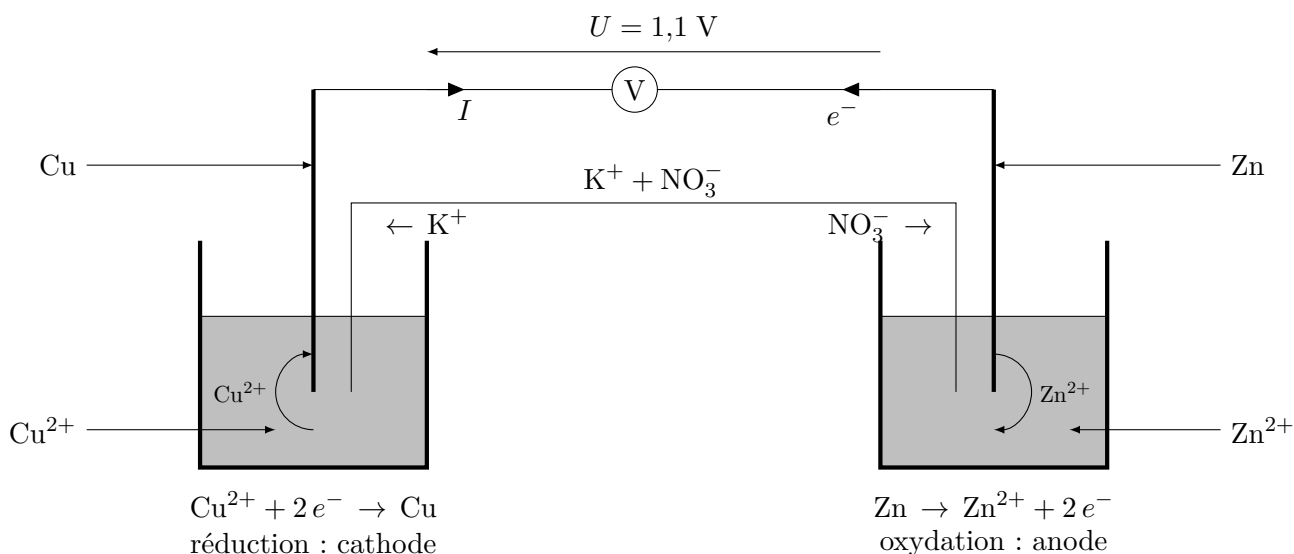
2 Piles

2.1 Introduction

Lorsque l'on met en contact un oxydant et un réducteur, il y a transfert d'électrons du réducteur vers l'oxydant. Dans l'expérience d'introduction, il s'est passé par exemple :



Réalisation d'une pile. On peut imposer le transfert des électrons se fasse par un circuit électrique extérieur. On peut mettre en évidence une différence de potentiel avec un voltmètre.



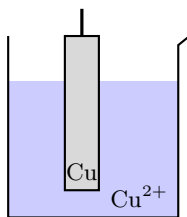
- Dans le bilan ci-dessus, c'est l'ion cuivre qui subit une réduction, et le zinc solide qui subit une oxydation, d'où le sens des demi-équations.
- On en déduit le sens de circulation des électrons (les électrons sont produits du côté de l'électrode de zinc). Le sens du courant est inverse de celui des électrons.
- À gauche, on consomme des cations, les ions K^+ du pont salin viennent rétablir la neutralité. À droite, on produit des cations, les anions du pont salin viennent rétablir la neutralité.

La pile cuivre-zinc ci-dessus est nommée pile Daniell.

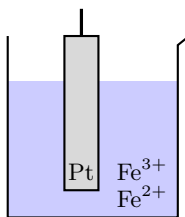
Définition.

- ▷ Une **demi-pile** est constituée par deux espèces d'un couple rédox en contact, associé à une électrode ;
- ▷ une **électrode** désigne le métal de la demi-pile qui plonge dans la solution ;
- ▷ un **pont salin** est un tube contenant des ions en solution. Pour éviter un phénomène de vases communicants, la solution est gélifiée ;
- ▷ une pile est la réunion de deux demi-piles, lorsque le transfert d'ions est possible *via* un pont salin.

