

## Réactions d'oxydo-réduction

«A l'instar des réactions acides-bases qui sont des réactions dans lesquelles, il y a un échange de proton ( $p^+$  ou  $H^+$ ), les réactions d'oxydo-réduction sont des phénomènes naturels dans lesquels il y a échange d'électrons ( $\hat{e}$ ). Ces réactions sont exploitées très lourdement en matière de technologies : métallurgie, protection contre la corrosion, accumulateur électrique, batteries et piles... »

#### **Préambule**

Ce type de réaction chimique voit **les atomes changer d'étage d'oxydation ou de nombre d'oxydation**. Leurs valences se modifient par échange d'électrons. Ce phénomène est naturel et il est souvent lié à la position des éléments dans le tableau périodique car compléter ou retirer des électrons de couches électroniques permet de se stabiliser en ressemblant à un gaz rare.

Le principal enjeu actuel pour le chimiste, c'est de profiter de cet échange d'électrons pour initier un courant électrique qui permettra d'effectuer un travail quelconque dans une technologie où la consommation électrique est primordiale.

A notre époque, c'est devenu incontournable. Le nombre de technologies portables nécessitant des batteries, des accumulateurs rapidement rechargeables, durables et puissants devient prépondérant dans nos sociétés.

Ces technologies sont en pleine évolution mais elles ne se feront pas sans autres conséquences :

- Imaginez pouvoir recharger la batterie d'une voiture électrique en quelques minutes! C'est très bien, mais quelle installation électrique domestique actuelle permettrait une telle puissance de rechargement? Imaginez également que dans la même rue en même temps, tout le monde recharge la batterie de sa voiture. Quelle est l'installation collective qui est capable d'assumer cela? Se pose le problème également de la production d'électricité si nous ne consommons plus de combustibles fossiles pour les déplacements. L'énergie ne vient pas de rien, elle n'apparaît pas comme cela. Combien de centrales électriques faudrait-il pour cela?
- Autre problème, les batteries rechargeables sont fabriquées avec des métaux parfois difficiles à trouver et dont les réserves mondiales sont limitées. Quid des prix ? De plus, ces batteries ne sont pas éternelles, après un certain nombre de cycles de charge, elles doivent être remplacées. Ces métaux doivent être recyclés car ils sont toxiques pour l'environnement. Quel sera le coût de ce traitement ?

Vous voyez que même le secteur prometteur de la voiture électrique nous conduira à une révolution qui ne sera pas simple... Et ce n'est qu'un exemple, de ces réactions d'oxydo-réduction.

### 1. INTRODUCTION - OXYDORÉDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE

Comme pour les réactions acides-bases, les réactions se passent généralement en phase aqueuse. Il faut savoir aussi que ces réactions sont sensibles à la valeur du pH.

#### 1.1. EXPÉRIENCE

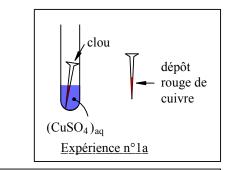
Un fil de fer plongé dans une solution de sulfate de cuivre se couvre rapidement d'un dépôt rouge : il s'agit de cuivre (et non de rouille, oxyde de couleur différente).

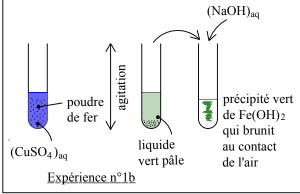
### 1.2. INTERPRÉTATION

Les ions Cu<sup>2+</sup> ont réagi suivant :

$$Cu^{2+} + 2 e^{-} - Cu_{(0)}$$

D'où viennent les électrons ? Remplaçons le fil de fer par de la poudre de fer et agitons le mélange. La couleur bleue caractéristique des ions cuivre(II) en solution aqueuse s'estompe. Le liquide qui surnage est testé avec une solution de soude. Nous obtenons un précipité jaune verdâtre qui brunit (à cause de l'oxygène de l'air dissous dans la solution). Cela montre que la solution contenait des ions fer(II) en abondance. C'est donc le fer qui a fourni les électrons suivant:





Le nombre d'électrons donnés et reçus étant le même, le bilan global est :

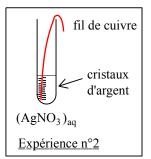
$$Fe + Cu^{2+} -----> Cu + Fe^{2+}$$

Nous pouvons dire qu'il y a eu **TRANSFERT D'ÉLECTRONS** du **fer** vers les ions **cuivre**.

Expérience complémentaire : Si nous plongeons un fil de cuivre décapé dans une solution de nitrate d'argent, le fil se couvre de cristaux brillants d'argent tandis que la solution bleuit, mettant en évidence la formation d'ions cuivre(II). Le bilan est ici :

$$Cu_{(0)} + 2 Ag^{+} -----> 2 Ag_{(0)} + Cu^{2+}$$

Il y a eu transfert d'électrons du cuivre vers les ions argent.



### 2. DÉFINITIONS

<u>Oxydation</u>: réaction chimique qui consiste en une perte d'électrons par l'élément chimique ou le groupement chimique concerné. **Le réducteur subit l'oxydation**. Le réducteur voit son étage d'oxydation **augmenter** par la perte d'e donné à un oxydant.

<u>Réduction</u>: réaction chimique qui consiste en un gain d'électrons par l'élément chimique ou le groupement chimique concerné. **L'oxydant subit la réduction**. L'oxydant voit son étage d'oxydation diminuer par la prise d'e- donné par un réducteur.

Ouestion de vocabulaire

Comme les électrons ne peuvent ni être créés ni être détruits, toute oxydation s'accompagne d'une réduction : l'oxydant est réduit et le réducteur oxydé.

Ainsi, le métal fer est oxydé par les ions cuivre(II) ; les ions cuivre(II) sont réduits par le métal fer.

Schématiquement:

Fe + 
$$Cu^{2+}$$
  $\rightarrow$   $Cu$  +  $Fe^{2+}$ 

Nous dirons que Fe/Fe<sup>2+</sup> et Cu/Cu<sup>2+</sup> forment **deux couples oxydoréducteurs**. Mis en présence l'un avec l'autre, la forme oxydée de l'un oxyde la forme réduite de l'autre. Cela signifie que les ions

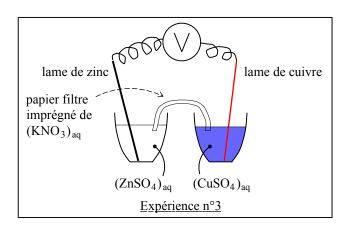
cuivre(II) sont plus oxydants que les ions fer(II), ou, ce qui revient au même, que le métal fer est plus réducteur que le métal cuivre. Vous voyez ici une analogie criante avec les réactions acide-base mais au lieu d'échanger des protons, les couples d'oxydants et réducteurs échangent des électrons.

#### 3. CLASSIFICATION - ÉCHELLE D'ÉLECTROPOSITIVITÉ - PILE

Le cuivre est donc moins réducteur que le fer mais l'est plus que l'argent puisqu'il réduit Ag<sup>+</sup>. Il est donc possible de classer les métaux par pouvoir réducteur croissant.

Pour classer qualitativement et quantitativement les éléments chimiques par pouvoir réducteur

croissant, on fabrique des piles telles que celle représentée ci-contre. Une telle pile est constituée de 2 demi-piles où chaque métal est en contact avec sa forme oxydée en solution aqueuse. Dans cet exemple, le zinc est pôle **MOINS** alors que le cuivre est pôle **PLUS**. De façon générale, le métal le plus réducteur (qui cède le plus facilement des électrons) sera pôle MOINS. Il faut comprendre que la transformation chimique se produira lorsque les deux électrodes métalliques seront reliées par un conducteur (passage



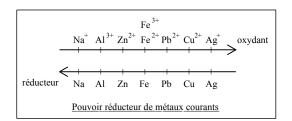
d'électrons d'un couple à l'autre) avec <u>transformation d'énergie chimique en énergie électrique</u>. La solution de nitrate de potassium qui imprègne le papier filtre n'intervient pas chimiquement ici : elle ne sert qu'à assurer la continuité électrique entre les 2 demi-piles.

