

CHIMIE 5

OXYDO-RÉDUCTION

Expériences

☞ Réduction du zinc par Cu^{2+} .

☞ Pile Daniell

Table des matières

1	Couple oxydant/réducteur	2
1.1	Définitions	2
1.1.1	Couple oxydant/réducteur	2
1.1.2	Demi-équation	3
1.1.3	Nombre d'oxydation	4
2	Potentiels électrochimiques et piles	5
2.1	Etude de la pile Daniell	5
2.1.1	Première approche	6
2.1.2	Capacité d'une pile	7
2.2	Potentiels d'oxydoréduction	8
2.2.1	Potentiel standard	8
2.2.2	Potentiel de référence	8
2.2.3	Mesures de potentiel et échelle de potentiel	9
2.3	Relation de Nernst	9
2.3.1	Equations plus compliquées	10
2.3.2	Diagrammes de prédominance	11
2.4	Prévision des réactions d'oxydoréduction	11
2.4.1	Demi-piles	12
2.4.2	Constante d'équilibre	12
2.4.3	Critères qualitatifs	13
2.4.4	Dismutation et médiamutation	13

Nous avons vu dans le chapitre précédent les réactions acido-basiques, des réactions très présentes dans la vie courante puisque ces réactions correspondent à des échanges de protons. Une autre grande catégorie de réactions sont les réactions d'oxydoréduction, qui correspondent à des échanges d'électrons. En effet, nous allons voir que ce sont des réactions privilégiées en terme de production ou de stockage d'énergie : on les retrouve par exemple dans les réactions de combustion (par exemple combustion des ergols d'un moteur fusée), ou bien en électrochimie (par exemple stockage d'énergie dans les batteries d'accumulateurs au plomb des voitures classiques ou lithium-ion des voitures électriques ou appareils électroniques).

1 Couple oxydant/réducteur

1.1 Définitions

1.1.1 Couple oxydant/réducteur

Si on s'intéresse à l'élément fer, on l'a déjà vu apparaître cette année sous plusieurs formes : Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Pour passer d'une de ses formes à une autre, l'espèce de départ doit céder ou gagner des électrons, ce qui va nous permettre de distinguer le rôle de chaque espèce.

Définition

On appelle **oxydant** une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.

Définition

On appelle **réducteur** une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.

On appelle **réduction**, la transformation d'un oxydant en sa forme réduite, que l'on note sous forme générale $\alpha Ox + ne^- \rightarrow \beta Red$. Par exemple $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ est une réduction.

On appelle **oxydation**, la transformation d'un réducteur en sa forme oxydée, que l'on note sous forme générale $\beta Red \rightarrow \alpha Ox + ne^-$. Par exemple $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ est une oxydation.

On parle donc comme dans le cas des acides et des bases de **couple oxydant/réducteur** que l'on note *Ox/Red*, par exemple Fe^{2+}/Fe ou Fe^{3+}/Fe .

Une espèce qui est oxydant dans un couple et réducteur dans un autre (par exemple Fe^{2+}) est qualifiée d'**amphotère** ou d'**ampholyte**.

Comme dans le cas des réactions acido-basiques, l'oxydant d'un couple va pouvoir capter les électrons cédés par le réducteur d'un autre couple, on aura alors une réaction d'oxydo-réduction.

1.1.2 Demi-équation

Lors de l'étude de réactions d'oxydo-réduction, il est plus simple d'étudier chaque couple séparément dans un premier temps en écrivant les **demi-équations de réaction**.

Par exemple, pour le couple Cu^{2+}/Cu , la demi-équation est $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$.

Toutefois, certains couples ont une demi-équation plus compliquée à trouver, par exemple $CuOH + H^+ + e^- = Cu + H_2O$.

Il faut alors suivre la méthode suivante :

1. Placer chaque espèce du couple de chaque côté d'un signe "=".
2. Assurer la conservation de l'élément commun aux deux espèces (ici le cuivre).
3. Assurer la conservation de l'élément oxygène à l'aide de molécules d'eau H_2O .
4. Assurer la conservation de l'élément hydrogène à l'aide de protons H^+ .
5. Assurer la conservation de la charge à l'aide d'électrons e^- .

Exercice : Déterminer les demi-équations de réaction des couples réagissant dans les éthylotests : CH_3CO_2H/CH_3CH_2OH et $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$.

