

Les transformations chimiques en solution aqueuse jouent un rôle essentiel en chimie, en biochimie et dans les processus environnementaux. Un nombre considérable de développements technologiques (générateurs électrochimiques, lutte contre la corrosion, traitement des eaux, méthodes d'analyse ...) reposent sur des phénomènes d'oxydoréduction en solution aqueuse. Dans ce chapitre nous allons parler des réactions d'oxydo-réduction.

## I - Oxydants et réducteurs

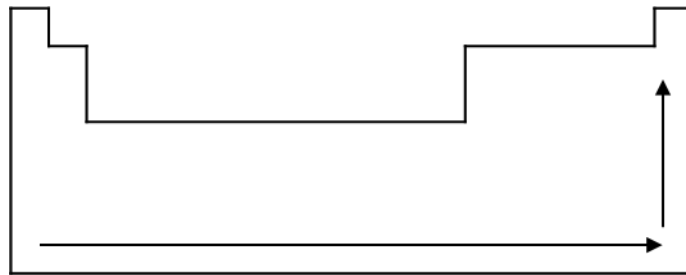
### I.1 - Définition

Définition :

Un **réducteur** est une entité susceptible de céder un ou plusieurs électrons. Un **oxydant** est une entité susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

La force d'un oxydant ou réducteur d'un élément est directement relié à son électronégativité, et donc à sa position dans le tableau.

Le pouvoir oxydant augmente lorsqu'on se déplace de gauche à droite et de haut en bas dans le tableau périodique. Inversement, les meilleurs réducteurs se trouvent en bas et à gauche.



### I.2 - Espèces à connaître

Les espèces suivantes sont à connaître (nom, formule et nature redox) :

- L'**ion thiosulfate**  $\boxed{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ . Réducteur puissant. Souvent utilisé dans les titrages, issu du thiosulfate de sodium :  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(s) \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .
- L'**ion permanganate**  $\boxed{\text{MnO}_4^-}$ . Oxydant puissant. Souvent issu du permanganate de potassium :  $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$ .
- L'**ion hypochlorite**  $\boxed{\text{ClO}^-}$ . Oxydant puissant, utilisé dans l'eau de javel ou dans les piscines.
- Le **peroxyde d'hydrogène** (ou **eau oxygénée**)  $\boxed{\text{H}_2\text{O}_2}$ . Bon oxydant utilisé pour désinfecter les plaies.

### I.3 - Degré / Nombre d'oxydation

Définition :

Le **nombre d'oxydation** (*no*) ou **degré d'oxydation** (*do*) d'un élément est un nombre qui caractérise l'état d'oxydation d'un élément. Il se note en chiffres romains.

a) À partir d'une formule brute

Propriétés :

- La somme des *do* de chaque élément est égal à la charge de l'entité chimique.

Exemple : dans  $\text{MnO}_4^-$ ,  $d_o(\text{Mn}) + 4 \times d_o(\text{O}) = -1$

Conséquence : Le *do* d'un élément monoatomique est égal à sa charge.

Exemple : dans  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $d_o(\text{Cr}) = +\text{III}$

○ Dans les édifices du type :  $\text{M}_x\text{O}_y\text{H}_z^q$  avec M un atome moins électronégatif que O (typiquement un métal), on a :  
 $d_o(\text{O}) = -\text{II}$  et  $d_o(\text{H}) = +\text{I}$ .

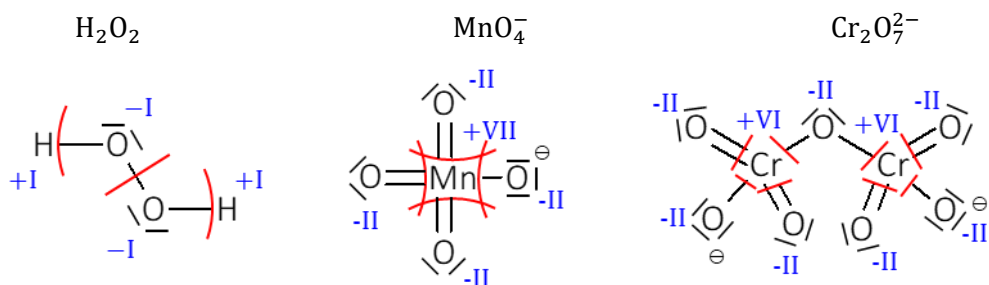
Exemple : dans  $\text{HMoO}_4^-$ ,  $\underbrace{d_o(\text{H})}_{+1} + \underbrace{d_o(\text{Mo})}_{+VI} + 4 \underbrace{d_o(\text{O})}_{-II} = -1$

