

Chapitre C5 : Oxydoréduction

Les réactions d'oxydoréductions sont des réactions où il y a un **transfert d'électrons** entre espèces chimiques. C'est un type de réactions important dans divers domaines : stockage d'énergie (piles, accumulateurs), contrôles de qualité des solutions aqueuses (de l'eau potable par exemple), fabrication des métaux à partir des oxydes extraits des minerais, combustion (qui est une réaction d'oxydoréduction), corrosion des métaux, chimie organique...

Plan du cours

I. Oxydants et réducteurs	2
A. Couple oxydant-réducteur	2
B. Nombre d'oxydation	4
C. Équation de réaction d'oxydoréduction	6
II. Piles électrochimiques	8
A. Présentation sur l'exemple de la pile Daniell	8
B. Bilans de charge et de matière	9
C. Potentiel d'électrode et formule de Nernst	10
D. Électrodes de référence	12
III. Equilibres d'oxydoréduction	13
A. Diagramme de prédominance	13
B. Prévion qualitative de la réaction d'oxydoréduction	13
B. Prévion quantitative de la réaction d'oxydoréduction	16

Objectifs de chapitre

- ▷ Déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans une molécule ou un ion.
- ▷ Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique.
- ▷ Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
- ▷ Connaître le nom, la nature redox et la formule chimique des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite et du peroxyde d'hydrogène.
- ▷ Savoir équilibrer une réaction d'oxydoréduction en milieu acide ou en milieu basique.
- ▷ Définir et reconnaître une réaction de dismutation ou de médiamutation.
- ▷ Savoir définir le potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction d'un couple.
- ▷ Connaître l'existence d'électrodes de référence pour la mesure du potentiel redox d'un couple.
- ▷ Connaître et utiliser la loi de Nernst.
- ▷ Décrire le fonctionnement d'une pile en raisonnant à partir du sens de la transformation chimique, ou du sens du courant dans le circuit extérieur, ou de la tension à vide (force électromotrice), ou des potentiels d'électrode.
- ▷ Établir et exploiter des diagrammes de prédominance pour prévoir les espèces majoritaires ou incompatibles.
- ▷ Prévoir qualitativement à partir des potentiels standard et/ou de diagrammes de stabilité le caractère favorisé ou non d'une réaction redox.
- ▷ Déterminer quantitativement la constante d'équilibre d'une réaction redox connaissant les potentiels standard des couples en présence.

I - Oxydants et réducteurs

I.A - Couple oxydant-réducteur

• Demi-équation redox

- ▷ Un **oxydant** est une espèce capable de **capter** un ou plusieurs électrons.
- ▷ Un **réducteur** est une espèce capable de **céder** un ou plusieurs électrons.

Demi-équation redox

L'oxydant et le réducteur d'un couple d'oxydoréduction, noté schématiquement Ox/Red, sont reliés par une **demi-équation** :



- ▶ Écrite dans le sens $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$, il s'agit d'une **réduction** (on produit le réducteur).
- ▶ Écrite dans le sens $\text{Red} = \text{Ox} + n\text{e}^-$ il s'agit d'une **oxydation** (on produit l'oxydant).

On voit bien grâce à cette demi-équation que c'est l'oxydant qui capte les électrons, et que c'est bien le réducteur qui les cède.

↪₁ Si on écrit $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$, qui est l'oxydant ? le réducteur ? Quel est le couple qui intervient ? Écrite dans ce sens, s'agit-il d'une oxydation ou d'une réduction ?

- On identifie avec $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$: Cl_2 est l'oxydant et Cl^- le réducteur.
- Le couple est donc Cl_2/Cl^- . (On écrit toujours Ox/Red)
- Telle qu'écrite, il s'agit de la réduction, puisque l'oxydant (Cl_2) est transformé en le réducteur en (Cl^-).

Remarque : il existe des **ampholytes** (ou **amphotères**) redox, qui jouent le rôle d'oxydant dans un couple et de réducteur dans un autre.