Pour déterminer ensuite l'équation de réaction d'oxydo-réduction entre deux couples différents, on fait alors une combinaison linéaire des deux demi-équations pour ne plus avoir d'électrons qui apparaissent au bilan.

Exercice : Ecrire alors la réaction d'oxydo-réduction qui a lieu dans les éthylotests et qui fait réagir les ions dichromates $Cr_2O_7^{2-}$ et l'éthanol CH_3CH_2OH .

1.1.3 Nombre d'oxydation

Imaginons maintenant une réaction d'oxydoréduction transformant des ions permanganate MnO_4^- en ions manganèse Mn^{2+} en présence d'ions Fe^{2+} .

Il faut d'abord écrire la demi-réaction pour le couple du manganèse.

Ensuite, on doit choisir quelle réaction subissent les ions Fe^{2+} , s'il s'agit d'une réduction ou d'une oxydation.

Pour s'épargner l'étape d'écriture de la demi-équation de réaction, on introduit une quantité qui nous renseigne sur la quantité d'électrons cédés par l'élément considéré : le **nombre d'oxydation**.

Regardons en détail comment le calculer.

1. On attribue un nombre d'oxydation nul à un élément sous forme atomique.
Par exemple, le nombre d'oxydation de Mn est $n.o.(Mn) = 0$.
2. Pour un ion mono-atomique, le nombre d'oxydation est égal à la charge : $n.o.(Mn^{2+}) = +II$. (Les nombres d'oxydation s'écrivent toujours en chiffres romains). En effet, la charge nous dit combien d'électrons ont été cédés par l'élément.
3. Pour une molécule ou un ion moléculaire, on attribue les électrons d'une liaison covalente à l'élément le plus électronégatif (l'élément le plus électronégatif "pique" les électrons de l'élément le moins électronégatif). On rappelle que dans le tableau périodique, l'électronégativité augmente quand on se déplace vers la droite dans une ligne, et vers le haut dans une colonne. Par exemple, l'oxygène est un des éléments les plus électronégatifs, donc dans la molécule d'eau $n.o.(O) = -II$ et $n.o.(H) = +I$.
4. La plupart du temps, on aura des éléments dont l'électronégativité est entre celle de l'hydrogène et celle de l'oxygène donc on aura très souvent $n.o.(O) = -II$ et $n.o.(H) = +I$.
5. Exception : Si la liaison est entre deux atomes identiques, on attribue un électron à chaque atome. Donc dans le cas du dioxygène ou du dihydrogène on a $n.o.(O) = 0$ et $n.o.(H) = 0$. Par contre pour l'eau oxygénée, on a $n.o.(H) = +I$ et $n.o.(O) = -I$.

6. La somme de tous les nombres d'oxydation est égale à la charge de l'ion moléculaire.

Application : calculer les nombres d'oxydation pour Mn^{2+} , MnO_4^- et $Cr_2O_7^{2-}$ et H_2SO_4 .

On peut donc en regardant les nombres d'oxydation savoir si la réaction est une réduction (le nombre d'oxydation diminue) ou une oxydation (le nombre d'oxydation augmente).

Dans le cas de la réaction étudiée $n.o(Mn) = +VII$ dans MnO_4^- et $n.o(Mn) = +II$ dans Mn^{2+} , donc le manganèse est réduit, il faut donc oxyder les ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} . On peut même savoir combien d'électrons doivent apparaître dans les demi-équations de réaction : c'est la différence entre les nombres d'oxydation.

Exercice : le vérifier avec l'écriture de la demi-équation de réaction des couples MnO_4^-/Mn^{2+} et du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$.

2 Potentiels électrochimiques et piles

Étudions la réaction d'oxydoréduction entre les ions Cu^{2+} et le métal zinc lorsque l'on plonge une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre.

Si on attend assez longtemps, on voit la couleur bleue (caractéristique des ions Cu^{2+}) de la solution s'estomper, et un dépôt rouge (caractéristique du cuivre solide) se déposer sur le zinc. En outre, lors de l'ajout de soude dans la solution, un précipité vert (caractéristique des ions Zn^{2+}) apparaît.

Ces informations nous permettent d'écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction observée : $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$.

Ainsi, le zinc solide a été oxydé et a cédé deux électrons aux ions cuivres pour les réduire. Si on sépare les deux lieux où s'effectuent les demi-réactions (l'oxydation du zinc et la réduction des ions cuivre), on va pouvoir déplacer des électrons d'un endroit à un autre, donc produire un courant électrique.