### b) À partir d'une formule de Lewis

Méthode : on attribue tous les électrons d'une liaison covalente à l'atome le plus électronégatif. Si l'électronégativité est la même, on attribue 1 électron à chaque atome. Le  $d_o$  est alors donné par :

$$d_o = \text{nombre d'électrons de valence} - \text{nombre d'électrons attribués}$$

Exemples :



### c) Nombres d'oxydation extrêmes

Propriété :

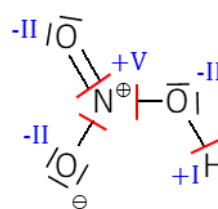
Les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément correspondent à la distance qui le sépare des deux gaz nobles les plus proches dans la classification périodique.

Cela correspond à vider entièrement ( $\rightarrow$  vers le gaz noble de gauche) ou à remplir entièrement ( $\rightarrow$  gaz noble de droite) la couche de valence de l'élément.

|      |     |     |      |     |      |     |      |    |
|------|-----|-----|------|-----|------|-----|------|----|
| H    |     |     |      |     |      |     |      | He |
| Li   | Be  |     | B    | C   | N    | O   | F    | Ne |
| Na   | Mg  |     | Al   | Si  | P    | S   | Cl   | Ar |
| K    | Ca  | ... | Ga   | Ge  | As   | Se  | Br   | Kr |
| Rb   | Sr  | ... | In   | Sn  | Sb   | Te  | I    | Xe |
| Cs   | Ba  | ... | Tl   | Pb  | Bi   | Po  | At   | Rn |
| Fr   | Ra  | ... | Nh   | Fl  | Mc   | Lv  | Ts   | Og |
| +I   | +II |     | +III | +IV | +V   | +VI | +VII | 0  |
| -VII | -VI |     | -V   | -IV | -III | -II | -I   | 0  |

On indique en vert le nombre d'oxydation extrême le plus courant.

Contre-exemple :  $\text{NO}_3\text{H}$



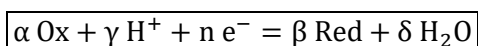
## 1.4 - Demi-équation

Définition : Un **couple redox** est une paire d'entités chimiques possédant au moins un élément chimique dans un état d'oxydation différent. On le note : **Ox/Red**. L'oxydant est celui qui a le  $d_o$  le plus élevé.

Exemples : on précise le degré d'oxydation de « l'élément principal ».



On associe à tout couple redox une **demi-équation électronique**, qui est une réaction fictive de la forme :



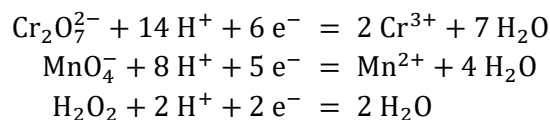
### Remarques :

- Cette réaction est fictive puisqu'il n'est pas possible de trouver un électron en solution aqueuse. La réaction ne peut donc pas avoir lieu.
- Dans le sens direct  $\rightarrow$ , c'est une **réaction de réduction** : l'oxydant est **réduit**.
- Dans le sens indirect  $\leftarrow$ , c'est une **réaction d'oxydation** : le réducteur est **oxydé**.

### Méthode : équilibrer une demi-équation électronique

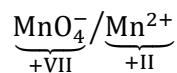
- équilibrer les éléments autres que O et H ( $\rightarrow \alpha$  et  $\beta$ ) ;
- équilibrer l'oxygène ( $\rightarrow \delta$ ) ;
- équilibrer l'hydrogène ( $\rightarrow \gamma$ ) ;
- équilibrer la charge électrique ( $\rightarrow n$ ).

### Exemples :



**Propriété** : Le nombre d'électrons échangé  $n$  correspond à la différence de  $do$  entre l'oxydant et le réducteur.

