LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

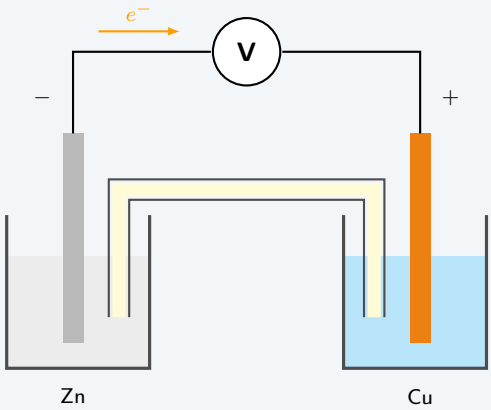
FICHE RÉSUMÉ

SA5

CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

Réactions d'oxydoréduction

Nombre d'oxydation — Couples redox — Piles électrochimiques — Formule de Nernst — Constante d'équilibre — Dismutation — Titrages redox



« *Toute science physique est nécessairement formée de trois choses : la série des faits qui constituent la science, les idées qui les rappellent, les mots qui les expriment.*

— Antoine Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, discours préliminaire (1789)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Pile et formule de Nernst »

SA5 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

Une réaction d'oxydoréduction est un **transfert d'électrons** du réducteur d'un couple vers l'oxydant d'un autre ; le nombre d'oxydation permet de repérer les espèces oxydées et réduites et d'équilibrer les équations. Le **potentiel d'électrode**, donné par la formule de Nernst, mesure le pouvoir oxydant d'un couple : la pile débite tant que $E_+ > E_-$ et s'arrête à l'équilibre. Les potentiels standard donnent la constante d'équilibre, $\log K^\circ = \frac{n(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0{,}06}$, et les diagrammes de prédominance ou d'existence en E permettent de prévoir les réactions et les dismutations.

I Oxydants, réducteurs et nombre d'oxydation

Définition — Oxydant, réducteur, couple R

Un **oxydant** capte des électrons, un **réducteur** en cède ; ils forment un couple Ox/Red défini par la demi-équation électronique formelle

$$\alpha\,\mathrm{Ox} + n\,e^- = \beta\,\mathrm{Red}$$

Oxydation = perte d'électrons ; **réduction** = gain d'électrons. Les électrons n'existent pas libres en solution : une réaction redox combine deux demi-équations de façon à les éliminer.

Nombre d'oxydation : définition et règles R

Le n.o. d'un élément est la charge qu'il porterait si les électrons de chaque liaison étaient attribués à l'atome le plus électronégatif (chiffres romains).

- Corps simple : n.o. $= 0$; ion monoatomique : n.o. = charge ; la somme des n.o. est égale à la charge de l'entité.
- n.o.(O) $= -\mathrm{II}$ (sauf peroxydes, H_2O_2 : $-\mathrm{I}$) ; n.o.(H) $= +\mathrm{I}$ (sauf hydrures métalliques, NaH : $-\mathrm{I}$).
- Réduction : le n.o. **diminue** ; oxydation : il **augmente**. Une réaction sans variation de n.o. n'est pas redox ($Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2\,CrO_4^{2-} + 2\,H^+$ est acide-base).
- n.o. extrêmes (blocs s et p) : perte de tous les électrons de valence / gain jusqu'au gaz noble suivant. Cl : $-\mathrm{I}$ (Cl^-) à $+\mathrm{VII}$ (ClO_4^-) ; N : $-\mathrm{III}$ (NH_3) à $+\mathrm{V}$ (NO_3^-) ; S : $-\mathrm{II}$ (H_2S) à $+\mathrm{VI}$ (SO_4^{2-}) ; C : $-\mathrm{IV}$ à $+\mathrm{IV}$.

Un n.o. moyen peut être fractionnaire : $+2{,}5$ pour S dans $S_4O_6^{2-}$ (deux S au n.o. 0, deux au n.o. $+\mathrm{V}$).

☞ Méthode — Équilibrer une demi-équation M

1. équilibrer l'élément qui change de n.o. ;
2. équilibrer l'oxygène avec H_2O, puis l'hydrogène avec H^+ ;
3. équilibrer les charges avec des électrons (leur nombre est égal à la variation totale du n.o.).