2.1 Etude de la pile Daniell

2.1.1 Première approche

Une pile est constituée de deux cellules distinctes, appelées **demi-piles** ou **électrodes**.

Une électrode est constituée la plupart du temps d'une lame métallique (dans laquelle le courant circule grâce aux électrons) plongée dans une solution électrolytique (dans laquelle le courant circule grâce aux ions).

Pour assurer la circulation du courant, il faut un circuit reliant les deux lames métalliques, ainsi qu'un autre circuit reliant les deux solutions (si elles sont différentes) : on utilise alors un **pont salin**, un gel saturé par une solution ionique (chlorure de potassium ou nitrate de potassium)



Etude de la pile Daniell



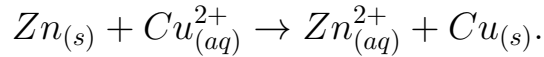
⌚ 5 minutes

- On réalise une pile Daniell avec deux électrodes, une de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc de concentration $c = 0,010 \text{ mol/L}$, l'autre de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre de concentration $c = 0,010 \text{ mol/L}$.
- Les deux bâteaux sont liés par un pont salin, et l'on branche un potentiomètre (un voltmètre avec une très grande résistance d'entrée) entre les deux lames.
- La valeur lue sur le potentiomètre quand on branche la borne + sur l'électrode de zinc et la borne - sur l'électrode de cuivre est alors $U = -1,0 \text{ V}$.

Interprétations :

- On remarque donc qu'il y a une différence de potentiel entre les deux électrodes. On remarque de plus que le potentiel le plus élevé est au niveau de l'électrode de cuivre, il s'agit donc de la borne +. L'électrode de zinc est donc la borne -.
- On peut en déduire que les électrons sont donc créés à l'électrode de zinc, et attirés par l'électrode de cuivre. Il y a donc oxydation du zinc ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$) et réduction des ions cuivre ($\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$).

- L'électrode de cuivre est donc la cathode, celle de zinc l'anode (moyen mnémotechnique : OxydAtion = Anode ; RéduCtion : Cathode).
- l'équation de fonctionnement de la pile est donc une équation d'oxydo-réduction :



- Si on change une des électrodes, on observe une nouvelle différence de potentiel : la tension à vide de la pile dépend des espèces. De même, elle dépend des concentrations des solutions.

La différence de potentiel aux bornes d'une pile dépend du choix des électrodes utilisées et de la concentration des solutions. On appelle potentiel d'oxydoréduction le potentiel de la demi-pile considérée, et la différence entre ces deux potentiels d'oxydoréduction donne la tension à vide de la pile réalisée.

2.1.2 Capacité d'une pile

Imaginons maintenant que cette pile débite du courant dans une résistance pendant un temps très long. Les ions Cu^{2+} et l'électrode de zinc sont consommés petit à petit : au bout d'un moment, l'un de ces réactifs sera intégralement consommé, et la pile ne pourra plus fonctionner puisque la réaction d'oxydoréduction sera bloquée.

Quelle quantité de courant aura alors été transmise au circuit ?

Pour fixer les idées, considérons que les ions Cu^{2+} sont le réactif limitant, et qu'il y en avait à l'état initial une quantité $n = cV$ dans la solution électrolytique.

Alors, $2n\mathcal{N}_A$ électrons auront circulé dans le circuit de la borne $-$ vers la borne $+$. La charge totale transmise à travers le circuit est donc $2n\mathcal{N}_Ae$ avec $e = -1,6 \cdot 10^{-19}$ C.

Toutefois, les quantités \mathcal{N}_A et e sont respectivement très grande et très petite écrites en unité du système international.

On introduit donc pour faciliter les notations la grandeur F , appelée faraday (ne pas confondre avec le Farad), qui correspond à la charge d'une mole d'électrons, donc $F = \mathcal{N}_Ae = 96500$ C/mol.

Ainsi, la capacité de la pile réalisée avec un volume $V = 100$ mL d'une solution de sulfate de cuivre de concentration $c = 0,100$ mol/L est $\gamma = 965$ C = 268 mA.h.

2.2 Potentiels d'oxydoréduction

2.2.1 Potentiel standard

Nous venons de voir qu'en réalisant deux demi-piles et les connectant avec un pont salin, on réalise une pile, doté d'une borne + et d'une borne - et produisant une tension que l'on peut mesurer avec un voltmètre.