Le pôle négatif d'une pile où le métal le plus réducteur subit l'oxydation sera appelé **ANODE**.

Le pôle positif d'une pile où le métal le métal le plus oxydant subit la réduction sera appelé **CATHODE**.

### AO - CR

Remarque : le classement quantitatif, par mesure des f.é.m. des piles obtenues, suppose une convention sur la concentration des solutions et la pureté de chaque métal servant d'électrode.



#### 4. Définition générale d'une pile

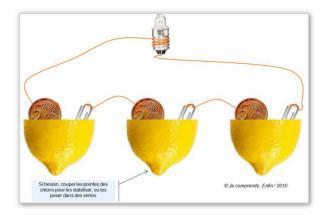
Une pile électrique est un dispositif technique qui abrite une réaction chimique d'oxydoréduction entre deux substances.

Chaque élément du couple oxydant/réducteur est relié à une électrode. Ces électrodes, lorsqu'elles sont reliées à un consommateur électrique, provoquent la circulation d'un courant électrique; la réaction chimique provoque une circulation de charges (électrons, ions). Une pile fournit donc du courant continu.

- la borne (-) d'une pile correspond à **l'anode** où se produit **la réaction d'oxydation** qui va fournir les électrons.
- la borne (+) d'une pile correspond à la **cathode** où se produit **la réaction de réduction** qui va consommer les électrons.

Ce système est utilisé pour les piles électriques et les batteries d'accumulateurs, avec divers couples électrochimiques. Une pile électrique peut contenir plusieurs de ces couples montés en série, ce qui permet d'augmenter la tension disponible aux bornes de la pile.

Il est possible de réaliser une pile artisanale, par exemple en piquant dans un citron un trombone déplié (en acier) et un fil électrique dénudé (en cuivre) reliés à une petite lampe ou une diode électroluminescente bien choisie. On trouve dans le commerce des gadgets qui utilisent ce principe: par exemple des petites horloges à quartz qui sont alimentées par une pomme de terre.



(Schéma général et explication du fonctionnement de la pile de Daniell) – Notes de cours

## 5. APPLICATIONS - OXYDORÉDUCTION PAR VOIE SÈCHE - APPLICATION À LA SIDÉRURGIE

### 5.1. EXEMPLES d'OXYDATION (combustion)

#### Combustion du magnésium dans le dioxygène

Nous obtenons un solide blanc de formule MgO suivant l'équation-bilan :

$$2 \text{ Mg} + \text{O}_2 ----> 2 \text{ MgO}$$

Il est possible de montrer que ce composé est ionique, comme le chlorure de sodium : il contient des ions  $Mg^{2+}$  et  $O^{2-}$ 

#### Interprétation

L'élément magnésium, qui a cédé des électrons à l'élément oxygène a été oxydé.

#### **Généralisation**

L'oxygène est un élément très avide d'électrons (il est très électronégatif). Chaque fois qu'un autre élément réagit avec lui, l'oxygène accapare, au moins partiellement (c'est-à-dire statistiquement), les électrons de liaison.

En conséquence :

Chaque fois qu'un élément ou un composé chimique se combine avec un (nouvel) atome d'oxygène, nous dirons qu'il est oxydé.

L'élément chimique le plus **électronégatif**, donc le plus oxydant, est le **fluor**. Dans la nature, il n'existe que sous sa forme réduite F<sup>-</sup>. C'est pratiquement le seul élément, avec le chlore, qui puisse oxyder l'élément oxygène.

<u>Remarque</u>: Historiquement, ce sont des réactions avec l'oxygène qui ont été définies comme des oxydations avant que cette notion ne soit généralisée sous la forme de transfert électronique.

### **Autres exemples**

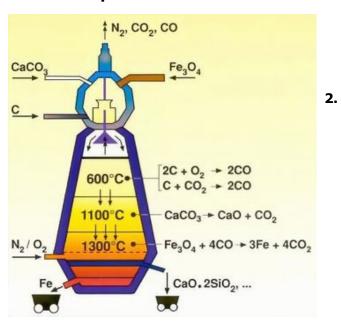
C + O<sub>2</sub> -----> CO<sub>2</sub>, composé covalent gazeux : l'élément carbone a été **oxydé**.

$$2 \text{ Mg} + \text{CO}_2 \longrightarrow 2 \text{ MgO} + \text{C}$$
:

R.HORION - Sc3(3) 28/Sc3(4) 22/Année 2015-2016

CO<sub>2</sub> a **oxydé** Mg. Cela explique pourquoi il ne faut pas utiliser de la neige carbonique pour éteindre un incendie où brûlent des poutres en alliage de magnésium.

# 5.2. APPLICATION À LA SIDÉRURGIE Description du haut-fourneau



#### Réactions qui se produisent

Le mélange coke + minerai de fer (sous forme essentiellement d'oxyde de fer(III) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est enfourné par le gueulard, en haut. Au cours de la descente, les températures rencontrées sont de plus en plus élevées, ce qui favorise certaines réactions chimiques. La plupart d'entre elles libèrent de la chaleur, à commencer par la combustion du coke avec le dioxygène de l'air à la base du haut fourneau.

$$C + O_2$$
 ---->  $CO_2$   
 $CO_2 + C$  <===> 2  $CO$ 

C'est le monoxyde de carbone CO qui va, en montant dans le haut fourneau, réduire les oxydes de fer qu'il rencontre.

Près du gueulard, vers 500 °C:

$$3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}$$
 ---->  $\text{CO}_2 + 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4$ 

(le rapport O/Fe passe de 3/2 à 4/3 : c'est bien une réduction de l'oxyde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Au milieu de la cuve, entre 600 et 900 °C :

$$Fe_3O_4 + CO < = > CO_2 + 3 FeO$$

R.HORION - Sc3(3) 28/Sc3(4) 22/Année 2015-2016

Enfin, vers 1000 °C:

FeO + CO 
$$\rightarrow$$
 CO<sub>2</sub> + Fe

Le monoxyde de carbone CO, qui a pris un atome d'oxygène à FeO, l'a réduit ; FeO, qui a cédé un atome O à CO, l'a oxydé.

Signalons qu'à ces températures, le fer peut se combiner avec le carbone pour donner des cristaux de cémentite Fe<sub>3</sub>C dont le mélange avec le fer constitue la **fonte** recueillie à la sortie du creuset. Des traitements ultérieurs seront nécessaires pour la transformer en diverses qualités d'acier.

#### 6. CORROSION DES MÉTAUX - DIFFÉRENTS TYPES DE PROTECTION

L'humidité de l'air se condense à la surface d'un métal en formant une pellicule d'eau. Cette eau va dissoudre du gaz carbonique  $CO_2$  (qui donne des ions), du dioxygène  $O_2$  et, éventuellement, d'autres impuretés comme du sel (embruns marins près de l'océan). Des réactions d'oxydation se produisent alors pour la plupart des métaux. Les impuretés présentes dans les alliages métalliques vont créer localement des piles électriques qui favorisent le processus.

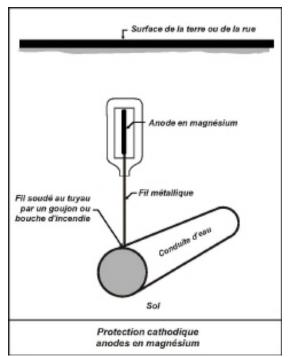
- 1°) Certains métaux sont **naturellement peu réducteurs** et conservent leur éclat brillant : le platine, l'or, à un degré moindre, l'argent. C'est pour cette raison qu'historiquement ils ont acquis le statut de **métal précieux**. Maintenant, il est impossible de construire des ponts ou des immeubles avec des métaux nobles. Ceci serait bien trop couteux et de plus les propriétés mécaniques de ces métaux ne seraient sans doute pas adaptées d'un point de vue résistance.
- 2°) D'autres sont **oxydés mais seulement en surface** (aluminium, zinc) car leur oxyde, éventuellement leur carbonate, forme une pellicule étanche et donc **protectrice**.
- 3°) Les autres donnent des **oxydes poreux** qui permettent **la corrosion en profondeur** : c'est le cas du fer et de ses alliages courants (acier ordinaire). Le phénomène de corrosion a un impact économique important puisque la corrosion détruit, chaque année, environ un quart de la production annuelle d'acier.