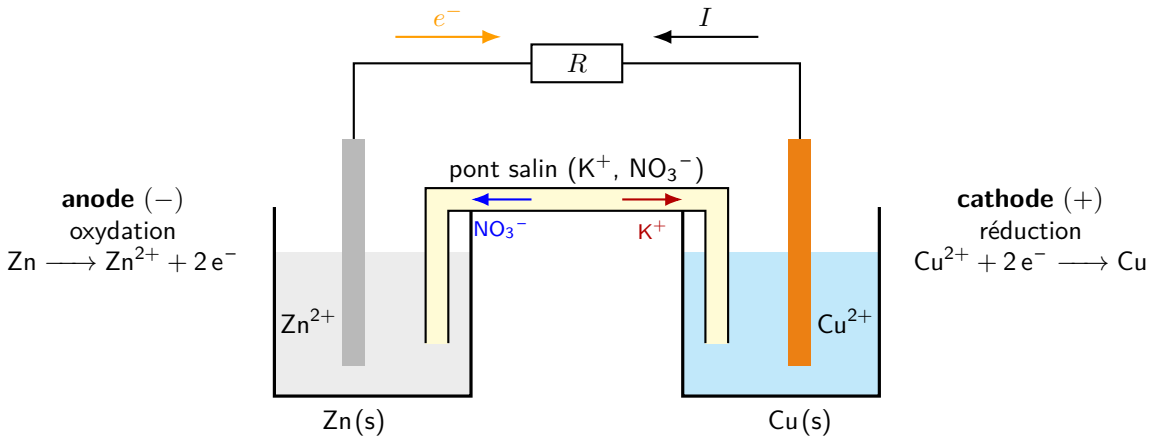
Milieu basique : ajouter autant de HO^- que de H^+ de chaque côté, puis simplifier l'eau. Ex. : $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- = Mn^{2+} + 4\,H_2O$, d'où $MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8\,H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$.

Nom	Formule	Couple	n.o. de l'élément
Ion permanganate (violet)	MnO_4^-	MnO_4^-/Mn^{2+}	Mn : $+\mathrm{VII} \to +\mathrm{II}$
Ion dichromate (orange)	$Cr_2O_7^{2-}$	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	Cr : $+\mathrm{VI} \to +\mathrm{III}$
Ion hypochlorite	ClO^-	ClO^-/Cl^-	Cl : $+\mathrm{I} \to -\mathrm{I}$
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	H_2O_2/H_2O et O_2/H_2O_2	O : $-\mathrm{I}$ (ampholyte)
Ion thiosulfate	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	S : $+2{,}5 \to +\mathrm{II}$
Diiode	I_2	I_2/I^-	I : $0 \to -\mathrm{I}$
Eau, oxydante	H_2O (H^+)	H^+/H_2 : $2\,H^+ + 2\,e^- = H_2$	H : $+\mathrm{I} \to 0$
Eau, réductrice	H_2O	O_2/H_2O : $O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- = 2\,H_2O$	O : $0 \to -\mathrm{II}$

Définition — Dismutation et médiamutation R

Une espèce oxydant d'un couple et réducteur d'un autre peut réagir sur elle-même : **dismutation** (elle est à la fois oxydée et réduite), ex. $Cl_2 + 2\,HO^- \longrightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$ (eau de Javel). La réaction inverse est une **médiamutation**.

II Piles électrochimiques



Pile Daniell $(-)\,Zn\,|\,Zn^{2+}\,||\,Cu^{2+}\,|\,Cu\,(+)$: électrons dans le circuit extérieur, ions dans le pont salin.

Définition — Vocabulaire et fonctionnement R

- Pile = deux **demi-piles** (électrode + électrolyte) reliées par une jonction électrolytique (pont salin, paroi poreuse).
- **Anode** : siège de l'**oxydation** (pôle − d'une pile) ; **cathode** : siège de la **réduction** (pôle +).
- **Force électromotrice** : tension à vide $e = V_+ - V_-$.
- Notation conventionnelle : $(-)\,Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(aq)\,||\,Cu^{2+}(aq)\,|\,Cu(s)\,(+)$.
- La réaction de fonctionnement est spontanée ; la pile est **usée** à l'équilibre ($e = 0$) ou à l'épuisement d'un réactif. Capacité :

$$Q = n\,\xi\,\mathcal{F} \qquad \mathcal{F} = N_A e = 96\,500\,\mathrm{C\cdot mol^{-1}} \qquad 1\,\mathrm{A\cdot h} = 3600\,\mathrm{C}$$