### Exemple :

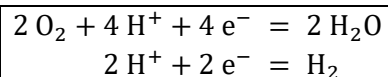


## I.5 - Couples de l'eau

L'eau (qui contient des ions  $\text{H}^+$ ) est l'oxydant du couple  $\boxed{\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})}$

L'eau est le réducteur du couple  $\boxed{\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}}$ .

### Demi-équations électroniques :



## II - Piles

### II.1 - Exemple : pile Daniell

On réalise le montage suivant.

Un pont salin = gel ionique (ici,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) qui peut échanger des ions avec l'extérieur.

#### Observations :

Sans pont salin, on n'observe pas de passage de courant et on mesure une ddp :

$$\Delta V = 1,1 \text{ V}$$

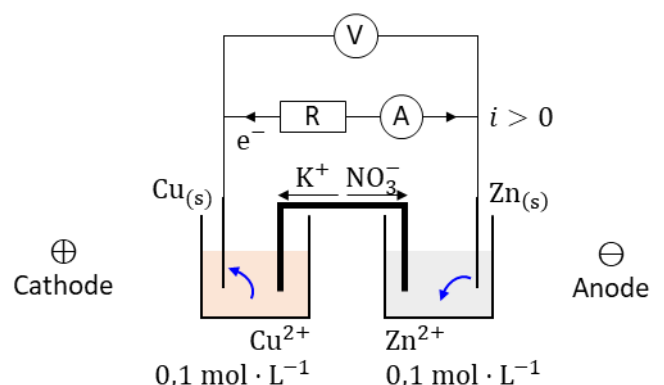
On ajoute un pont salin. On mesure un courant  $i > 0$  et  $\Delta V$  diminue au cours du temps.

Lorsque  $\Delta V$  atteint 0, le courant ne circule plus.

#### Analyse :

Des électrons circulent dans les câbles de l'électrode de zinc jusqu'à l'électrode de cuivre. Dans chacun des béchers, les deux demi-équations électroniques sont :

- $\text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^-$  au niveau de l'électrode de zinc ;
- $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$  au niveau de l'électrode de cuivre.



Le pont salin transfère des ions  $K^+$  et  $NO_3^-$  aux béchers pour assurer la neutralité électrique. Remarque : le pont salin reste lui aussi électriquement neutre.

On forme ainsi un circuit électrique fermé. Dans les câbles, ce sont les électrons qui se déplacent. En solution, ce sont les ions qui se déplacent.

## II.2 - Schéma de principe

### Définitions :

- On appelle **demi-pile** un ensemble { **électrolyte + électrode** } possédant les deux espèces d'un couple redox.
- Un **électrolyte** est solution ionique. Une **électrode** est matériau solide conducteur.
- Une **pile** est l'association de deux demi-piles où les électrodes sont reliées entre elles par un montage électrique, et les électrolytes sont reliés par un pont salin.

### Propriétés :

L'électrode où a lieu l'oxydation est l'**anode**. Des électrons sont générés à l'anode, il s'agit de la borne  $\ominus$  de la pile.

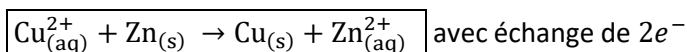
L'électrode où a lieu la réduction est la **cathode**. Des électrons sont consommés à la cathode, il s'agit de la borne  $\oplus$  de la pile.

### Application :

Dans la pile Daniell :

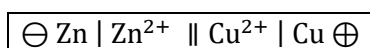
- Anode (borne  $\ominus$ ) :  $Zn_{(s)} \rightarrow Zn_{(aq)}^{2+} + 2 e^-$  ;
- Cathode (borne  $\oplus$ ) :  $Cu_{(aq)}^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu_{(s)}$ .