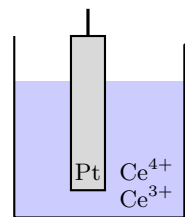
Exemple



Demi-pile Cu^{2+}/Cu
Électrode de cuivre



Demi-pile $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
Électrode de platine



Demi-pile $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$
Électrode de platine

Le platine est ici utilisé comme métal peu oxydable, afin d'assurer le contact électrique avec la solution.

Définition. Dans chaque demi-pile, se produit un processus d'oxydation ou de réduction.

- ▷ L'électrode où se passe la réduction est nommée **cathode** ;
- ▷ celle où se passe l'oxydation est nommée **anode**.

Les électrons sont alors produits à l'endroit où se passe l'oxydation pour aller au lieu où se passe la réduction. Les électrons sont donc produits à l'anode et vont à la cathode.

Remarque. Schématiquement, la pile Daniell se note



Un trait sépare l'électrode et les espèces en solution, un double trait symbolise le pont salin. Par convention, le pôle négatif est à gauche et le pôle positif à droite.

2.2 Potentiel d'électrode

Définition. La valeur de la tension mesurée aux bornes d'une pile qui ne débite pas est nommée **force électromotrice**.

On peut attribuer à chaque demi-pile un potentiel d'électrode. Alors, la force électromotrice e d'une pile est :

$$e = E(\text{Électrode 2}) - E(\text{Électrode 1})$$

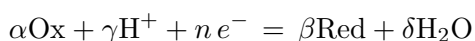
Pour définir ce potentiel de façon absolue, on le définit par rapport à une électrode de référence : l'**électrode standard à hydrogène** (ESH).

Remarque. L'ESH est composée d'une électrode de platine trempant dans une solution d'ions H_3O^+ à pH nul, en contact avec du dihydrogène gazeux à 1 bar : son potentiel est nul par définition.

En pratique pour mesurer les potentiels d'électrode, on n'utilise pas l'électrode standard à hydrogène, peu pratique, mais :

- l'électrode au calomel saturé, utilisant le couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(\text{liq})}$ et une solution saturée de chlorure de potassium saturée fixant $[\text{Cl}^-]$: son potentiel est de 0,246 V ;
- l'électrode au chlorure d'argent, utilisant le couple $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}$ et une solution saturée d'ions chlorure de concentration $[\text{Cl}^-]$ connue.

Définition. On appelle potentiel rédox d'un couple le potentiel d'une demi-pile siège de la demi-réaction :



Formule de Nernst. Le potentiel électrique d'une solution est donné par la **formule de Nernst** approchée à 298 K

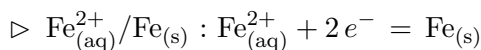
$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{u}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha [\text{H}^+]^\gamma}{a(\text{Red})^\beta} \right)$$

- E est le potentiel et s'exprime en volts ;
- E° est le potentiel standard du couple Ox/Red à la température T ;
- $u = 0,06 \text{ V}$ à 25°C ;
- n est le nombre d'électrons de la demi-équation électronique ;
- $a(\text{Ox})$ et $a(\text{Red})$ sont les activités des oxydants et réducteurs (voir définition du quotient réactionnel).

Méthode. Pour écrire le potentiel d'une solution, on commence par écrire la demi-équation correspondante puis on écrit la formule de Nernst.

Application

Exprimer les potentiels d'électrode des couples suivants

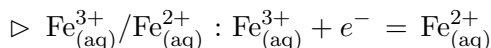


$$E = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log ([\text{Fe}^{2+}])$$

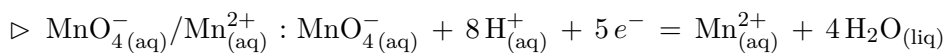
Remarquons que si l'on écrit la demi-équation ainsi : $\frac{1}{2}\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + e^- = \frac{1}{2}\text{Fe}_{(\text{s})}$, on ne change rien :

$$E = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{1} \log ([\text{Fe}^{2+}]^{1/2}) = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log ([\text{Fe}^{2+}])$$

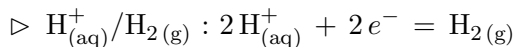
L'application de la formule de Nernst ne dépend heureusement pas du choix des coefficients stoechiométriques.