Potentiel d'électrode, formule de Nernst (admise) R

Référence : **électrode standard à hydrogène** (Pt, $a(H_3O^+) = 1$, $P_{H_2} = P^\circ$), $E^\circ(H^+/H_2) = 0$ à toute température. E d'un couple = f.é.m. de la pile ESH $||$ demi−pile. Pour $\alpha\,\mathrm{Ox} + n\,e^- = \beta\,\mathrm{Red}$, à courant nul :

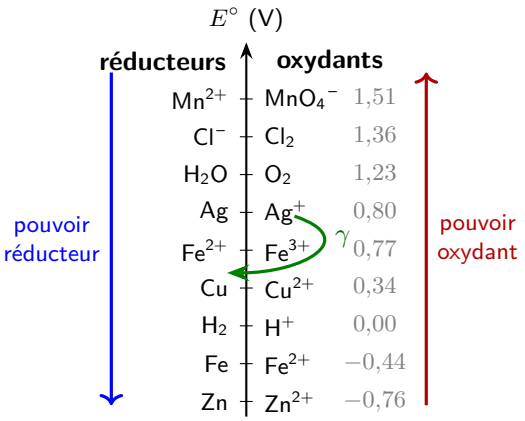
$$E = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\mathrm{Ox}}^{\alpha}}{a_{\mathrm{Red}}^{\beta}} = E^\circ + \frac{0{,}06}{n} \log \frac{a_{\mathrm{Ox}}^{\alpha}}{a_{\mathrm{Red}}^{\beta}} \quad \text{à } 25\,^\circ\mathrm{C} \qquad e = E_+ - E_-$$

H^+ (ou HO^-) de la demi-équation figurent dans le quotient. Exemples : $E = 0{,}77 + 0{,}06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$; $E = 0{,}34 + 0{,}03 \log[Cu^{2+}]$ (métal pur) ; $E = 1{,}51 + \frac{0{,}06}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$; $E = 1{,}23 - 0{,}06\,\mathrm{pH}$ pour O_2/H_2O sous P°. Pile Daniell standard : $e^\circ = 0{,}34 - (-0{,}76) = 1{,}10\,\mathrm{V}$.

Remarque

Électrodes. 1re espèce : métal dans une solution de ses ions ($Cu|Cu^{2+}$) ; 2e espèce : métal + sel peu soluble ($Ag|AgCl|Cl^-$) ; 3e espèce : métal inerte dans une solution de Ox et Red ($Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+}$). Références pratiques : électrode au calomel saturée ($Hg|Hg_2Cl_2|KCl$, $E_{ECS} = 0{,}244\,\mathrm{V}$), $Ag|AgCl|KCl$ ($\approx 0{,}20\,\mathrm{V}$) ; le voltmètre mesure $U = E - E_{\text{réf}}$.

III Prévision des réactions d'oxydoréduction



Règle du gamma M

Échelle verticale des E° (oxydants à droite, réducteurs à gauche) : un oxydant réagit avec un réducteur situé **en dessous** de lui, le tracé dessine un γ ($E_1^\circ > E_2^\circ$, $K^\circ > 1$). Réaction quantitative ($K^\circ > 10^4$) si $E_1^\circ - E_2^\circ \gtrsim \frac{0{,}24}{n}$ V. La RP met en jeu l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort.
Ex. : $2\,Ag^+ + Cu \longrightarrow 2\,Ag + Cu^{2+}$ (le cuivre se recouvre d'argent, la solution bleuit).