La question que l'on se pose alors est de savoir quel potentiel attribuer à une demi-pile. Nous verrons en TP que ce potentiel d'oxydoréduction dépend de plusieurs facteurs, comme la concentration en ions de la solution électrolytique, la température ou la pression. Pour pouvoir comparer les différentes électrodes que l'on est susceptible de réaliser, on décide de se placer dans les mêmes conditions à chaque fois : les **conditions standard**.

On définit le **potentiel standard** d'une électrode comme le potentiel de cette électrode lorsque :

- les activités de toutes les espèces chimiques sont égales à 1 (donc les concentrations de toutes les espèces chimiques en solution sont prises égales à $c^0 = 1 \text{ mol/L}$);
- la température est de 25°C ;
- la pression atmosphérique est égale à $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

On note le potentiel standard avec un 0 en exposant : ex : $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$.

2.2.2 Potentiel de référence

Nous venons de voir que chaque électrode a un potentiel d'oxydoréduction, toutefois, la seule chose que l'on peut mesurer est une **différence de potentiel**. Par exemple, pour la pile Daniell, même en fixant les conditions standards, on ne mesure que la différence entre $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$ et $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$.

Il est donc nécessaire de fixer un potentiel de référence à partir duquel sont mesurés tous les autres potentiels d'oxydoréduction. L'électrode choisie comme référence est l'**électrode standard à hydrogène (ESH)**.

L'ESH est l'électrode où se produit la demi-équation $2\text{H}_{(aq)}^+ + 2e^- = \text{H}_{2(g)}$ dans les

conditions standards, donc avec $[H^+] = 1 \text{ mol/L}$ et une atmosphère de dihydrogène à 1 bar.

En pratique, on réalise une électrode normale à hydrogène (ENH) dans une solution telle que $[H_3O^+] = 1 \text{ mol/L}$ dans laquelle on injecte du dihydrogène gazeux à 1 bar au niveau d'une tige de platine.

On fixe alors la convention $E_{ENH} \simeq E_{ESH} = 0 \text{ V}$

2.2.3 Mesures de potentiel et échelle de potentiel

Voir le TP.

Expérimentalement, il "suffit" de réaliser une ENH, l'électrode que l'on veut réaliser (par exemple $Cu^{2+}|Cu$) et de mesurer la différence de potentiel entre les deux.

On s'aperçoit alors que $U = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{ENH} = 0,30 \text{ V}$, donc on déduit que $E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,30 \text{ V}$. (On ne met pas d'exposant 0 car on ne s'est pas nécessairement placé dans les conditions standards).

Dans ce cas là, on a réalisé une pile $Pt, H_2|H^+||Cu^{2+}|Cu$.

En pratique, la réalisation d'une ENH est très compliquée (en plus d'être dangereuse), donc on utilise d'autres électrodes de référence, dont a mesuré très précisément le potentiel d'oxydoréduction par rapport à l'ENH (et qui varie très peu, voire pas, avec les conditions expérimentales). Parmi les plus courantes, on trouve l'électrode au calomel saturé (ECS), de potentiel $E_{ECS} = 0,245 \text{ V}$, ou encore l'électrode au chlorure d'argent.

2.3 Relation de Nernst

On a vu que le potentiel d'oxydoréduction dépendait des concentrations des espèces, de la pression et de la température.

La relation qui permet de déterminer le potentiel d'oxydoréduction d'une électrode est la **relation de Nernst**.

Pour une électrode qui a une demi-réaction du type $\alpha Ox + ne^- = \beta Red$ est :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(Ox)^\alpha}{a(Red)^\beta} \right);$$

où l'on a noté :

- E^0 est le potentiel standard du couple considéré, en V ;
- R est la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- T est la température absolue, en K ;
- n est le nombre d'électrons échangés (donc la différence des n.o.) ;
- F est le faraday, la charge d'une mole d'électrons $F = 96500 \text{ C}$;
- \ln est le logarithme népérien.