• Oxydants et réducteurs usuels (à connaître)

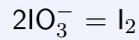
Nom	Formule	Nature	Couples usuels
Eau	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	ampholyte	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_2_{(g)}$ et $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
Ion thiosulfate	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$	ampholyte	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)} / \text{S}_{(s)}$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(aq)}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$
Ion permanganate	$\text{MnO}_4^{-}_{(aq)}$	oxydant	$\text{MnO}_4^{-}_{(aq)}/\text{Mn}^{2+}_{(aq)}$
Ion hypochlorite	$\text{ClO}^{-}_{(aq)}$	oxydant	$\text{ClO}^{-}_{(aq)}/\text{Cl}^{-}_{(aq)}$
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2_{(aq)}$	ampholyte	$\text{H}_2\text{O}_2_{(aq)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{O}_{2(aq)}/\text{H}_2\text{O}_2_{(aq)}$

• Équilibrer une demi-équation redox

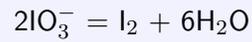
Prenons l'exemple du couple IO_3^-/I_2 pour présenter la méthode générale permettant d'équilibrer une demi-équation électronique.

Méthode n°1 : Équilibrer une demi-équation redox (en milieu acide)

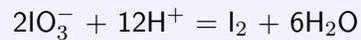
1. On équilibre l'élément principal :



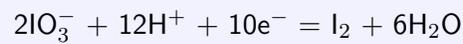
2. On équilibre l'élément oxygène à l'aide de H_2O :



3. On équilibre l'élément hydrogène à l'aide de H^+ :



4. On équilibre les charges à l'aide d'électrons :

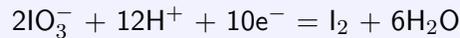
**Exercice C1 : Équilibrer des demi-équations électroniques**

▷ Équilibrer les demi-équations pour chaque couple usuel donné dans le tableau précédent.

Si on est en milieu basique (présence majoritaire d'ions hydroxyde HO^-), alors il faut équilibrer la réaction en milieu basique en faisant intervenir ces ions, à la place des ions H^+ .

Méthode n°2 : Équilibrer une demi-équation redox (en milieu basique)

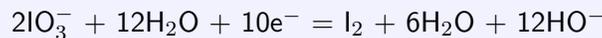
1. Équilibrer la demi-équation en milieu acide



2. On ajoute autant d'ions HO^- de part et d'autre de l'équation qu'il y a d'ions H^+ :



3. Simplifier $\text{H}^+ + \text{HO}^-$ en H_2O :



4. Simplifier les molécules d'eau de part et d'autre :

**Exercice C2 : Équilibrer des demi-équations électroniques (milieu basique)**

▷ Équilibrer la demi-équation électronique associée au couple oxydant réducteur $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ en milieu basique.

I.B - Nombre d'oxydation

- Définition et règles de calcul

Nombre d'oxydation

Le **nombre d'oxydation** (n.o) caractérise l'état d'oxydation d'un élément au sein d'un édifice moléculaire ou ionique, c'est-à-dire le déficit ou le gain en électrons de cet élément. On note ce nombre en chiffres romains.

Dans un couple Ox/Red, l'oxydant est l'espèce contenant l'élément au n.o le plus élevé, le réducteur l'espèce contenant l'élément au n.o le plus faible.

Moyen mnémotechnique : "l'**oxydant** est celui qui a le nombre d'**oxydation** le plus grand"

Méthode n°3 : Règles pour déterminer un nombre d'oxydation

- Dans une entité monoatomique, le n.o. est égal à la charge de l'entité.
▷ Ex : Le n.o du Fer dans Fe^{2+} est +II.
- n.o (H) = +I
- n.o (O) = -II.
- Dans une espèce chimique, la somme des n.o est égale à la charge de l'espèce chimique.
▷ Ex : dans MnO_4^- , on a $\text{n.o}(\text{Mn}) + 4\text{n.o}(\text{O}) = -I$ soit $\text{n.o}(\text{Mn}) = +VII$

Il existe une exception aux nombres d'oxydation de H et O, dans le cas de liaisons H-H ou O-O :

- ▷ s'il y a seulement O (O_2 , O_3) ou seulement H (H_2), le n.o. est 0 ;
- ▷ autre exemple courant, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , où $\text{n.o.}(\text{O}) = -I$.