#### 7. PROTECTION DES METAUX CONTRE LA CORROSION

Il en existe quatre sortes:

- 1°) Isolation par revêtement étanche (peinture, vernis, émail)
- 2°) **Protection par un métal résistant à l'oxydation**, donc moins réducteur que le fer (étain, chrome). Exemple classique : l'acier chromé. Inconvénient : la moindre piqûre dans le revêtement fait apparaître une pile électrique qui accélère la corrosion à l'intérieur du métal (exemple des porte-savons en acier chromé).
- 3°) **Protection par électrode sacrifiée**: en zinc (fer galvanisé), plus réducteur que le fer, mais dont les oxydes sont étanches. En cas de piqûre, c'est le métal le plus réducteur, donc le revêtement, qui est rongé. Ce phénomène de pile est volontairement utilisé pour protéger les canalisations enterrées ou les coques de navire (électrodes de zinc réparties sous la ligne de flottaison, qui sont rongées et doivent être renouvelées).
- 4°) **Protection par modification chimique en surface** : passivation à l'acide nitrique ; parkérisation par bain phosphaté (industrie automobile).

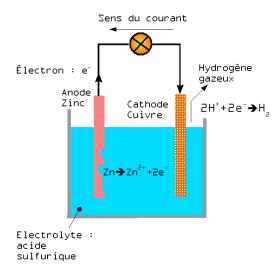
Signalons aussi que l'industrie fabrique des aciers dits inoxydables, alliages avec le nickel, le chrome..., dont les usages sont réservés à des applications particulières (industrie chimique, alimentaire) en raison de leur prix important.





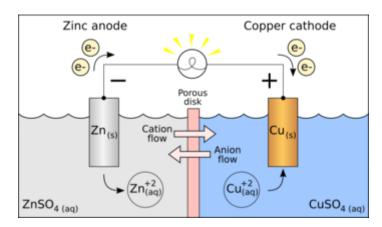
Bornes exploitées notamment par la société Fluxys que l'on retrouve régulièrement dans notre environnement et qui annoncent la présence d'une canalisation de gaz. La seconde et la troisième borne à partir de la gauche renseignent de la présence d'une anode de protection dans le sol. Ces anodes doivent être régulièrement contrôlée pour éventuellement être remplacées.

### 8. Quelques exemples de piles électriques



Dans cet exemple, il n'y a pas de pont salin et une partie des électrons est directement consommé dans l'électrolyte par l'oxydant. Ce qui rend le circuit électrique moins efficace pour produire un courant.

### Un exemple de pile ancienne : la pile de Volta



<u>Un autre exemple</u> : la pile de Daniell (voir plus haut, vos notes personnelles pour le principe détaillé de fonctionnement)

### Pile au mercure (pour information)

Dans les piles au mercure, celui-ci est présent sous sa forme ionique (Hg<sup>2+</sup>) et sous la forme d'oxyde de mercure (HgO).

Du côté de l'anode, en chlorure de zinc, des électrons sont libérés par la réaction d'oxydation :

$$Zn + H_2O => ZnO + 2H^+ + 2e^-$$

De l'autre côté (celui de la cathode), l'oxyde de mercure se réduit en mercure :

$$HgO + 2H^{+} + 2e^{-} => Hg + H_{2}O$$

Il y a donc d'un côté libération d'électrons et de l'autre consommation d'électrons. Les électrons circulent donc par le circuit électrique pour permettre la réaction d'oxydo-réduction.

Lorsqu'il n'y a plus de zinc d'un côté ou plus d'oxyde de mercure de l'autre, la pile est à plat. Il faut la recycler.

#### Les piles au lithium (pour information)

Les piles au lithium sont des piles dont le couple électrochimique est basé sur le lithium. Leur anode en lithium leur confère une tension double des piles salines et des piles alcalines (3 V contre 1,5 V). Elles sont utilisées dans de nombreux objets électroniques portables de consommation courante et très répandues dans l'industrie.

À l'anode, le lithium (Li) s'oxyde en ions lithium (Li+):

$$\text{Li} => \text{Li}^+ + \text{e}$$

À la cathode, c'est une réduction faisant intervenir le chlorure de thionyle (SOCl<sub>2</sub>) qui se produit :

$$2SOCl_2 + 4e^- => 4Cl^- + SO_2$$



La particularité de ces piles est d'être à usage unique. Dès qu'un des réactifs, oxydant ou réducteur vient à manquer, alors la pile s'épuise.

### La pile à combustible (générateur)

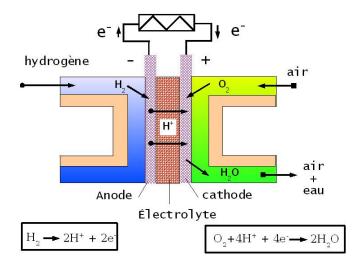
La pile à combustible fonctionne à l'inverse de l'électrolyse de l'eau. Elle transforme l'énergie chimique en énergie électrique directement. **C'est plus un générateur électrique qu'une pile**.

- Elle est semblable à une pile ordinaire. Elle possède une cathode et une anode séparées par un électrolyte qui assure entre autres le passage du courant par transfert ionique des charges.
- Comme une pile classique, elle consomme son oxydant (ici l'oxygène  $O_2$ ) et son réducteur (ici l'hydrogène  $H_2$ ). Elle continue de fonctionner tant qu'elle est approvisionnée en hydrogène et oxygène. Le réducteur peut être du méthanol ou du gaz naturel.
- 1. À l'anode, a lieu la réaction suivante :  $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
- 2. Il y a donc production de 2 électrons par molécule de dihydrogène.
- 3. L'ion H<sup>+</sup> passe de l'anode à la cathode et provoque un courant électrique par transfert des électrons dans le circuit électrique.
- 4. À la cathode, les ions H<sup>+</sup> sont consommés suivant la réaction :

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

La tension produite est de 1.23 Volt.

• Les réactions sont rendues possibles par la présence d'un catalyseur de dissociation de la molécule de dihydrogène qui peut être une fine couche de platine divisé sur un support poreux qui constitue l'électrode à hydrogène



#### 9. Exercices complémentaires

(Certains énoncés sont fournis pour information et ne seront pas abordés dans le cadre du cours)

1. Trouvez les réactions d'oxydation et les réactions de réduction :

a) 
$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$$
  
b)  $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$   
c)  $Na^+ + e^- \rightarrow Na$   
d)  $Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$ 

Dites, pour chaque réaction, quelle est la forme oxydante et quelle est la forme réductrice.