En pratique, à 25°C , on calcule le préfacteur, et on trouve $\frac{RT \ln 10}{F} \simeq 0,06 \text{ V}$ donc on utilise :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log_{10} \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha}{a(\text{Red})^\beta} \right).$$

Exercices :

1. calculer le potentiel d'oxydoréduction d'une solution avec $[S_4O_6^{2-}] = 0,1 \text{ mol/L}$ et $[S_2O_3^{2-}] = 1 \text{ mmol/L}$. Donnée : $E^0 = 0,08 \text{ V}$.
2. Dans une solution avec $[Fe^{2+}] = 0,01 \text{ mol/L}$, on mesure le potentiel par rapport à l'ENH et on trouve $E = 0,83 \text{ V}$. Que vaut la concentration $[Fe^{3+}]$, sachant que $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77 \text{ V}$.
3. quel est le potentiel d'une solution de sulfate de cuivre avec $[Cu^{2+}] = 0,01 \text{ mol/L}$ en contact avec du cuivre solide, sachant que $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34 \text{ V}$.

Note : on remarque que dans les conditions standards $E = E^0$, comme attendu.

2.3.1 Equations plus compliquées

Dans le cas où la demi-équation de réaction fait intervenir plus d'espèces que l'oxydant et le réducteur, il faut modifier la relation de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log_{10} \tilde{Q}_r;$$

où \tilde{Q}_r est la quotient de réaction associé à la réaction d'oxydation sans compter les électrons.

Donc de manière générale on aura $E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log_{10} \left(\frac{\text{tout ce qu'il y a du côté oxydant}^{\text{coef stoechio}}}{\text{tout ce qu'il y a du côté réducteur}^{\text{coef stoechio}}} \right)$.

Exemple : Pour le couple MnO_4^{2-}/Mn^{2+} , la réaction d'oxydation est $Mn^{2+} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$, on a alors :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{5} \log_{10} \left(\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \right).$$

Exercice : quel est le potentiel d'une solution de $pH = 2$ avec $[Cr^{3+}] = [Cr_2O_7^{2-}] = 0,1 \text{ mol/L}$? ($E^0 = 1,33 \text{ V}$).

2.3.2 Diagrammes de prédominance

On vient de voir dans le cas des "équations" simples du type $Ox + ne^- = Red$, et que les deux espèces sont en solution, que la relation de Nernst s'écrit :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log_{10} \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right).$$

Ainsi si on se place sur une échelle de potentiel, si le potentiel d'oxydoréduction de la solution E est plus grand que E^0 , alors l'oxydant est prédominant, si $E > E^0$, le réducteur est prédominant.

Dans le cas d'équations plus compliquées, par exemple pour MnO_4^-/Mn^{2+} , on a :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{5} \log_{10} \left(\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]c^{08}} \right) = E^0 - 0,10pH + \frac{0,06}{5} \log_{10} \left(\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \right),$$

on voit donc que l'on peut dire que $[MnO_4^-]$ domine si $E > E^0 - 0,10 pH$, et que Mn^{2+} domine si $E < E^0 - 0,10 pH$. En pratique on réalise alors un **diagramme potentiel-pH** en mettant le potentiel en ordonnée et le pH en abscisse et en renseignant quelle espèce prédomine sur chaque domaine.

Les diagrammes potentiel- pH sont très pratiques car ils permettent de déterminer l'état sous lequel on va trouver une espèce chimique en fonction de ces deux grandeurs. Ils seront étudiés dans un chapitre ultérieur.

2.4 Prévion des réactions d'oxydoréduction

2.4.1 Demi-piles

La f.e.m d'une pile est la différence entre les deux potentiels d'oxydoréduction de chaque demi-pile.

La borne plus de la pile est celle qui attire les électrons, donc celle où se produit la réduction $Ox + ne^- \rightarrow Red$ (il s'agit donc de la cathode). Ainsi, plus le potentiel d'oxydoréduction est élevé, plus les électrons sont attirés : on dit alors que l'oxydant est plus fort.

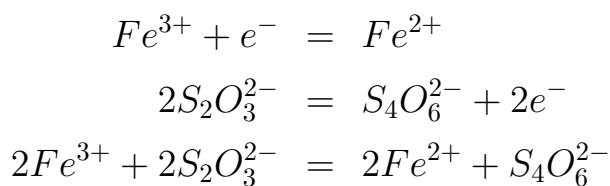
La borne moins de la pile est celle qui repousse les électrons, donc celle où se produit l'oxydation $Red \rightarrow Ox + ne^-$ (il s'agit donc de l'anode). Ainsi, plus le potentiel d'oxydoréduction est faible, plus les électrons sont repoussés : on dit alors que le réducteur est plus fort.