$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$



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



$$E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2 p^\circ}{p_{\text{H}_2}} \right)$$

Remarque. La valeur de 0,06 V dépend de la température. En réalité, le préfacteur est :

$$\frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} = 0,06 \text{ V} \quad \text{à} \quad 298 \text{ K}$$

Calcul de la force électromotrice de la pile Daniell. On donne $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$, et les concentrations en ions cuivre et zinc dans chacun des demi-piles $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le potentiel de la demi-pile de gauche est :

$$E_G = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log([\text{Cu}^{2+}]) = 0,28 \text{ V}$$

Celui de la demi-pile de droite est :

$$E_D = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log([\text{Zn}^{2+}]) = -0,82 \text{ V}$$

Ainsi :

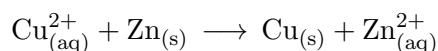
$$u = E_D - E_G = 1,10 \text{ V}$$

On retrouve la valeur mesurée expérimentalement.

Remarque. Quand la pile est épuisée, $u = 0$, cela correspond à une concentration en ions cuivre quasi-nulle.

2.3 Quantité d'électricité dans une pile

L'équation de la réaction de la pile est :



Tant qu'elle débite, cette réaction se produit : une pile est un système qui n'est pas à l'équilibre chimique. Lorsque $Q_r = K$, la pile est épuisée.

Quand un atome de zinc est oxydé en Zn^{2+} , deux électrons sont produits à l'anode et vont vers la cathode où un atome de cuivre est produit. Ainsi, lorsque ξ_{eq} moles de Zn (ou de Cu^{2+}) réagissent, $2\xi_{\text{eq}}$ moles d'électrons circulent dans le circuit.

Dans $2\xi_{\text{eq}}$ moles d'électrons, il y a $2\xi_{\text{eq}}\mathcal{N}_A$ électrons. La charge d'un électron est $-e$ donc la charge des $2\xi_{\text{eq}}$ moles d'électrons est $2\xi_{\text{eq}}\mathcal{N}_A e$ (en valeur absolue).

La quantité d'électricité, en coulomb, est la charge que peut délivrer la pile jusqu'à épuisement. Elle vaut :

$$Q = n\xi_{\text{eq}}\mathcal{F}$$

où n désigne le nombre d'électrons échangés dans la réaction (par unité d'avancement), ξ_{eq} l'avancement final et $\mathcal{F}$ la constante de Faraday valant

$$\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 96485 \text{ C/mol}$$

Elle représente la charge électrique d'une mole d'électrons.

Application

Pour la pile Daniell, posons $V = 100 \text{ mL}$ et supposons le zinc en excès. On admet que la réaction est totale soit $\xi_{\text{eq}} = \xi_{\text{max}} = cV = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Donc :

$$Q = 2\xi_{\text{eq}}\mathcal{F} = 193 \text{ C} \approx 0,05 \text{ A} \cdot \text{h}$$

3 Les réactions d'oxydo-réduction

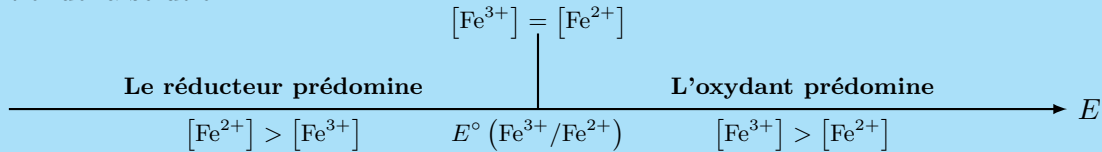
3.1 Diagramme de prédominance

Considérons la demi-équation électronique du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. La formule de Nernst donne alors :

$$E = E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

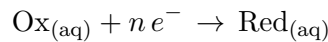
Ainsi, si $E > E^\circ$, on a $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$ et donc l'oxydant domine sur le réducteur. Inversement, si $E < E^\circ$, le réducteur domine.

On peut définir, en solution aqueuse, le diagramme de prédominance d'un couple rédox en fonction du potentiel de la solution.