Exercice C3 : Déterminer le n.o d'un élément dans un édifice

1. Trouver le nombre d'oxydation de : $\text{Fe}_{(s)}$, Fe dans Fe^{3+} , Cl dans Cl^- , Mn dans Mn^{2+} , Cl dans HClO_4 .
2. I_2 et IO_3^- font partie d'un couple. Qui est l'oxydant et qui est le réducteur ? (il faut calculer les n.o. de l'élément iode I dans chacune des espèces chimiques pour conclure)
3. Même question pour le couple Cr^{3+} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
4. Même question pour le couple Mn^{2+} et MnO_4^- .

• Nombres d'oxydation extrêmes d'un élément

Un élément aura tendance à céder ou gagner un certain nombre d'électrons de façon à posséder le même nombre d'électrons qu'un gaz noble (il est alors **isoélectronique** du gaz noble correspondant).

Méthode n°4 : Déterminer les n.o extrêmes d'un élément

Le nombre maximal d'électrons gagnés ou perdus par l'élément pour être isoélectronique du gaz noble correspondant représentent les valeur extrêmes du n.o de cet élément.

- Les éléments des colonnes 1 et 2 du tableau périodique (bloc s) peuvent perdre leurs électrons de valence (1 ou 2 électrons) pour être isoélectronique du gaz noble qui les précède. Ce sont généralement des **réducteurs**.
- Les éléments des colonnes 13 à 17 (bloc p) du tableau périodique, les n.o extrêmes correspondent au nombre maximal d'électrons perdus ou gagnés pour être isoélectronique du gaz noble qui les précède ou qui les suit. Ce sont généralement des **oxydants**.

Exercice C4 : Prévoir les n.o extrêmes d'un élément

▷ À l'aide du tableau périodique, prévoir les n.o extrêmes des éléments suivants : Al, C, N, O, Cl.

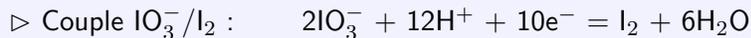
I.C - Équation de réaction d'oxydoréduction

• Établir une équation de réaction d'oxydoréduction

Une transformation d'oxydoréduction est un transfert d'électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple. Elle peut être modélisée par une réaction dont l'équation est obtenue à partir des demi-équations électroniques des couples mis en jeu. Raisonons pour cette méthode sur la réaction entre les couples Cu^{2+}/Cu et IO_3^-/I_2 .

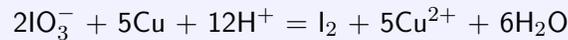
Méthode n°5 : Établir une équation d'oxydoréduction

1. Identifier les couples mis en jeu et écrire les demi-équations électroniques correspondantes.



2. Faire une combinaison linéaire des demi-équations électroniques afin qu'aucun électron n'intervienne dans l'équation bilan de la réaction.

▷ Pour éliminer les électrons, on ajoute la première et 5 fois la seconde, et l'équation bilan est :



Exercice C5 : Écrire une réaction d'oxydoréduction

1. Écrire l'équation de la réaction entre CrO_4^{2-} (appartenant au couple $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) et Fe^{2+} (appartenant au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$).

● Réaction de dismutation/médiamutation

Dismutation et médiamutation

► Une réaction de **dismutation** est une réaction où un ampholyte redox est à la fois oxydé et réduit.

► La réaction inverse est appelée réaction de **médiamutation**. Le réducteur et l'oxydant formés sont alors les mêmes.

Exercice C5 : Écrire une réaction d'oxydoréduction

1. Écrire les couples où H_2O_2 intervient en tant qu'oxydant et en tant que réducteur.

2. En déduire la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène. Justifier alors son nom commun "d'eau oxygénée".

II - Piles électrochimiques

Lorsque l'on met en solution deux couples Ox/Red, il y a réaction. L'échange d'électrons se fait directement dans la solution : on ne peut pas récupérer de courant. En revanche, une pile est un moyen d'effectuer une réaction d'oxydoréduction en faisant transiter les électrons par un circuit extérieur, et ainsi récupérer un travail électrique.

II.A - Constitution : exemple de la pile Daniell

● Présentation

La pile Daniell est représentée sur la figure 1 ci-dessous. Elle est constituée d'une plaque de zinc et d'une plaque de cuivre, plongeant dans des solutions électrolytiques contenant respectivement des ions Zn^{2+} et Cu^{2+} .