Constante d'équilibre R D

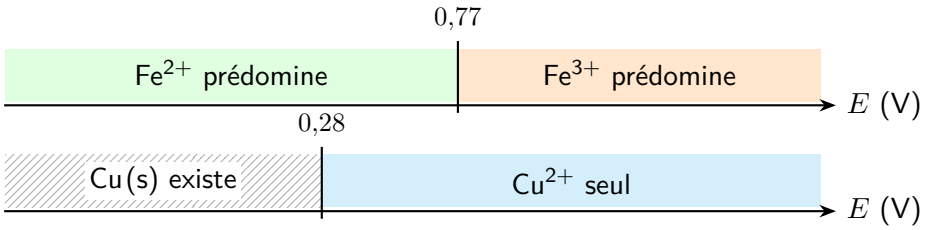
Pour $Ox_1 + Red_2$ échangeant n électrons (ppcm de n_1 et n_2), l'unicité du potentiel de la solution à l'équilibre ($E_1 = E_2$) donne, à $25\,^\circ\mathrm{C}$:

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

Ex. : $Cu + 2\,Ag^+ = Cu^{2+} + 2\,Ag$, $\log K^\circ = \frac{2(0{,}80-0{,}34)}{0{,}06} = 15{,}3$. Une pile qui débite voit $e = (E_1^\circ - E_2^\circ) - \frac{0{,}06}{n} \log Q_r$ décroître jusqu'à 0 quand $Q_r = K^\circ$.

Diagrammes de prédominance et d'existence R

Couple de deux espèces dissoutes : $E = E^\circ + \frac{0{,}06}{n}\log\frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]}$, l'**oxydant prédomine aux potentiels élevés**. Couple ion/métal : diagramme d'**existence** du métal (au-dessous de la frontière), frontière dépendant de c_T. Des espèces de domaines **disjoints** réagissent ; des espèces ayant un domaine commun coexistent.



Prédominance de Fe^{3+}/Fe^{2+} ; existence du cuivre pour $c_T = 0{,}01\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: $0{,}34 + 0{,}03\log 0{,}01 = 0{,}28\,\mathrm{V}$.

Condition de dismutation R

Une espèce X de n.o. intermédiaire, oxydant du couple X/Red et réducteur du couple Ox/X, se dismute si $E^\circ(\mathrm{X/Red}) > E^\circ(\mathrm{Ox/X})$ (ses deux domaines sont disjoints). Ex. : $E^\circ(Cu^+/Cu) = 0{,}52\,\mathrm{V} > E^\circ(Cu^{2+}/Cu^+) = 0{,}16\,\mathrm{V}$: $2\,Cu^+ \longrightarrow Cu^{2+} + Cu$, $\log K^\circ = 6$. Au contraire Fe^{2+} est stable et $Fe + 2\,Fe^{3+} \longrightarrow 3\,Fe^{2+}$ est une médiamutation favorisée.

IV Influence du pH, de la précipitation et de la complexation

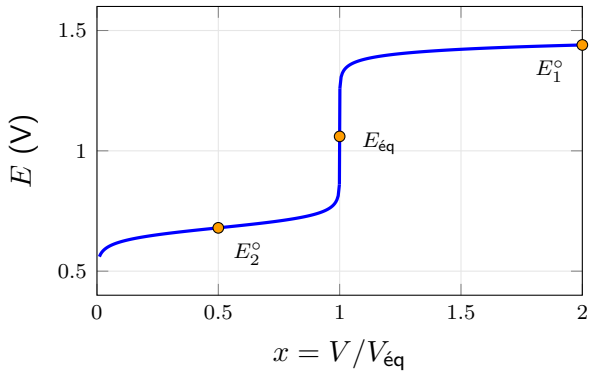
Potentiel standard apparent R D

- **pH** : pour $\alpha\,\mathrm{Ox} + p\,H^+ + n\,e^- = \beta\,\mathrm{Red}$, $E^{\circ\prime} = E^\circ - \frac{0{,}06\,p}{n}\mathrm{pH}$: le pouvoir oxydant **diminue** quand le pH augmente (MnO_4^- : $E^{\circ\prime} = 1{,}51 - 0{,}096\,\mathrm{pH}$, d'où l'acidification des titrages).
- **Précipitation ou complexation de l'oxydant** : elle le stabilise et **abaisse** le potentiel standard (unicité du potentiel avec $[Ag^+] = K_s/[Cl^-]$) :

$$E^\circ(\mathrm{AgCl/Ag}) = E^\circ(Ag^+/Ag) - 0{,}06\,\mathrm{p}K_s \qquad E^\circ([Ag(NH_3)_2]^+/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) - 0{,}06\log\beta_2$$

Numériquement, $E^\circ(\mathrm{AgCl/Ag}) = 0{,}80 - 0{,}06\times 9{,}75 = 0{,}22\,\mathrm{V}$.