- **2.** Reconstituer les couples oxydant/réducteur et les demi-réactions :  $Ag^+$ ,  $H_2$ ,  $Sn^{2+}$ , Fe, Ag, NO, Al,  $Cl_2$ ,  $H_{aq}^-$ , Zn,  $Fe^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ , Sn,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ .
- **3.** Un clou de masse 500 mg est plongé dans 50 ml d'acide chlorhydrique à 1,0 mol.l<sup>-1</sup>.
  - a) Ecrire l'équation bilan de la réaction.
  - b) Calculer le volume de dihydrogène dégagé, lorsque tout le clou a été oxydé.
  - c) Calculer la concentration de toutes les espèces ioniques présentes dans la solution en fin de réaction et quel est le pH en fin de réaction chimique.
- **4.** En utilisant le tableau de classement des couples oxydant-réducteur, justifier l'action de l'acide chlorhydrique sur le fer et sur le cuivre. Écrire les réactions.

| couples                          | E° (en V) | <b>Demi-équation</b>   |
|----------------------------------|-----------|--|
| Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> | 1,36      | $Cl_2 + 2e^{-} \stackrel{\longrightarrow}{\longleftarrow} 2 Cl^{-}$  |
| $Fe^{3+}/Fe^{2+}$                | 0,77      | $Fe^{3+} + e^{-} \stackrel{\longrightarrow}{\longleftarrow} Fe^{2+}$ |
| Cu <sup>2+</sup> /Cu             | 0,34      | $Cu^{2+} + 2e^{-} \stackrel{\longrightarrow}{\longleftarrow} Cu$     |
| $H^+/H_2$                        | 0         | $2H^+ + 2e^- \stackrel{\longrightarrow}{\longleftarrow} H_2$         |
| Fe <sup>2+</sup> /Fe             | -0,44     | $Fe^{2+} + 2e^{-} \stackrel{\longrightarrow}{\longleftarrow} Fe$     |

5. On constitue une pile avec deux électrodes de platine plongeant, la première dans une solution acidifiée contenant des ions  $\Gamma$  et la deuxième dans une solution contenant des ions en milieu acide  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . On a : $\text{E}^\circ(\text{I}_2/\Gamma)=0,54\text{ V}$  et  $\text{E}^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=1,33\text{ V}$ .

Expliquez ce qu'il se passe.

- **6.** a) Comment constituer une pile faisant intervenir les couples Cu<sup>2+</sup>/Cu et Ni<sup>2+</sup>/Ni ?
  - b) Quel est le pôle positif de la pile ? Que vaut sa f.é.m ?

Valeur des potentiels normaux :  $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = 0.34 \text{ V}$ 

$$E^{\circ} Ni^{2+}/Ni) = -0.23 V$$

- c) Comment la masse de l'électrode négative varie-t-elle lorsque la pile débite un courant de 10 mA pendant 2 heures ?
- 7. L'opération de blanchiment, en photographie, consiste à transformer les atomes d'argent en ions argent Ag<sup>+</sup>.

Pour faire une telle opération, on utilise du bichromate de potassium (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) en milieu acide. La demi-équation concernant l'ion bichromate s'écrit :

$$Cr_2O_7^{2-} + H^+ + e^- \rightarrow Cr^{3+} + H_2O$$

- a) Equilibrez cette demi-équation.
- b) Ecrivez la demi-équation correspondant à l'élément argent.
- c) Ecrivez l'équation bilan totale.
- d) Trouvez la masse de bichromate de potassium qu'il faut pour traiter 0,2 g d'argent.

On donne en g.mol<sup>-1</sup>: Cr = 52; K = 39; O = 16; Ag = 108.

8. Soit les couples oxydant / réducteur : Cu2+/ Cu (s) ; Br2 / Br- :

Masse molaire atomique du cuivre : M = 63.5 g/mol; 1 faraday =  $9.65 \cdot 10^4 \text{ C}$ .

- a. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui peut se produire en solution entre les ions bromure et les ions cuivre II avec un nombre stoéchiométrique égal à 1 pour ces derniers. La constante d'équilibre associée est K= 8,2 10<sup>-26</sup>.
- b. Une solution S est obtenue en mélangeant :
  - V1 = 25 mL de solution de bromure de cuivre II de concentration c1= 4 10-2 mol/L en soluté apporté.
  - V2 = 25 mL de solution de dibrome Br2 de concentration c2= 2 10-3 mol/L en soluté apporté.

Si on ajoutait un peu de tournure de cuivre Cu(s), quelle serait l'évolution spontanée du système étudié ?

- c. Dans un tube en U, on introduit la totalité de la solution précédente. On place une électrode en graphite dans une branche et une électrode en cuivre dans l'autre branche. Un ampèremètre est branché entre les électrodes de façon à ce que sa borne COM soit reliée à l'électrode de graphite. L'afficheur indique -4,0 mA.
  - Le système évolue-t-il spontanément ?
  - Indiquer le sens de déplacement des électrons dans l'ampèremètre et des porteurs de charges dans l'électrolyte.
  - Ecrire les équations des réactions qui se produisent aux électrodes.
  - Le sens du courant observé est-il en accord avec le sens d'évolution spontané prévu ci-dessus ?
- d. En supposant que le dispositif fonctionne pendant une durée Dt = 2 h :
  - Quelle serait la quantité d'électricité Q mise en jeu pendant deux heures.
  - Pour quelle(s) raison(s) théorique(s) ce dispositif pourrait-il s'arrêter de fonctionner ?
  - En supposant que le cuivre est en excès, le dispositif va-t-il pouvoir fonctionner pendant deux heures ? cette situation est-elle plausible ?
- e. On ajoute au circuit précédent un générateur de tension continue délivrant une tension constante U= 1,5 V. On le branche de façon à ce que sa borne négative soit reliée à l'électrode de cuivre. L'ampèremètre indique I= 50 mA. On note un jaunissement marqué au voisinage de l'électrode de graphite.
  - Indiquer le sens de passage du courant
  - Quelles sont les réactions qui se produisent aux électrodes ( ni le solvant, ni le graphite n'interviennent).
  - Le système évolue-t-il spontanément ? Pourquoi évolue-t-il ?

## Quelques rappels fondamentaux sur La valence, NO, EO

- 1. Le NO d'un élément à l'état de corps simple est égale à zéro.
- 2. Le NO d'un ion monoatomique est égale à sa charge.
- 3. La somme des NO des atomes d'une molécule est égale à zéro.
- 4. La somme des NO des atomes d'un ion complexe est égale à la charge du ion complexe.
- 5. Le NO de l'hydrogène est pratiquement toujours égal à +I, sauf si la règle n° 1 prend le dessus (H2 où NO = 0), ou si la règle n° 2 prend le dessus (par exemple NaH avec l'ion H- où NO = -I).
- 6. Le NO de l'oxygène est pratiquement toujours égal à II, sauf si la règle n° 1 prend le dessus (O2 où NO = 0), ou dans le cas de H2O2 où la règle n° 5 est prise en considération, NO = +I pour l'hydrogène, ce qui impose NO = I pour l'oxygène par la règle n° 3.

## **Exercices Complémentaires sur les REDOX**

## **Objectifs**

- Maîtriser une méthode afin d'établir les équations REDOX (bilan) ;
- Identifier, oxydant, réducteur, espèce réduite, espèce oxydée ;
- Pondérer l'équation REDOX.

### Savoir-Faire

Pour les réactions d'oxydo-réduction suivantes, prenez la peine de repérer oxydants, réducteurs, espèces oxydées et réduites, NO, Oxydation, Réduction et équation bilan ?

 $CuO + C \rightarrow Cu + CO_2$ 

|                | Oxydant | Réducteur | Espèce Oxydée | Espèce réduite |
|----------------|---------|-----------|---------------|----------------|
|                |         |           |               |                |
| EO             |         |           |               |                |
| Oxydation      |         |           |               |                |
| Réduction      |         |           |               |                |
| Equation Bilan |         |           |               |                |
| Eq Bilan Mol.  |         |           |               |                |

 $Zn + HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$ 

|                | Oxydant | Réducteur | Espèce Oxydée | Espèce réduite |
|----------------|---------|-----------|---------------|----------------|
|                |         |           |               |                |
| EO             |         |           |               |                |
| Oxydation      |         |           |               |                |
| Réduction      |         |           |               |                |
| Equation Bilan |         |           |               |                |
| Eq Bilan Mol.  |         |           |               |                |