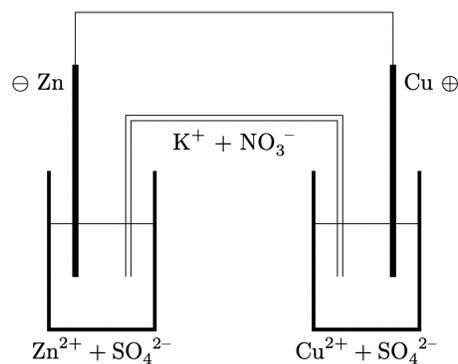


FIGURE 1 – Schéma de la pile Daniell

Constitution d'une pile

Une pile résulte de l'association de deux **demi-piles** (ou **électrodes**), qui chacune contient un couple Ox/-Red sous forme solide. Elles sont reliées entre elles par un **pont salin** (ou une membrane), qui assure **l'électroneutralité** des solutions en permettant la circulation des ions.

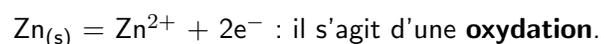
Lorsque les deux demi-piles sont reliées entre elles par un circuit extérieur (fil, dipôle, ...), on observe la circulation d'un courant électrique, ce qui traduit un transfert d'électrons entre les deux couples Ox/Red mis en jeu.

● Réactions électrochimiques dans une pile

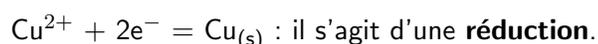
Expérimentalement sur la pile Daniell, on constate au bout d'un moment que la plaque de zinc est attaquée, et qu'il y a un dépôt supplémentaire de cuivre solide sur la plaque de cuivre.

↪ Quelles sont alors les réactions mises en jeu ?

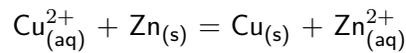
▷ Si la plaque de zinc a été attaquée, c'est que le zinc solide s'est oxydé pour former Zn^{2+} :



▷ Si du cuivre s'est déposé, c'est que le cuivre ionique s'est réduit pour former du cuivre solide :



▷ La réaction bilan s'obtient en sommant les demi-équations :



On voit également que sur l'électrode de zinc, des électrons sont produits, qui ensuite partent vers le circuit extérieur pour assurer la circulation d'un courant électrique lorsque la pile débite : l'électrode de zinc constitue donc le pôle négatif de la pile, noté \ominus . L'électrode de zinc est appelée **anode**.

Les électrons sont alors consommés du côté de l'électrode de cuivre pour former du cuivre solide : il s'agit donc du pôle positif d'une pile, noté \oplus . L'électrode de cuivre est appelée **cathode**.

La circulation du courant est également assurée par les ions dans les conducteurs ioniques (électrolytes et pont salin). Comme des cations sont formés au niveau de l'anode, il faut que des anions arrivent sur ce pôle pour que la solution reste globalement neutre.

Anode et cathode

De façon générale, dans une pile :

- ▶ L'**anode** est le siège de la réaction d'oxydation. C'est le pôle \ominus .
- ▶ La **cathode** est le siège de la réaction de réduction. C'est le pôle \oplus .

Le courant circule de pôle \oplus de la pile (cathode) vers le pôle \ominus (anode). Les électrons circulent ainsi dans le sens contraire.

Moyen mnémotechnique : anode et oxydation commencent par une voyelle, cathode et réduction par une consonne.

Remarque : on représente parfois schématiquement une pile de la manière suivante



II.B - Bilans de charge et de matière

On peut relier la charge débitée par une pile pendant un intervalle infinitésimal de temps δt à l'intensité qui la traverse selon la relation :

$$\delta q = i \delta t \quad \text{soit} \quad Q = I \Delta t$$

si l'intensité reste constante, ce qui sera vrai dans la majorité des cas. On peut également relier cette charge débitée à l'avancement de la réaction d'oxydoréduction.

Charge débitée

La charge Q débitée au bout d'une durée Δt par une pile dont les demi-équations impliquent l'échange de n électrons est donnée par :

$$Q = I \Delta t = n \mathcal{F} \xi$$

avec :

- ▷ ξ l'avancement de la réaction (réaction obtenue en sommant les demi-équations)
- ▷ $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e$ la constante de Faraday qui représente la charge électrique d'une mole d'électrons.
 $\mathcal{F} = 96400 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Remarque : on définit également la **capacité** d'une pile comme étant la charge maximale qu'elle peut débiter pendant toute sa durée de fonctionnement. On l'exprime généralement en A.h, sachant que $1 \text{ A.h} = 3600 \text{ C}$.