Bien que ces deux réactions ne se font pas au même endroit, on peut écrire l'**équation bilan de la pile** :

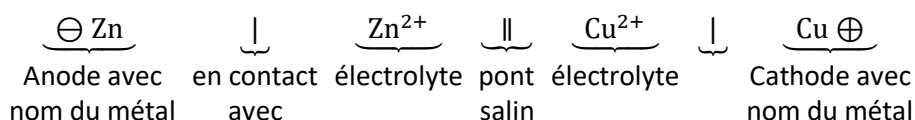


### Définition :

**Représentation schématique d'une pile :**



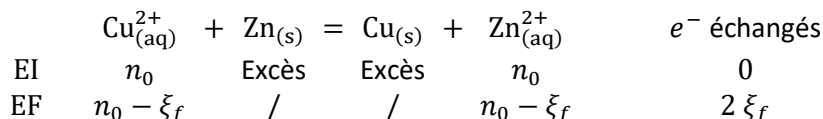
Ce qui signifie :



## II.3 - Capacité

Exemple de la pile Daniell avec  $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  et  $V_0 = 50 \text{ mL}$  le volume de chaque bécher. On note :  $n_0 = c_0 V_0$ .

### Équation bilan :



La **quantité d'électrons** ayant circulés à travers le circuit vaut :  $n_{e^-} = 2\xi_f$

Le **nombre d'électrons** vaut donc :  $N_{e^-} = 2\xi_f N_A$

### Définition :

La **capacité** d'une pile est la charge maximale (en valeur absolue) que peut délivrer la pile.

$$\boxed{Q_{max} = e N_{e^-} = 2\xi_{max} e N_A = n_{e^-} \cdot \mathcal{F}}$$

Avec :  $\mathcal{F} = e N_A \approx 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  la constante de Faraday.

Application : Pour la pile Daniell,  $Q_{max} = 2n_0 \cdot \mathcal{F} = 965 \text{ C}$

Propriété :

Soit la pile délivrant un courant  $i$  constant pendant  $\Delta t$ . Alors, la charge ayant circulée vaut :

$$Q = \int i dt = i \Delta t \text{ si } i = cte$$

### III - Potentiel d'électrode

#### III.1 - Électrode standard à hydrogène

Rappel : le potentiel est toujours défini à une constante près. Il n'est donc possible de mesurer qu'une différence de potentiel entre deux bornes.

En électricité, on choisit par convention :  $V_{Terre} = 0 \text{ V}$ .

En chimie, on va choisir :  $E_{ESH} = 0 \text{ V}$ .

Définition :

On appelle **électrode standard à hydrogène** (ESH) la demi-pile ci-contre.

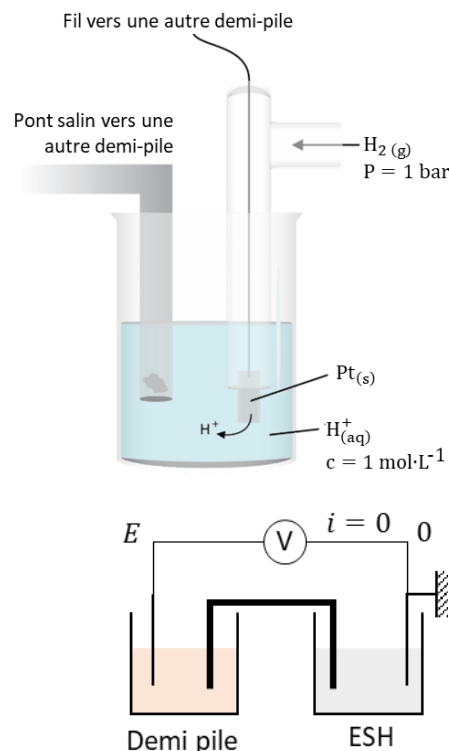
On suppose que :

$$a_{H^+} = \frac{[H^+]}{C^\circ} = 1 \quad \text{et} \quad a_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P^\circ} = 1$$

Par convention, on pose :  $E_{ESH} = 0 \text{ V}$

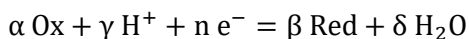
Connectons l'ESH à une autre demi-pile. On mesure au voltmètre :

$$\Delta E = E - E_{ESH} = E$$



#### III.2 - Potentiel de Nernst

Soit un couple Ox/Red, de demi-équation électronique :



Théorème : (démontrée l'année prochaine)

Le potentiel électrique de la solution contenant le couple Ox/Red est donné par la **formule de Nernst** :

$$E = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha a_{\text{H}^+}^\gamma}{a_{\text{Red}}^\beta} \right) \approx E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha a_{\text{H}^+}^\gamma}{a_{\text{Red}}^\beta} \right)$$