 $Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+} + H_2O$ 

|                | Oxydant | Réducteur | Espèce Oxydée | Espèce réduite |
|----------------|---------|-----------|---------------|----------------|
|                |         |           |               |                |
| EO             |         |           |               |                |
| Oxydation      |         |           |               |                |
| Réduction      |         |           |               |                |
| Equation Bilan |         |           |               |                |
| Eq Bilan Mol.  |         |           |               |                |

| Oxydant  | Réducteur  | E <sup>0</sup> (Volt) |
|--|--|-----------------------|
| F <sub>2</sub> + 2 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                  | 2HF  | 3.05                  |
| $F_2+2 e^-$  | 2F-  | 2.87                  |
| $O_{(g)} + 2 H^+ + 2 e^-$  | $H_2O$   | 2.43                  |
| $S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e^-$  | 2HSO <sub>4</sub> -                              | 2.08                  |
| $O_3+2H^++2e^-$  | $O_2 + H_2O$                                     | 2.07                  |
| Bi <sup>5+</sup> +2 e <sup>-</sup>                                   | Bi <sup>3+</sup>                                 | 2.00                  |
| $S_2O_8^{2-} + 2e^{-}$   | 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                   | 1.96                  |
| $[Co(H2O)6]^{3+} + e^{-}$  | $[Co(H_2O)_6]^{2+}$                              | 1.92                  |
| BrO <sub>4</sub> -+2H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                 | BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O | 1.85                  |
| $Co^{3+} + e^{-}$  | Co <sup>2+</sup>                                 | 1.84                  |
| $N_2O_{(g)} + 2H^+ + 2e^-$   | $N_{2(g)} + H_2O$                                | 1.77                  |
| $H_2O_2+2H^++2e^-$   | 2 H <sub>2</sub> O                               | 1.76                  |
| $Ce^{4+} + e^{-}$  | Ce <sup>3+</sup>                                 | 1.72                  |
| MnO <sub>4</sub> -+4H++3 e-  | MnO <sub>2</sub> +2 H <sub>2</sub> O             | 1.70                  |
| $PbO_{2(\alpha)} + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$                          | PbSO <sub>4</sub> +2 H <sub>2</sub> O            | 1.70                  |
| Pb <sup>4+</sup> +2 e <sup>-</sup>                                   | Pb <sup>2+</sup>                                 | 1.69                  |
| $Au^+ + e^-$   | Au   | 1.68                  |
| 2NO+4H <sup>+</sup> +4 e <sup>-</sup>                                | $N_{2(g)} + H_2O$                                | 1.67                  |
| 2HClO <sub>2</sub> +6 H <sup>+</sup> +6 e <sup>-</sup>               | Cl <sub>2(g)</sub> +4 H <sub>2</sub> O           | 1.66                  |
| 2HClO +2 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                            | $Cl_{2(g)}+2 H_2O$                               | 1.63                  |
| $O(g)+H_2O+2 e^{-}$  | 2OH-   | 1.60                  |
| 2HBrO + 2 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                           | Br <sub>2</sub> +2 H <sub>2</sub> O              | 1.60                  |
| 2NO+2 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                               | $N_2O_{(g)} + H_2O$                              | 1.59                  |
| HClO2+3 H <sup>+</sup> ++4 e <sup>-</sup>                            | Cl <sup>-</sup> +2 H <sub>2</sub> O              | 1.58                  |
| IO4 - +2 H <sup>+</sup> ++2 e <sup>-</sup>                           | $IO_3$ - + $H_2O$                                | 1.55                  |
| $Au^{3+} + 3e^{-}$   | Au   | 1.52                  |
| 2NO <sub>2</sub> - +8 H <sup>+</sup> +6 e <sup>-</sup>               | N <sub>2(g)</sub> +4 H <sub>2</sub> O            | 1.51                  |
| MnO <sub>4</sub> -+8 H <sup>+</sup> ++5 e <sup>-</sup>               | Mn <sup>2+</sup> +4 H <sub>2</sub> O             | 1.51                  |
| $Mn^{3+} + e^-$  | Mn <sup>2+</sup>                                 | 1.50                  |
| HClO+ H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                               | $Cl^- + H_2O$                                    | 1.50                  |
| 2BrO3 -+12H++10 e <sup>-</sup>                                       | Br <sub>2</sub> +6 H <sub>2</sub> O              | 1.48                  |
| BrO3 -+5H++4 e <sup>-</sup>  | HBrO+2 H <sub>2</sub> O                          | 1.48                  |
| 2ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +12 H <sup>+</sup> +10 e <sup>-</sup> | Cl <sub>2(g)</sub> +6 H <sub>2</sub> O           | 1.47                  |
| PbO <sub>2(α)</sub> +4 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>              | Pb <sup>2+</sup> +2H2O                           | 1.47                  |
| 2HNO <sub>2</sub> +6 H <sup>+</sup> +6 e <sup>-</sup>                | N <sub>2(g)</sub> +4 H <sub>2</sub> O            | 1.45                  |

| Oxydant   | Réducteur   | E <sup>0</sup> (Volt) |
|---|---|-----------------------|
| 2NO <sub>2</sub> -+6 H <sup>+</sup> +4 e <sup>-</sup>               | N <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> +3 H <sub>2</sub> O | 1.40                  |
| ClO <sub>4</sub> -+8 H <sup>+</sup> +8 e <sup>-</sup>               | Cl <sup>-</sup> +4 H <sub>2</sub> O                 | 1.39                  |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +16 H <sup>+</sup> +16 e <sup>-</sup> | Cl <sub>2(g)</sub> +2 H <sub>2</sub> O              | 1.39                  |
| $Cl_{2(g)} + 2 e^{-}$   | 2Cl <sup>-</sup>                                    | 1.39                  |
| HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +7 H <sup>+</sup> +3 e <sup>-</sup>  | Cr <sup>3+</sup> +4 H <sub>2</sub> O                | 1.38                  |
| 2NO <sub>2(g)</sub> +8 H <sup>+</sup> +8 e <sup>-</sup>             | N <sub>2(g)</sub> +4 H <sub>2</sub> O               | 1.36                  |
| $N_2O_{4(g)} + 8 \text{ H}^+ + 8 \text{ e}^-$                       | N <sub>2(g)</sub> +4 H <sub>2</sub> O               | 1.36                  |
| $Cl_{2(g)}+2e^{-}$  | 2Cl <sup>-</sup>                                    | 1.36                  |
| $Cr_2O_7^{2-}+14 H^++6 e^-$   | 2Cr <sup>3+</sup> +7 H <sub>2</sub> O               | 1.36                  |
| HBrO+ H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                              | Br <sup>-</sup> +H <sub>2</sub> O                   | 1.34                  |
| $ICl_{3(s)}+2 e^{-}$  | ICl+2Cl <sup>-</sup>                                | 1.28                  |
| $0_3 + H_2O + 2 e^-$  | O <sub>2</sub> +2OH <sup>-</sup>                    | 1.25                  |
| 2NO <sub>3</sub> -+12 H <sup>+</sup> +10 <sup>e</sup> -             | N <sub>2(g)</sub> +6 H <sub>2</sub> O               | 1.25                  |
| MnO <sub>2</sub> +4 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                | Mn <sup>2+</sup> +2 H <sub>2</sub> O                | 1.23                  |
| $2NO_{2(g)}+6H^{+}+6e^{-}$  | N <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> +3 H <sub>2</sub> O | 1.23                  |
| $O_2+4 H^++4 e^-$   | 2 H <sub>2</sub> O                                  | 1.23                  |
| ClO <sub>4</sub> -+2 H <sup>+</sup> +2 <sup>e</sup> -               | ClO <sub>3</sub> -+H <sub>2</sub> O                 | 1.20                  |
| NO <sub>2</sub> -+2 H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>                 | $NO_{(g)} + H_2O$                                   | 1.20                  |
| 2ICl <sub>(aq)</sub> +2 e <sup>-</sup>                              | I <sub>2</sub> +2Cl <sup>-</sup>                    | 1.20                  |
| 2IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +12 H <sup>+</sup> +10 e <sup>-</sup> | I <sub>2(aq)</sub> +6 H <sub>2</sub> O              | 1.19                  |
| Pt <sup>2+</sup> +2 e <sup>-</sup>                                  | Pt <sub>(s)</sub>                                   | 1.19                  |
| $ClO_{2(g)} + H^+ + e^-$  | HClO <sub>2</sub>                                   | 1.19                  |
| ClO <sub>3</sub> -+3 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>               | HClO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O                | 1.18                  |
| ClO <sub>3</sub> -+2 H <sup>+</sup> +e-                             | $ClO_{2(g)} + H_2O$                                 | 1.17                  |
| Pt <sup>4+</sup> +4 e <sup>-</sup>                                  | Pt <sub>(s)</sub>                                   | 1.15                  |
| 2NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +10 H <sup>+</sup> +8 e <sup>-</sup>  | N <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> +5 H <sub>2</sub> O | 1.12                  |
| $O_2 + 4 e^-$   | 2O <sup>2-</sup>                                    | 1.12                  |
| $NO_{2(g)}+H^{+}+e^{-}$   | HNO <sub>2</sub>                                    | 1.09                  |
| Br <sub>(aq)</sub> +2e <sup>-</sup>                                 | 2Br -   | 1.09                  |
| IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +6H <sup>+</sup> +6e <sup>-</sup>      | I-+3 H <sub>2</sub> O                               | 1.08                  |
| $N_2O_{4(g)}+2H^++2e^-$   | 2HNO <sub>2</sub>                                   | 1.07                  |
| Br <sub>2(l)</sub> +2e <sup>-</sup>                                 | 2Br -   | 1.06                  |
| NO <sub>2(g)</sub> +2H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>               | $NO_{(g)} + H_2O$                                   | 1.05                  |
| Br <sub>3</sub> <sup>-</sup> +2 <sup>e</sup> -                      | 3Br -   | 1.05                  |
| N <sub>2</sub> O <sub>4(g)</sub> +4H++4 e <sup>-</sup>              | $2NO_{(g)} + H_2O$                                  | 1.04                  |