II.C - Potentiel d'électrode et formule de Nernst

• Force électromotrice

Si un courant circule au sein du circuit électrique formé par la pile, c'est qu'il existe une tension aux bornes de cette dernière. L'anode et la cathode ont donc des **potentiels** différents, appelés **potentiels d'électrode**.

Force électromotrice d'une pile

La **force électromotrice** (ou f.e.m) d'une pile est définie comme sa tension à vide (pour $i = 0$). Elle se mesure avec un voltmètre.

On la note $E = E_+ - E_-$, où E_+ et E_- sont les potentiels d'électrode de chaque demi-pile.

- ▶ L'électrode dont le potentiel est le plus élevé (E_+) est la **cathode**.
- ▶ L'électrode dont le potentiel est le plus faible (E_-) est l'**anode**.

Le potentiel d'une demi-pile (E_+ ou E_-) ne dépend pas de l'autre demi-pile, mais uniquement du type d'espèces chimiques présentes dans la demi-pile et de leurs concentrations ou quantités. La formule de Nernst présentée ci-après permet de calculer ces potentiels d'électrode.

• Formule de Nernst

La formule de Nernst permet de calculer les potentiels d'électrode à partir des potentiels dits **standards** des couples redox (tabulés, qui vous seront donnés dans les exercices), notés E^0 , et des différentes concentrations.

Formule de Nernst

Le potentiel d'électrode d'un couple redox, noté $E(\text{Ox/Red})$ est donné par la formule de Nernst :

$$E = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\text{produit des activités côté oxydant}}{\text{produit des activités côté réducteur}} \right)$$

où n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-équation électronique.

Comme à 25°C $\frac{RT}{F} \ln 10$ vaut environ 0,06, on retient plutôt la formule simplifiée :

$$E = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{\text{produit des activités côté oxydant}}{\text{produit des activités côté réducteur}} \right)$$

IMPORTANT : les E^0 tabulés dans la formule de Nernst le sont pour un milieu acide, il faut donc toujours écrire la réaction d'oxydoréduction en milieu acide pour écrire la formule de Nernst (donc équilibrée avec des H^+ , et non pas avec des HO^-).

Dans une pile, la formule de Nernst permet de calculer le potentiel de chaque électrode, puis d'en déduire le pôle \oplus et \ominus , le sens de circulation des charges et la fem de la pile.

Exercice C6 : Utiliser la formule de Nernst

On reprend la pile Daniell. On suppose que $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

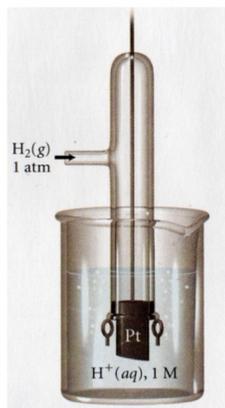
On donne $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

1. Calculer les potentiels d'électrode grâce à la formule de Nernst.
2. Identifier alors l'anode et la cathode.
3. Schématiser la pile Daniell en précisant le sens du courant, le sens de circulation des électrons et des ions.
4. Calculer la fem de la pile.

II.D - Électrodes de référence

En pratique, seules les différences sont mesurables (avec un voltmètre), donc si on souhaite mesurer le potentiel E d'une demi-pile donnée, il faut le faire par rapport à une autre demi-pile qui sert de référence, dite "électrode de référence".

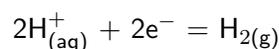
● Électrode standard à hydrogène (ESH)



Description : elle est constituée d'une solution acide où $[H_3O^+_{(aq)}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle bulle du dihydrogène sous pression partielle $p = 1 \text{ bar}$. Le potentiel de la solution est déterminé grâce à un fil de platine Pt.