Avec :

- E est le **potentiel** (en V). C'est une caractéristique de la solution (comme son pH)
- $E^\circ$  est le **potentiel standard** du couple Ox/Red. C'est une constante (équivalent du  $pK_a$  des couples AB). Plus  $E^\circ$  est élevé, plus l'oxydant est puissant et inversement.
- $n$  : le nombre d'électrons de la demi-équation électronique.
- $\mathcal{F} = e \mathcal{N}_A \approx 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  : la constante de Faraday ;
- $a_i$  : les activités des constituants.

Remarque :

- Le terme dans le log « ressemble » à l'inverse du quotient ( $1/Q_r$ ) de la demi-équation électronique, sans prendre en compte l'activité des électrons.
- À  $T = 298 \text{ K}$ , on a :

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) \approx 0,059 \text{ V} \approx 0,06 \text{ V} \quad \text{et} \quad \log_{10}(x) = \frac{\ln(x)}{\ln(10)} \Rightarrow E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha a_{\text{H}^+}^\gamma}{a_{\text{Red}}^\beta} \right)$$

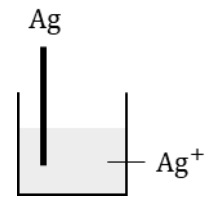
Cette forme sera toujours utilisée.

### Exemples :

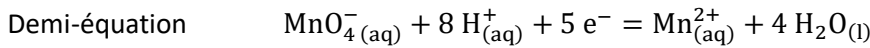
- Pour le couple :  $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ / \text{Ag}_{(\text{s})}$  :



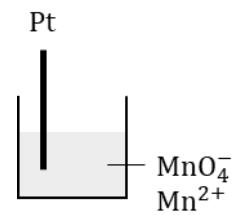
Nernst  $E = E^\circ(\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ / \text{Ag}_{(\text{s})}) + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ}\right)$



- Pour le couple :  $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} / \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$  :

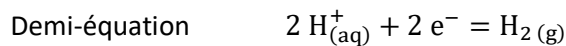


Nernst  $E = E^\circ(\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} / \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}) + \frac{0,06}{5} \log\left(\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}] (C^\circ)^8}\right)$

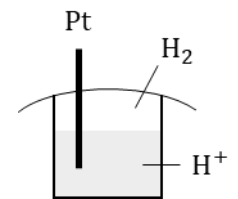


Remarque : lorsque les deux espèce Red et Ox sont présentes en solution, on utilise un métal neutre comme électrode (le Pt).

- Pour le couple :  $\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2_{(\text{g})}$  :



Nernst  $E = E^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2_{(\text{g})}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{([\text{H}^+] / C^\circ)^2}{P_{\text{H}_2} / P^\circ}\right)$



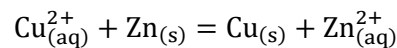
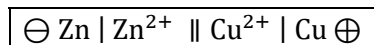
Or, si on construit l'ESH, on doit choisir :  $[\text{H}^+] = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ . Par définition :  $E_{\text{ESH}} = 0$ . On en déduit :  $E^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2_{(\text{g})}) = 0$ .

### Propriété :

Le potentiel standard du couple de l'eau  $\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2_{(\text{g})}$  vaut :  $E^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2_{(\text{g})}) = 0$

## III.3 - Retour sur la pile Daniell

On reprend l'exemple de la pile Daniell :



La formule de Nernst donne :

$$\Delta V = V_+ - V_- = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = \left[ E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + 0,03 \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ}\right) \right] - \left[ E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + 0,03 \log\left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^\circ}\right) \right]$$

À  $t = 0$  (rappel :  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = [\text{Zn}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol}$ ), la **tension à vide** de la pile vaut :

$$\Delta V(t = 0) = \Delta V_0 = \underbrace{E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})}_{0,342 \text{ V}} - \underbrace{E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})}_{-0,760 \text{ V}} = 1,10 \text{ V}$$

Pour  $t > 0$ , la fem vaut :

$$\Delta V = \Delta V_0 + 0,03 \log\left(\frac{c_0 - x}{c_0 + x}\right)$$

### Propriété :

La pile est déchargée lorsque :  $\Delta V = 0 \Leftrightarrow K = Q_r(\text{EF})$ .