| Oxydant  | Réducteur   | E <sup>0</sup> (Volt) |
|--|---|-----------------------|
| $HNO_2+H^++e^-$  | $NO_{(g)} + H_2O$   | 1.00                  |
| VO <sub>2</sub> ++2H++ e-  | VO <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O                             | 1.00                  |
| Pd <sup>2+</sup> +2 <sup>e</sup> -   | $Pd_{(s)}$  | 0.99                  |
| $\overline{\text{HIO}_{(aq)} + \text{H}^+ + 2 \text{ e}^-}$                            | I <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O                               | 0.98                  |
| CNO <sup>-</sup> +H <sub>2</sub> O+2 e <sup>-</sup>                                    | CN <sup>-</sup> +2OH <sup>-</sup>                               | 0.97                  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (HNO <sub>3</sub> 30%) +4H <sup>+</sup> +3 e <sup>-</sup> | NO <sub>(g)</sub> +2 H <sub>2</sub> O                           | 0.94                  |
| HgO <sub>(r)</sub> +2H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                                  | $Hg_{(l)}+H_2O$   | 0.93                  |
| 2Hg <sup>2+</sup> (aq) +2 e <sup>-</sup>   | $Hg_2^{2+}$   | 0.91                  |
| NO <sub>2(g)</sub> +8H <sup>+</sup> +7 e <sup>-</sup>                                  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O                 | 0.90                  |
| NO <sub>2</sub> -+8 H <sup>+</sup> +6 e <sup>-</sup>                                   | NH <sub>4</sub> ++2 H <sub>2</sub> O                            | 0.90                  |
| ClO <sup>-</sup> +2 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                                   | Cl <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O                              | 0.89                  |
| $N_2O_{4(g)}+16 \text{ H}^++14 \text{ e}^-$  | 2NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +4 H <sub>2</sub> O               | 0.89                  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +10 H <sup>+</sup> +8 e <sup>-</sup>                      | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +3 H <sub>2</sub> O                | 0.875                 |
| $N_2O_{4(g)} + 2 e^-$  | 2NO <sub>2</sub> -  | 0.87                  |
| HNO <sub>2</sub> +6 H <sup>+</sup> +6 e <sup>-</sup>                                   | NH <sub>3</sub> +2 H <sub>2</sub> O                             | 0.86                  |
| 4SO <sub>3</sub> <sup>2</sup> -+12 H <sup>+</sup> +6 e <sup>-</sup>                    | S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2</sup> -+6 H <sub>2</sub> O | 0.86                  |
| Hg <sup>2+</sup> +2 e <sup>-</sup>   | Hg <sub>(l)</sub>   | 0.85                  |
| SnO <sub>3</sub> <sup>2</sup> -+6 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                     | Sn <sup>2+</sup> +3 H <sub>2</sub> O                            | 0.85                  |
| NO <sub>(g)</sub> +6 H <sup>+</sup> +5 e <sup>-</sup>                                  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O                 | 0.84                  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +2 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                       | $NO_2$ -+ $H_2O$  | 0.835                 |
| $O_2+4 H^++4 e^-$  | 2 H <sub>2</sub> O  | 0.815<br>(Ph=7)       |
| NO <sub>2</sub> -+7 H <sup>+</sup> +6 e <sup>-</sup>                                   | NH <sub>3(aq)</sub> +2 H <sub>2</sub> O                         | 0.81                  |
| 2NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +2 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                      | N <sub>2</sub> O <sub>4(g)</sub> +2 H <sub>2</sub> O            | 0.803                 |
| $Hg_2^{2+}+2 e^-$  | Hg <sub>(l)</sub>   | 0.80                  |
| $Ag^++e^-$   | $Ag_{(s)}$  | 0.80                  |
| NO <sub>2</sub> -+7 H <sup>+</sup> +6 e <sup>-</sup>                                   | NH <sub>3(g)</sub> +2 H <sub>2</sub> O                          | 0.79                  |
| $NO_3^-(HNO_3 75\%) + 2H^+ + e^-$  | $NO_{2(g)}+H_2O$  | 0.775                 |
| $Fe^{3+}+e^{-}$  | $Fe^{2+}$   | 0.77                  |
| PtCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> +2 e <sup>-</sup>                                       | $Pt_{(s)}+4C1-$   | 0.74                  |
| $HNO_2+6 H^++6 e^-$  | NH <sub>3(aq)</sub> +2 H <sub>2</sub> O                         | 0.73                  |
| 2AsO <sub>4</sub> 3-+10 H <sup>+</sup> +4 e <sup>-</sup>                               | $As_2O_{3(s)}+5 H_2O$   | 0.72                  |
| $O_2+2 H^++2 e^-$  | $H_2O_2$  | 0.69                  |
| $ClO_2$ <sup>-</sup> + $H_2O$ +2 $e^-$   | ClO <sup>-</sup> +2OH <sup>-</sup>                              | 0.68                  |
| $H_2AsO_4^-+3H^++3e^-$   | HAsO <sub>2</sub> +2 H <sub>2</sub> O                           | 0.67                  |