Notation symbolique : $H_2(g) | H^+_{(aq)} | Pt(s)$

Demi-équation redox :

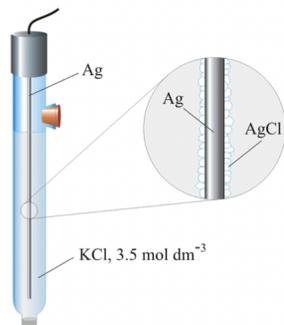


Potentiel redox : par définition, le potentiel de l'ESH est nul :

$$E^0_{ESH} = E^0_{H^+/H_2} = 0,000 \text{ V.}$$

L'ESH n'étant pas réalisable en pratique (gaz non parfait, solution non idéale), on préfère en pratique d'autres électrodes de références, plus simples à réaliser, dont on connaît la valeur du potentiel par rapport à l'ESH.

● Électrode saturée au chlorure d'argent



Description : l'électrode saturée en chlorure d'argent est composée d'un fil d'argent métallique (Ag) plongeant dans une solution saturée de chlorure de potassium (KCl). Un précipité de chlorure d'argent (AgCl) se forme alors à la surface du fil d'argent. Le potentiel est mesuré directement à partir du fil d'argent. Cette électrode, peu chère et non toxique, est de loin la plus commune aujourd'hui : on la retrouve par exemple dans la plupart des pH-mètres.

Notation symbolique : $(K^+, Cl^-)_{sat} | AgCl(s) | Ag(s)$

Demi-équation redox :



Potentiel redox par rapport à l'ESH :

$$E^0 = 0,199 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$$

Exercice C7 : Utilisation de l'électrode au chlorure d'argent

On considère l'électrode au chlorure d'argent présentée ci-dessus. Exprimer son potentiel d'électrode grâce à la formule de Nernst. En déduire qu'elle peut servir d'électrode de référence.

III - Équilibres d'oxydoréduction

Cette partie reprend des éléments vus pour les réactions acides-bases (diagramme de prédominance, échelle de pKa), mais ici c'est le potentiel E qui joue le rôle du pH, et le potentiel standard E^0 qui joue le rôle du pKa.

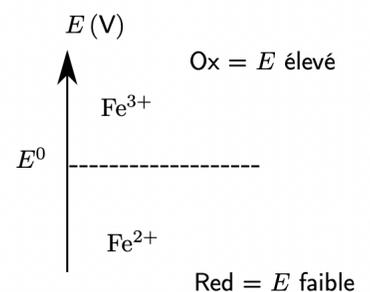
III.A - Diagramme de prédominance en fonction du potentiel

Pour un couple simple comme $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, la formule de Nernst s'écrit :

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

Ainsi, si $E > E^0$, on voit que $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$: c'est alors Fe^{3+} qui est prédominant, c'est-à-dire l'oxydant du couple.

Par convention on trace ces diagrammes verticalement, contrairement au diagramme de prédominance acide/base qui est horizontal. On peut ainsi tracer le diagramme de prédominance ci-contre.



Remarque : attention, un tel diagramme où les frontières sont en $E = E^0$ n'est valable que si E ne dépend pas du pH, et pas non plus d'autres concentrations. Pour ces autres cas, cf diagrammes E-pH.

III.B - Prévision qualitative de la réaction d'oxydoréduction

● Échelle des potentiels

De la partie précédente, on peut déduire une règle qualitative utile pour la suite : "Les espèces les plus oxydantes (nombre d'oxydation le plus élevé) prédominent aux potentiels les plus hauts."

Un oxydant est donc d'autant plus fort que le potentiel standard du couple est élevé. À l'inverse, un réducteur est d'autant plus fort que le potentiel standard du couple est faible. On peut ainsi tracer une échelle des potentiels où l'on fait figurer les différents couples redox, classés par ordre croissant de potentiels standards (cf. figure 2 page suivante).