### Application :

$$0 = \Delta V_0 + 0,03 \log\left(\frac{c_0 - x_f}{c_0 + x_f}\right) \Rightarrow \boxed{x_f \simeq 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = x_{\text{max}}$$

C'est une réaction totale.

### III.4 - Mesure du potentiel d'une solution

#### a) Principe

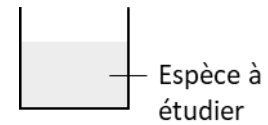
##### Objectif :

On souhaite mesurer le potentiel  $E_{sol}$  de la solution pour en déduire la concentration d'une espèce (via la formule de Nernst).

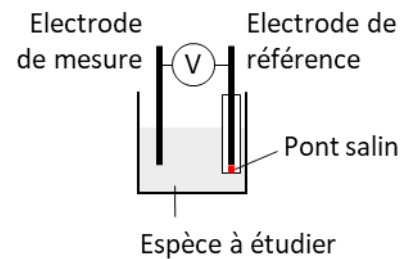
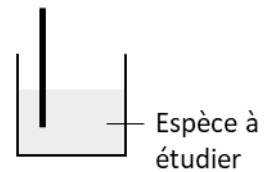
##### Méthode :

- Transformer la solution en demi-pile (**électrode de mesure**).
  - Si la solution contient déjà les deux espèces d'un couple redox (ex :  $MnO_4^-$  (aq) et  $Mn^{2+}$  (aq)), on met une électrode inerte (ex : le platine  $Pt_{(s)}$ ).
  - Si la solution contient que l'une des deux espèces d'un couple redox (ex :  $Cu^{2+}$ ), on choisit comme électrode le métal correspondant ( $Cu_{(s)}$ ).
- Ajouter une **électrode de référence** = demi-pile dont le potentiel est fixe et connu.
- Mesurer la ddp aux bornes de la pile formée.

$$\Delta E = E_{sol} - E_{ref}$$



Electrode de mesure



#### b) Électrode de référence

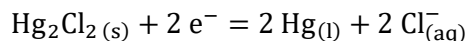
##### Exemples (à ne pas connaître) :

- Électrode au chlorure d'argent
- Électrode au sulfate mercurieux
- Électrode au calomel saturé (ECS)

Elle est constituée d'un fil de platine au contact de mercure liquide et de calomel (précipité de chlorure de mercure  $Hg_2Cl_2(s)$ ) le tout plongé dans une solution saturée en KCl.

Couple :  $Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)$

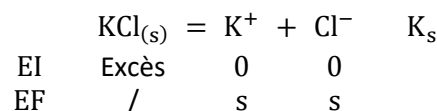
##### Demi-équation :



##### Potentiel de l'électrode :

$$E_{ECS} = E^\circ(Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)) + 0,03 \log \left( \frac{(C^\circ)^2}{[Cl^-]^2} \right)$$

Or la solution est saturée en KCl. On a donc :

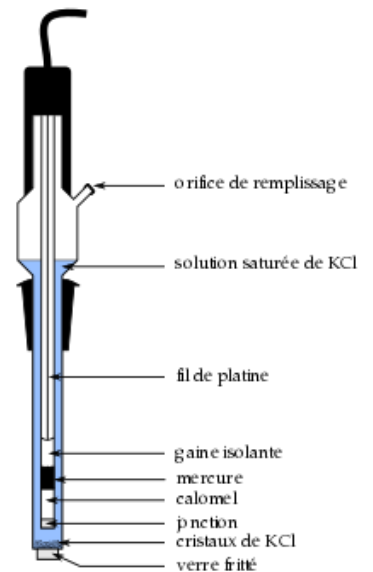


Ainsi, l'équilibre chimie est atteint :

$$K_s = \left( \frac{s}{C^\circ} \right)^2$$

On en déduit :

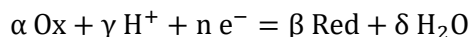
$$E_{ECS} = E^\circ(Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)) - 0,03 \log(K_s) = cte = 0,244 V \text{ (à } 25^\circ C)$$