| Oxydant  | Réducteur   | E <sup>0</sup> (Volt) |
|--|---|-----------------------|
| 2SO <sub>3</sub> <sup>2</sup> +6 H <sup>+</sup> +4 e <sup>-</sup>    | S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2</sup> -+3 H <sub>2</sub> O | 0.67                  |
| $Ag_2SO_{4(s)}+2e^{-}$   | $2Ag_{(s)}+SO_4^{2-}$   | 0.65                  |
| Cu <sup>2+</sup> +Br <sup>-</sup> +e <sup>-</sup>                    | $CuBr_{(s)}$  | 0.65                  |
| $AsO_4^{3-}+8H^++5e^-$   | $As_{(s)}+4 H_2O$   | 0.65                  |
| $N_2O_{(g)}+10H^++8 e^-$   | 2NH4 <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O                            | 0.65                  |
| ClO <sub>3</sub> -+3 H <sub>2</sub> O +6 e <sup>-</sup>              | Cl <sup>-</sup> +6OH <sup>-</sup>                               | 0.62                  |
| $I_{2(aq)} + 2 e^{-}$  | 2I <sup>-</sup>   | 0.62                  |
| $Hg_2SO_4+2 e^-$   | 2Hg <sub>(1)</sub> +SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>               | 0.61                  |
| HAsO <sub>4</sub> -+3H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                | AsO <sub>2</sub> -+2 H <sub>2</sub> O                           | 0.61                  |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +2 H <sub>2</sub> O +3 e <sup>-</sup>  | MnO <sub>2</sub> +4OH   | 0.60                  |
| CH <sub>3</sub> OH+2 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                | $CH_{4(g)}+H_2O$  | 0.59                  |
| 2H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> +4 H <sup>+</sup> +4 e <sup>-</sup> | AS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5 H <sub>2</sub> O              | 0.58                  |
| BrO <sub>3</sub> -+3 H <sub>2</sub> O +6 e                           | Br <sup>-</sup> +6OH <sup>-</sup>                               | 0.58                  |
| 4HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +8 H <sup>+</sup> +6 e <sup>-</sup>   | S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2</sup> +6 H <sub>2</sub> O  | 0.58                  |
| $H_3AsO_4+2 H^++2 e^-$   | $H_3AsO_3+H_2O$   | 0.56                  |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + e <sup>-</sup>                       | MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                  | 0.56                  |
| Cu <sup>2+</sup> +Cl <sup>-</sup> + e <sup>-</sup>                   | CuCl  | 0.54                  |
| $I_{2(s)} + 2 e^{-}$   | 2I <sup>-</sup>   | 0.54                  |
| I <sub>3</sub> <sup>-</sup> +2 e <sup>-</sup>                        | 3I <sup>-</sup>   | 0.54                  |
| Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>                                     | $Cu_{(s)}$  | 0.52                  |
| $N_2O_{(g)}+8 H^++8 e^-$   | 2NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O                             | 0.51                  |
| 4H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +4 H <sup>+</sup> +6 e <sup>-</sup>  | S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2</sup> +6 H <sub>2</sub> O  | 0.51                  |
| 4SO <sub>2(g)</sub> +8 H <sup>+</sup> +6 e <sup>-</sup>              | S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2</sup> +6 H <sub>2</sub> O  | 0.51                  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +4 H <sup>+</sup> +4 e <sup>-</sup>   | S <sub>(s)</sub> +3 H <sub>2</sub> O                            | 0.50                  |
| $S_2O_3^2+6 H^++4 e^-$   | 2S <sub>(s)</sub> +3 H <sub>2</sub> O                           | 0.50                  |
| BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +2 H <sub>2</sub> O +4 e <sup>-</sup>  | BrO <sup>-</sup> +4OH <sup>-</sup>                              | 0.49                  |
| ClO <sub>3</sub> -+2 H <sub>2</sub> O +4 e                           | ClO <sup>-</sup> +4OH <sup>-</sup>                              | 0.49                  |
| 2CO <sub>3</sub> <sup>2</sup> +4 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>    | C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2</sup> -+2 H <sub>2</sub> O | 0.48                  |
| IO <sup>-</sup> +H <sub>2</sub> O+2 e <sup>-</sup>                   | I <sup>-</sup> +2OH <sup>-</sup>                                | 0.47                  |
| SO <sub>2(g)</sub> +4 H <sup>+</sup> +4 e <sup>-</sup>               | S <sub>(s)</sub> +2 H <sub>2</sub> O                            | 0.45                  |
| 2HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +4 H <sup>+</sup> +4 e <sup>-</sup>   | S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2</sup> -+3 H <sub>2</sub> O | 0.45                  |
| 2BrO <sup>-</sup> +2 H <sub>2</sub> O +2 e <sup>-</sup>              | Br <sub>2(1)</sub> +4OH <sup>-</sup>                            | 0.45                  |
| As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +10 H <sup>+</sup> +10 e <sup>-</sup> | 2As <sub>(s)</sub> +5 H <sub>2</sub> O                          | 0.43                  |
| 2ClO <sup>-</sup> +2 H <sub>2</sub> O +2 e <sup>-</sup>              | Cl <sub>2(g)</sub> +4OH <sup>-</sup>                            | 0.42                  |
| 2H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +2 H <sup>+</sup> +4 e <sup>-</sup>  | S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> +3 H <sub>2</sub> O | 0.40                  |

| Oxydant  | Réducteur  | E <sup>0</sup> (Volt) |
|--|--|-----------------------|
| $O_2+2 H_2O +4 e^-$  | 4 OH <sup>-</sup>                                    | 0.40                  |
| 2O <sub>2</sub> +2 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                  | $O_{3(g)} + H_2O$                                    | 0.38                  |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +6 H <sup>+</sup> +6 e <sup>-</sup>   | Bi <sub>(s)</sub> +3 H <sub>2</sub> O                | 0.38                  |
| $ClO_4$ <sup>-</sup> + $H_2O$ +2 $e$ <sup>-</sup>                    | ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +2OH <sup>-</sup>      | 0.37                  |
| Sb(OH) <sub>6</sub> <sup>-</sup> +2 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup> | Sb(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> +2 H <sub>2</sub> O | 0.36                  |
| $[Fe(CN)_6]^{3-}+e^{-}$  | [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>                 | 0.36                  |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +4 H <sub>2</sub> O +5 e <sup>-</sup>  | Mn(OH) <sub>2</sub> +6OH <sup>-</sup>                | 0.34                  |
| $Cu^{2+}+2e^{-}$   | $Cu_{(s)}$   | 0.34                  |
| $Ag_2O + H_2O + 2e^-$  | $Ag_{(s)}+2OH^{-}$                                   | 0.34                  |
| HSnO <sub>2</sub> -+3 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>               | $Sn_{(s)}+2 H_2O$                                    | 0.33                  |
| Bi <sup>3+</sup> +3 e <sup>-</sup>                                   | $\mathrm{Bi}_{(\mathrm{s})}$                         | 0.32                  |
| CO <sub>3</sub> <sup>2</sup> -+3 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>    | HCOO-+ H <sub>2</sub> O                              | 0.31                  |
| As <sup>3+</sup> +3 e <sup>-</sup>                                   | $As_{(s)}$   | 0.30                  |
| $ClO_3^- + H_2O + 2e^-$  | Clo <sub>2</sub> -+2OH                               | 0.29                  |
| $MnO_4^{2-} + e^-$   | MnO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>                       | 0.27                  |
| $N_{2(g)}+8 H^++6 e^-$   | 2NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                        | 0.27                  |
| $Hg_2Cl_{2(s)}+2 e^{-}$  | 2Hg <sub>(l)</sub> +2Cl <sup>-</sup>                 | 0.27                  |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -+9 H <sup>+</sup> +8 e <sup>-</sup>  | PH <sub>3</sub> +4 H <sub>2</sub> O                  | 0.26                  |
| IO <sub>3</sub> -+3 H <sub>2</sub> O +6 e <sup>-</sup>               | I-+6OH-  | 0.26                  |
| CO+6 H <sup>+</sup> +6 e <sup>-</sup>                                | $CH_{4(g)}+H_2O$                                     | 0.26                  |
| $PbO_2 + H_2O + 2 e^-$   | $PbO_{(r)}$  | 0.25                  |
| $H_3AsO_3+3 H^++3 e^-$   | As+3 H <sub>2</sub> O                                | 0.24                  |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +6 H <sup>+</sup> +6 e <sup>-</sup>   | 2As+3 H <sub>2</sub> O                               | 0.23                  |
| AgCl+ e <sup>-</sup>   | $Ag_{(s)}+Cl^{-}$                                    | 0.22                  |
| HPO <sub>4</sub> <sup>2</sup> +10 H <sup>+</sup> +8 e <sup>-</sup>   | PH <sub>3</sub> +4 H <sub>2</sub> O                  | 0.21                  |
| CO <sub>2</sub> +4 H <sup>+</sup> +4 e <sup>-</sup>                  | C+2 H <sub>2</sub> O                                 | 0.21                  |
| CO <sub>3</sub> <sup>2</sup> -+6 H <sup>+</sup> +4 e <sup>-</sup>    | C+3 H <sub>2</sub> O                                 | 0.21                  |
| $S_{(s)}+2 H^++3 e^-$  | $H_2S_{(g)}$   | 0.17                  |
| BiOCl+2 H <sup>+</sup> +8 e <sup>-</sup>                             | $Bi_{(s)}+Cl^{-}+H_2O$                               | 0.17                  |
| CO <sub>2</sub> +8 H <sup>+</sup> +8 e <sup>-</sup>                  | CH <sub>4(g)</sub> +2 H <sub>2</sub> O               | 0.17                  |
| Co(OH) <sub>3</sub> + e <sup>-</sup>                                 | Co(OH) <sub>2</sub> +OH <sup>-</sup>                 | 0.17                  |
| SO <sub>4</sub> <sup>2</sup> -+4 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>    | $H_2SO_3 + H_2O$                                     | 0.16                  |
| Cu <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup>                                    | Cu <sup>+</sup>                                      | 0.16                  |
| Sn <sup>4+</sup> +2 e <sup>-</sup>                                   | Sn <sup>2+</sup>                                     | 0.15                  |
| 2NO <sub>2</sub> -+3 H <sub>2</sub> O +4 e <sup>-</sup>              | $N_2O_{(g)}+6OH^{-}$                                 | 0.15                  |