		E° (V)				
oxydants forts	difluor	$F_{2(g)}$	2,87	F^-	ion fluorure	réducteurs faibles
	(*) ion hypochlorite	ClO^-	1,63	$Cl_{2(g)}$	dichlore	
	(*) ion permanganate	MnO_4^-	1,51	Mn^{2+}	ion manganèse (II)	
	dichlore	$Cl_{2(g)}$	1,36	Cl^-	ion chlorure	
	(*) ion dichromate	$Cr_2O_7^{2-}$	1,33	Cr^{3+}	ion chrome (III)	
	dioxygène	$O_{2(g)}$	1,23	$H_2O_{(liq)}$	eau	
	ion argent	Ag^+	0,80	$Ag_{(s)}$	argent	
	ion ferrique ou fer (III)	Fe^{3+}	0,77	Fe^{2+}	ion ferreux ou fer (II)	
	diiode	$I_{2(aq)}$	0,54	I^-	ion iodure	
	ion cuivrique ou cuivre (II)	Cu^{2+}	0,34	$Cu_{(s)}$	cuivre	
	ion tétrathionate	$S_4O_6^{2-}$	0,08	$S_2O_3^{2-}$	ion thiosulfate (*)	
	ion oxonium	$H_{(aq)}^+$	0	$H_{2(g)}$	dihydrogène	
	ion ferreux ou fer (II)	Fe^{2+}	-0,44	$Fe_{(s)}$	fer	
	ion zinc (II)	Zn^{2+}	-0,76	$Zn_{(s)}$	zinc	
oxydants faibles	ion sodium	Na^+	-2,71	$Na_{(s)}$	sodium	réducteurs forts
	ion césium	Cs^+	-2,92	$Cs_{(s)}$	césium	

FIGURE 2 – Échelle des potentiels. Les noms précédés d'une étoile sont à connaître.

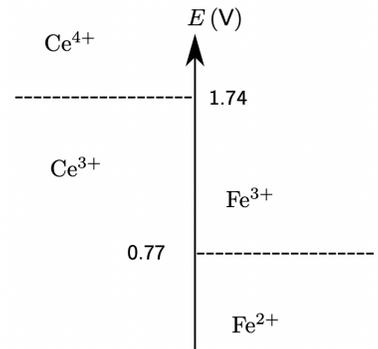
● Superposition de diagrammes

Une fois ces potentiels connus, on peut envisager une superposition de diagrammes de prédominance, similaire à la superposition que l'on peut faire pour deux espèces acido-basiques.

Prenons deux couples Ox/Red, par exemple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. On superpose leurs diagrammes de prédominance (ci-contre).

Le potentiel E de la solution est unique. Donc pour que deux espèces puissent coexister en solution, il faut que leurs zones de prédominance aient une partie en commun. Si ce n'est pas le cas, il n'y a aucun potentiel qui permet d'avoir les deux en même temps.

Ici une solution contenant Ce^{3+} et Fe^{3+} sera stable (il existe une zone commune). En revanche si l'on met Ce^{4+} en présence de Fe^{2+} , il y aura réaction (car E ne peut pas à la fois être $> 1,74$ V et $< 0,77$ V).



On retiendra alors, de manière similaire aux réactions acido-basiques, la méthode suivante.

Méthode n°6 : Prévoir des espèces incompatibles

1. Tracer les diagrammes de prédominance des couples Ox/Red étudiés.
2. Superposer ces diagrammes.
3. Deux espèces présentant des domaines de prédominance disjoints sont incompatibles en solution et donnent lieu à une transformation favorisée ($K^0 > 1$).

Exercice C8 : prévision d'une réaction redox

On trempe une lame de cuivre solide dans une solution d'acide nitrique ($\text{NO}_3^- + \text{H}^+$).
On donne $E^0(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0$ V, $E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(\text{g})}) = 0,96$ V, $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34$ V.

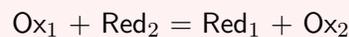
▷ Quelle est la réaction qui a lieu ?

III. C - Préviation quantitative de la réaction d'oxydoréduction

On peut calculer la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction et montrer qu'elle dépend des potentiels standards des couples redox mis en jeu. Pour cela, raisonnons sur un exemple simple, que nous généraliserons par la suite.

Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

Pour les couples redox notés Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 , de potentiels standards respectifs E_1^0 et E_2^0 , considérons la réaction



La constante d'équilibre associée à cette réaction est égale à :

$$K^0 = 10^{\frac{n}{0,06}(E_1^0 - E_2^0)}$$

où n est le nombre d'électrons transférés dans l'équation de la réaction.

La transformation sera considérée totale si $K^0 > 10^4$, c'est-à-dire si la différence de potentiels standards $E_1^0 - E_2^0 > 0,25$ V.

Remarque : la formule précédente permet de démontrer la règle du gamma : si le gamma est dans le bon sens, c'est que $E_1^0 - E_2^0 > 0$, et on a donc $K^0 \gg 1$.