## IV - Réactions d'oxydo-réduction

### IV.1 - Diagramme d'existence / de prédominance

Soit un couple Ox/Red de demi-équation ;



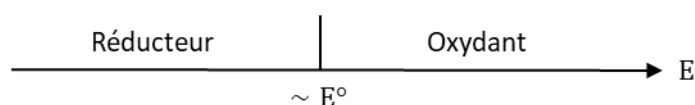
La formule de Nernst donne :

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

Objectif : Tracer un digramme de prédominance ou d'existence de Ox et Red en fonction de E (analogue du diagramme d'existence entre AH et A<sup>-</sup> en fonction du pH).

Problème : la frontière dépend de  $a_{\text{H}^+}$ ,  $a_{\text{Ox}}$  et  $a_{\text{Red}}$ . Il faut donc préciser des conventions de tracé pour fixer ces paramètres (détaillées en chapitre suivant).

À retenir : à pH nul, la frontière est proche de la valeur du potentiel standard.



### IV.2 - Méthode

Une **réaction d'oxydo-réduction** est une réaction entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.

Méthode pour identifier la réaction redox :

- Tracer un diagramme de prédominance / existence avec tous les couples présents ;
- Souligner les espèces présentes ;
- Faire réagir l'oxydant le plus puissant avec le réducteur le plus puissant.

Méthode pour équilibrer une réaction redox :

- Écrire les demi-équations électroniques des deux couples ;
- Les multiplier par un coefficient pour avoir le même nombre ( $n$ ) d'électrons échangés ;
- Les combiner pour faire réagir Ox avec Red. Les électrons ne doivent pas apparaître dans le bilan (car il n'existe pas en solution).

Propriété :

La constante d'équilibre d'une réaction redox vaut :

$$K = 10^{\frac{n}{0,06} \Delta E^\circ} = 10^{\frac{n}{0,06} (E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red}))}$$

Vérifier que :

- $K > 1$  si les deux espèces n'ont pas de zone de prédominance commune.
- $K < 1$  si les deux espèces ont une zone de prédominance commune.

**ATTENTION** ! Cette relation est à démontrer à chaque fois.

### IV.3 - Application

Un bécher contient du permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) à  $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et du thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) à  $c_0$ . En déduire l'état final.

Données :

- $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E_1^\circ = 1,51 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = E_2^\circ = 0,08 \text{ V}$
- Le pH est fixé à 0.

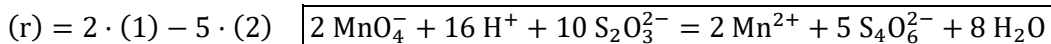
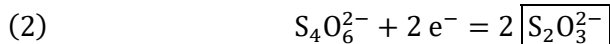
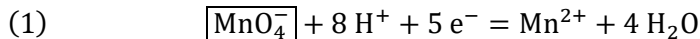
### a) Analyse qualitative

Diagramme de prédominance.

On fait réagir  $\text{MnO}_4^-$  avec  $\text{Mn}^{2+}$ . Ils vont réagir de manière quantitative car ils n'ont pas de zone de prédominance commune.

### b) Équation bilan

Réactions :



Avec un échange de  $\boxed{n = 10}$  électrons.

### c) Constante d'équilibre

La constante d'équilibre de cette réaction vaut :

$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]^5 \cdot (\text{C}^\circ)^{21}}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^{10}}$$

Calculer le potentiel de la solution en appliquant la formule de Nernst pour chaque couple. Mettre directement le coefficient  $0,06/n$  devant le log.

$$E = E_1^\circ + \frac{0,06}{10} \log \left( \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16}}{[\text{Mn}^{2+}]^2} \right) = E_2^\circ + \frac{0,06}{10} \log \left( \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]^5}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^{10}} \right)$$

On en déduit :

$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0,06}{10} \log(K) \Rightarrow \boxed{K = 10^{\frac{10}{0,06} \Delta E^\circ} = 10^{238} \gg \gg 1}$$

La réaction est quantitative (inutile de vérifier l'hypothèse).