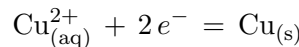
⚠ Attention

Ce raisonnement n'est valable que dans le cas d'un couple :

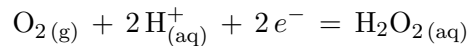


On ne traite alors pas les cas où :

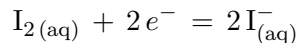
- une espèce solide ou le solvant intervient, comme pour le couple $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$:



- une espèce gaz intervient, comme dans le couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$:



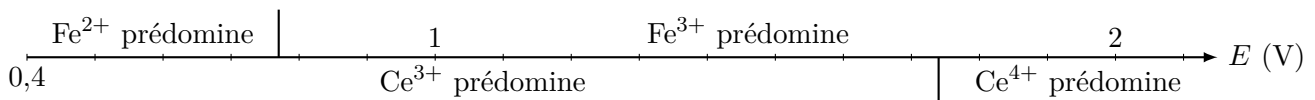
- les ions $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ interviennent, comme dans l'exemple ci-dessus ;
- des coefficients stoechiométrique interviennent, comme dans le couple $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}_{(\text{aq})}^-$:



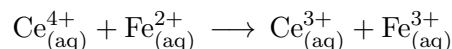
C'est l'objet du chapitre suivant.

3.2 Aspect qualitatif : le sens de réaction

Considérons les couples $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ et $(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})$. On donne $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,74 \text{ V}$. Établissons les diagrammes de prédominance de ces deux couples :



On remarque que les ions Ce^{4+} et Fe^{2+} ne peuvent pas coexister au même potentiel. Ainsi, si on les met en contact, ils vont réagir selon la réaction :

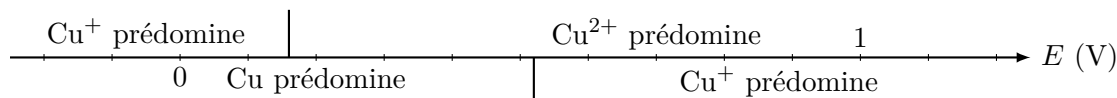


Remarque. Le critère pour supposer la réaction quantitative est la limite de la zone de majorité. Elle intervient ici à $E^\circ \pm 0,06$ V. Ainsi, dans le cas des couples rédox, on confondra souvent zone de prédominance et zone de majorité.

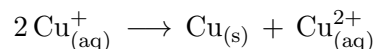
Cas particulier : dismutation et médiamutation. Une espèce qui est à la fois oxydant dans un couple et réducteur dans un autre est susceptible d'être instable.

Exemple

L'ion Cu^+ intervient dans le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ et dans le couple Cu^+/Cu .



Spontanément, la réaction :

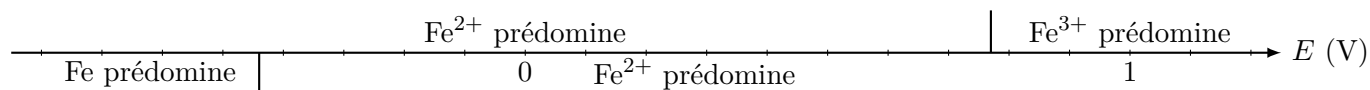


se produit.

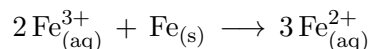
Définition. Une réaction dans laquelle le réactif est le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple est appelée dismutation.

Exemple

L'ion Fe^{2+} intervient dans le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et dans le couple Fe^{2+}/Fe .



Spontanément, la réaction :



se produit.

Définition. Une réaction dans laquelle le produit est le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple est appelée médiamutation.

Remarque. Comme il est fréquent que des ions H^+ interviennent dans les demi-équations, le caractère favorisé de la dismutation ou de la médiamutation dépend du pH. Nous en parlerons de façon détaillée au prochain chapitre.

3.3 Aspect quantitatif : les constantes d'équilibres

Reprenons les deux couples précédents ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) et ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$). Écrivons les deux demi-équations et les formules de Nernst correspondantes :

$$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + e^- = \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \quad \text{soit} \quad E_1 = E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$$

$$\text{Ce}_{(\text{aq})}^{4+} + e^- = \text{Ce}_{(\text{aq})}^{3+} \quad \text{soit} \quad E_2 = E^\circ (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}\right)$$

Or en mélangeant les deux espèces, elles se trouvent dans la même solution.