Plus E^0 est élevé, plus l'oxydant est fort est plus le réducteur est faible.

2.4.2 Constante d'équilibre

Supposons que nous étudions une équation d'oxydoréduction entre deux couples, par exemple entre Fe^{3+} du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E_1^0 = 0,77$ V) et $S_2O_3^{2-}$ du couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ ($E_2^0 = 0,08$ V).

On écrit les demi-équations de réaction, puis l'équation d'oxydoéduction :



A l'équilibre la constante d'équilibre vaut le quotient de réaction donc :

$$K = \frac{[Fe^{2+}]^2[S_4O_6^{2-}]c^0}{[Fe^{3+}]^2[S_2O_3^{2-}]^2}$$

On peut aussi écrire à l'équilibre les deux équations reliant le potentiel de la solution aux potentiels d'oxydoréduction des deux couples :

$$\begin{aligned} E &= E_1^0 + \frac{0,06}{1} \log_{10} \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) \\ &= E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{[S_4O_6^{2-}]c^0}{[S_2O_3^{2-}]^2} \right) \end{aligned}$$

En retranchant la première ligne à la deuxième on obtient alors :

$$0 = E_2^0 - E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log_{10} K$$

donc l'expression :

$$K = 10^{2 \frac{E_1^0 - E_2^0}{0,06}} \simeq 10^{23} \gg 1,$$

donc cette réaction peut être considérée comme totale.

Exercice : réaction entre permanganate MnO_4^- ($E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51$ V) et Au ($E_{Au^+/Au}^0 = 1,69$ V)

2.4.3 Critères qualitatifs

On place les deux couples sur une échelle de potentiel. Il y a alors deux critères :

- Réaction entre Ox_1 et Red_2 si $E_1^0 > E_2^0$: les domaines de prédominances sont disjoints, donc réaction ;
- réaction **totale** si la différence entre les potentiels standards est grande, en pratique on retient 0,3 V.

Ces deux règles peuvent être mémorisées sous la forme de la **règle du gamma**, et le critère d'écart entre les E^0 supérieur à 0,3 V est la plupart du temps suffisant pour justifier la totalité d'une réaction sans calculer la constante d'équilibre.

2.4.4 Dismutation et médiamutation

Considérons les ions thiosulfates $S_2O_3^{2-}$. Ils forment avec les ions tétrathionate $S_4O_6^{2-}$ un couple oxydant/réducteur ($E_1^0 = 0,08$ V) et un deuxième couple avec le soufre S ($E_2^0 = 0,50$ V).

Exercice : représenter le diagramme de prédominance.

Si l'on représente le diagramme de prédominance, on se rend compte les ions thiosulfates réagissent totalement sur eux mêmes !

Exercice : écrire la réaction des ions thiosulfates avec eux-mêmes.

L'équation bilan est alors $5S_2O_3^{2-} + 6H^+ = 2S + 2S_4O_6^{2-} + 3H_2O$.

On appelle **dismutation** une espèce qui réagit avec elle-même.

Si on regarde la constante d'équilibre de la réaction de dismutation des ions thiosulfates, on voit que la dismutation est totale : on en conclut que les ions thiosulfates ne sont pas stables en solution acide (il est nécessaire d'avoir des protons H^+ pour que la réaction de dismutation se produise).

Question : Est-ce qu'une espèce amphotère subit toujours une réaction de dismutation ?

Non, par exemple la réaction $3Fe^{2+} = 2Fe^{3+} + Fe$ est certes envisageable, mais au vu des potentiels standards ($E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77$ V et $E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,45$ V), elle est impossible : il y a une zone de potentiel où Fe^{2+} est prédominant pour les deux couples, donc il n'a aucune raison de réagir avec lui-même.

Au contraire, on voit que les espèces Fe^{3+} et Fe ne peuvent coexister et que la réaction entre eux est totale (différence des potentiels standards plus grande que 0,3 V) : ces deux espèces réagissent pour former une seule même espèce ($Fe + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+}$) on parle alors de **rétrodismutation** ou de **médiamutation**.

Exercice : Le dichlore Cl_2 appartient aux deux couples $HClO/Cl_2$ ($E_1^0 = 1,63$ V) et Cl_2/Cl^- ($E_2^0 = 1,36$ V). On trouve les ions hypochlorates $HClO$ dans l'eau de Javel. Que se passe t'il si on ajoute de l'acide chlorhydrique à l'eau de Javel ?