### d) État final

Tableau d'avancement (hypothèse réaction quantitative) :

|    |                    |                   |                                  |                      |                                 |                          |
|----|--------------------|-------------------|----------------------------------|----------------------|---------------------------------|--------------------------|
|    | $2 \text{MnO}_4^-$ | $+ 16 \text{H}^+$ | $+ 10 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | $= 2 \text{Mn}^{2+}$ | $+ 5 \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ | $+ 8 \text{H}_2\text{O}$ |
| EI | $c_0$              | Fixé              | $c_0$                            | 0                    | 0                               | Solvant                  |
| EF | $c_0 - 2 x_{max}$  | /                 | $\approx 0$                      | $2 x_{max}$          | $5 x_{max}$                     | /                        |

Avec :  $x_{max} = \frac{c_0}{10}$ .

On détermine précisément  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_f$  à l'aide de la LAM :

$$K = \frac{\left(\frac{c_0}{5}\right)^2 \left(\frac{c_0}{2}\right)^5}{(0,8 \cdot c_0)^2 (1)^{16} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_f^{10}} = \Rightarrow \boxed{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_f = 10^{-24,6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll c_0}$$

L'hypothèse est vérifiée.

## IV.4 - Dismutation et médiamutation

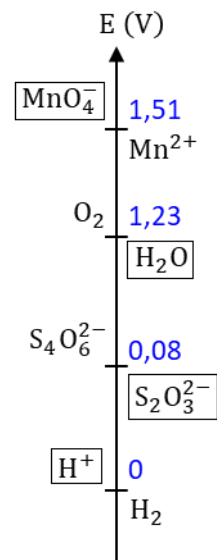
### a) Dismutation

Définition :

Une **réaction de dismutation** est une réaction dans laquelle le réactif joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur.

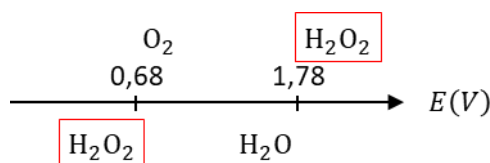
Propriété :

Si la constante d'équilibre d'une réaction de dismutation vaut  $K \gg \gg 1$ , alors le réactif se dismute totalement. Il est donc instable thermodynamiquement.



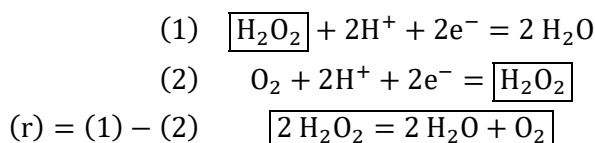
Exemple :  $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,78 \text{ V}$       $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$

Diagramme de prédominance :



On constate que  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'a pas de zone de prédominance avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Il se dismute.

Réactions :



Constante d'équilibre :

$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} \Delta E^\circ} = 10^{36,7} \gg \gg 1$$

Cette réaction est donc quantitative.

Remarque : la thermodynamique ( $\rightarrow$  équilibre) ne donne aucune information sur la cinétique de la réaction. Pour cette réaction,  $t_{1/2} =$  quelques mois.

## b) Médimutation

Définition :

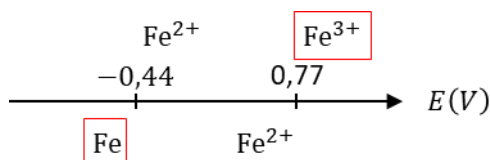
Une **réaction de médimutation** est une réaction dans laquelle le produit joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur. C'est la réaction inverse de la réaction de dismutation.

Propriété :

Si la constante d'équilibre d'une réaction de médimutation vaut  $K \gg \gg 1$ , alors le produit est stable thermodynamiquement.

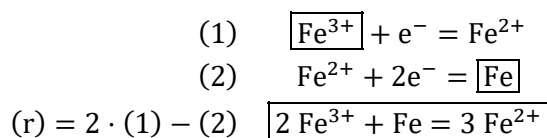
Exemple :  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$       $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$

Diagramme de prédominance :



On constate que  $\text{Fe}$  n'a pas de zone de prédominance avec  $\text{Fe}^{3+}$ . Ils médimutent.

Réactions :



Constante d'équilibre :

$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} \Delta E^\circ} = 10^{40,3} \gg \gg 1$$

Cette réaction est donc quantitative.