On a unicité du potentiel d'une solution : en présence de plusieurs couples rédox dans la solution, les potentiels rédox des différents couples sont égaux à l'équilibre.

Ainsi, à l'équilibre :

$$E_1 = E_2$$

Donc :

$$E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}} \right) = E^\circ (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]_{\text{eq}}}{[\text{Ce}^{3+}]_{\text{eq}}} \right)$$

On veut mettre en évidence la constante de réaction :

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} \times [\text{Ce}^{3+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{Ce}^{4+}]_{\text{eq}}}$$

$$0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}} \right) - 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]_{\text{eq}}}{[\text{Ce}^{3+}]_{\text{eq}}} \right) = E^\circ (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

$$\log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} \times [\text{Ce}^{3+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{Ce}^{4+}]_{\text{eq}}} \right) = \frac{E^\circ (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}{0,06}$$

D'où :

$$K = 10^{\frac{E^\circ (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}{0,06}}$$

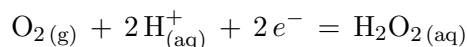
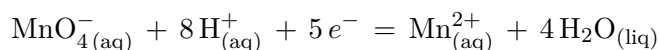
Méthode. Pour trouver la constante d'équilibre d'une réaction rédox :

1. on écrit les demi-équations ;
2. on les combine de sorte à éliminer les électrons du bilan ;
3. on écrit les formules de Nernst pour les deux demi-équations électroniques **multipliées** ;
4. on écrit ensuite l'égalité entre les deux potentiels ;
5. on fait apparaître la constante de réaction d'oxydoréduction. Elle dépend des potentiels standard et du nombre d'électrons échangés.

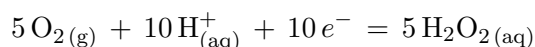
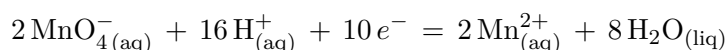
Application

Écrire la réaction entre l'eau oxygénée et l'ion permanganate ; calculer la constante de réaction. On donne $E_1^\circ = E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$ et $E_2^\circ = E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$.

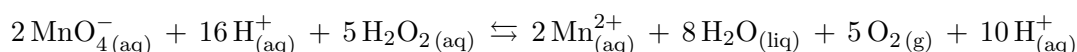
On écrit les deux demi-équations :



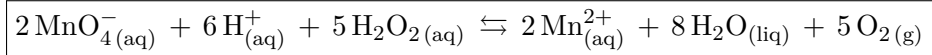
On doit multiplier les demi-équations par 2 et par 5 pour éliminer les électrons :



L'équation est donc :



Soit :



On écrit les formules de Nernst correspondantes (en utilisant les demi-équations multipliées) :

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{(p_{\text{O}_2}/p^\circ)^5 \times [\text{H}^+]^{10}}{[\text{H}_2\text{O}_2]^5} \right)$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16}}{[\text{Mn}^{2+}]^2} \right)$$

À l'équilibre $E_1 = E_2$ ainsi :

$$\frac{0,06}{10} \log \left(\frac{(p_{\text{O}_2}^{\text{eq}}/p^\circ)^5 \times [\text{H}^+]_{\text{eq}}^{10}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eq}}^5} \right) - \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]_{\text{eq}}^2 [\text{H}^+]_{\text{eq}}^{16}}{[\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}}^2} \right) = E_2^\circ - E_1^\circ$$

On met en évidence K :

$$\frac{0,06}{10} \log \left(\frac{(p_{\text{O}_2}^{\text{eq}}/p^\circ)^5 \times [\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}}^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eq}}^5 \times [\text{MnO}_4^-]_{\text{eq}}^2 \times [\text{H}^+]_{\text{eq}}^6} \right) = E_2^\circ - E_1^\circ$$

Soit :

$$\begin{aligned} \frac{0,06}{10} \log (K) &= E_2^\circ - E_1^\circ \\ \log K &= \frac{10 \left(E^\circ (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - E^\circ (\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) \right)}{0,06} = 138 \end{aligned}$$

Ainsi $K = 10^{138}$.