V Titrages d'oxydoréduction



Fe^{2+} titré par Ce^{4+} (milieu sulfurique, E° apparents $0{,}68$ et $1{,}44$ V).

Titrage potentiométrique R

Électrode de platine + référence ; titrage de $\mathrm{Red_2}$ par $\mathrm{Ox_1}$:

- demi-équivalence : $E = E_2^\circ$;
- équivalence : $E_{éq} = \dfrac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_1 + n_2}$;
- double équivalence : $E = E_1^\circ$.

Saut d'autant plus grand que $E_1^\circ - E_2^\circ$ est grand ; indicateur redox : ferroïne ($E^\circ = 1{,}06\,\mathrm{V}$).

☞ Méthode — Iodométrie (titrage indirect) M

I_2 (oxydant doux, $E^\circ = 0{,}62\,\mathrm{V}$) est titré par le thiosulfate : $I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$; équivalence à la disparition de la teinte (empois d'amidon). Pour doser un oxydant (ClO^-, Cu^{2+}, O_2 dissous), on le fait réagir sur un **excès d'iodure** et l'on titre le diiode libéré. Permanganate : l'équivalence est repérée par la persistance de la teinte violette (**auto-indicateur**).

Ordres de grandeur

- E° (V) : Li^+/Li $-3{,}04$; Zn^{2+}/Zn $-0{,}76$; Fe^{2+}/Fe $-0{,}44$; Pb^{2+}/Pb $-0{,}13$; H^+/H_2 0 ; Cu^{2+}/Cu $0{,}34$; I_2/I^- $0{,}62$; Fe^{3+}/Fe^{2+} $0{,}77$; Ag^+/Ag $0{,}80$; O_2/H_2O $1{,}23$; Cl_2/Cl^- $1{,}36$; MnO_4^-/Mn^{2+} $1{,}51$; F_2/F^- $2{,}87$.
- $\frac{RT}{\mathcal{F}}\ln 10 = 0{,}059\,\mathrm{V} \approx 0{,}06\,\mathrm{V}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$. F.é.m. : pile alcaline $1{,}5\,\mathrm{V}$, accumulateur au plomb $2{,}0\,\mathrm{V}$, Ni-MH $1{,}2\,\mathrm{V}$, lithium-ion $3{,}7\,\mathrm{V}$, pile à combustible H_2/O_2 $1{,}23\,\mathrm{V}$ (théorique).

VI Méthodes et pièges

☞ Méthode — Prévoir une réaction redox M

Écrire les demi-équations (n.o., H_2O, H^+, e^-) → placer les couples sur l'échelle des E° (ou superposer les diagrammes) → RP : oxydant le plus fort + réducteur le plus fort → combiner pour éliminer les électrons → $\log K^\circ = \frac{n\Delta E^\circ}{0{,}06}$ → état final (souvent quasi total) → potentiel de la solution par Nernst appliqué au couple dont les deux formes sont présentes.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Dans une pile, anode = oxydation = pôle − ; la cathode est le pôle + (attention, c'est l'inverse en électrolyse).
- Nernst : solides et solvant ont une activité 1 ; les gaz s'écrivent P/P° ; ne pas oublier H^+ et les exposants α, β.
- n dans $\log K^\circ$ est le nombre d'électrons de l'équation **bilan**, pas d'une demi-équation.
- Une réaction favorisée peut être bloquée cinétiquement (Al protégé par l'alumine ; les solutions de MnO_4^- n'oxydent pas l'eau en pratique).
- La formule de Nernst n'est valable qu'à courant nul.

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je calcule un n.o. et j'identifie oxydant, réducteur, oxydation et réduction.
- ☐ J'équilibre une demi-équation et une équation en milieu acide ou basique.
- ☐ Je décris une pile (anode, cathode, polarité, pont salin), je calcule sa f.é.m. et sa capacité.
- ☐ J'écris la formule de Nernst pour tout type de couple.
- ☐ Je calcule K° à partir des E° et j'utilise la règle du gamma et les diagrammes en E.
- ☐ Je reconnais une dismutation et je prévois si elle est favorisée.
- ☐ J'exploite un titrage potentiométrique ou iodométrique.