| Oxydant  | Réducteur                                     | E <sup>0</sup> (Volt) |
|--|---|-----------------------|
| $S_{(s)}+2 H^++2 e^-$  | $H_2S_{(aq)}$                                 | 0.14                  |
| C+4 H+4 e  | $\mathrm{CH}_{4(\mathrm{g})}$                 | 0.13                  |
| CuCl+ e <sup>-</sup>   | $Cu_{(s)}+Cl^{-}$                             | 0.12                  |
| $NiO_{(s)}+2 H^++ e^-$   | $Ni_{(s)}+H_2O$                               | 0.12                  |
| SnO <sub>2</sub> +4 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>               | $\mathrm{Sn}^{2+}$ + $\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ | 0.12                  |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> +11H <sup>+</sup> +8 e <sup>-</sup>  | PH <sub>3</sub> +4 H <sub>2</sub> O           | 0.12                  |
| Sb <sup>3+</sup> +3 e <sup>-</sup>                                 | $\mathrm{Sb}_{(\mathrm{s})}$                  | 0.10                  |
| $HgO_{(r)}+ H_2O + 2 e^{-}$  | Hg <sub>(l)</sub> +2OH                        | 0.098                 |
| $S_4O_6^{2}+2 e^{-}$   | $2S_2O_3^{2-}$                                | 0.08                  |
| AgBr+ e <sup>-</sup>   | $Ag_{(s)}+Br^{-}$                             | 0.071                 |
| Bi(OH) <sup>2+</sup> +3 e <sup>-</sup>                             | Bi(s)+OH                                      | 0.07                  |
| Sn <sup>4+</sup> +4 e <sup>-</sup>                                 | $Sn_{(s)}$                                    | 0.05                  |
| HOCN+2H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                             | HCN <sub>(aq)</sub> + H <sub>2</sub> O        | 0.02                  |
| $NO_3^- + H_2O + 2e^-$   | NO <sub>2</sub> -+2OH-                        | 0.01                  |
| 2 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                                 | $H_{2(g)}$                                    | 0.00                  |
| HOCN+2 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                            | HCN <sub>(g)</sub> + H <sub>2</sub> O         | -0.02                 |
| Fe <sup>3+</sup> +3 e <sup>-</sup>                                 | $Fe_{(s)}$                                    | -0.04                 |
| $P_{\text{(bl)}} + 3 \text{ H}^+ + 3 \text{ e}^-$                  | $PH_{3(g)}$                                   | -0.06                 |
| N <sub>2</sub> +6 H <sup>+</sup> +6 e <sup>-</sup>                 | 2NH <sub>3(g)</sub>                           | -0.06                 |
| $O_2 + H_2O + 2 e^-$   | OH <sup>-</sup> +HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | -0.065                |
| $N_2 + 6H_2 + 6 e^-$   | 2NH <sub>3(aq)</sub>                          | -0.09                 |
| $CrO_4^{2}+4 H_2O +3 e^{-}$  | Cr(OH) <sub>3</sub> +5OH <sup>-</sup>         | -0.11                 |
| $P_{(r)}+3 H^++2 e^-$  | $PH_{3(g)}$                                   | -0.11                 |
| NO <sub>3</sub> -+6 H <sub>2</sub> O +8 e <sup>-</sup>             | $NH_{3(g)}+9OH^{-}$                           | -0.12                 |
| PO <sub>4</sub> <sup>3</sup> -+3 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>  | $HPO_3^{2-}+ H_2O$                            | -0.12                 |
| Pb <sup>2+</sup> +2 e <sup>-</sup>                                 | Pb <sub>(s)</sub>                             | -0.13                 |
| Si+4 H <sup>+</sup> +4 e <sup>-</sup>                              | SiH <sub>4</sub>                              | -0.14                 |
| Sn <sup>2+</sup> +2 e <sup>-</sup>                                 | $\operatorname{Sn}_{(s)}$                     | -0.14                 |
| OCN <sup>-</sup> +2 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>               | CN-+ H <sub>2</sub> O                         | -0.14                 |
| AgI+ e <sup>-</sup>  | $Ag_{(s)}+I^{-}$                              | -0.15                 |
| HPO <sub>3</sub> <sup>2</sup> -+8 H <sup>+</sup> +6 e <sup>-</sup> | PH <sub>3(g)</sub> +3 H <sub>2</sub> O        | -0.20                 |
| $As_{(s)}+3 H^++3 e^-$   | AsH <sub>3(g)</sub>                           | -0.22                 |
| HPO <sub>4</sub> <sup>2</sup> +2 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>  | $HPO_3^{2-}+ H_2O$                            | -0.23                 |
| $CdS_{(s)}+2 e^{-}$  | $Cd_{(s)}+S^{2-}$                             | -0.25                 |
| Ni <sup>2+</sup> +2 e <sup>-</sup>                                 | Ni <sub>(s)</sub>                             | -0.25                 |

| Oxydant   | Réducteur  | E <sup>0</sup> (Volt) |
|---|--|-----------------------|
| $H_2PO_3^-+7 H^++6 e^-$   | PH <sub>3(g)</sub> +3 H <sub>2</sub> O                         | -0.26                 |
| $H_2PO_4^- + 2 H^+ + 2 e^-$   | $H_2PO_3^- + H_2O$   | -0.26                 |
| PbCl <sub>2</sub> +2 e <sup>-</sup>                                     | Pb <sub>(s)</sub> +2Cl <sup>-</sup>                            | -0.27                 |
| $Co^{2+}+2e^{-}$  | $Co_{(s)}$   | -0.28                 |
| H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> +6 H <sup>+</sup> +6 e <sup>-</sup>      | PH <sub>3(g)</sub> +3 H <sub>2</sub> O                         | -0.28                 |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +8 H <sup>+</sup> +8 e <sup>-</sup>      | PH <sub>3(g)</sub> +4 H <sub>2</sub> O                         | -0.28                 |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +2 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>      | $H_3PO_3+H_2O$   | -0.28                 |
| $O_2+e^-$   | $O_2$  | -0.28                 |
| CuO+ H <sub>2</sub> O +2 e <sup>-</sup>                                 | $Cu_{(s)}+2OH^{-}$   | -0.29                 |
| $H_3PO_4+H^++2 e^-$   | $H_2PO_3$ - $+H_2O$  | -0.33                 |
| Cd <sup>2+</sup> +Hg+2 e <sup>-</sup>                                   | Cd(Hg)   | -0.35                 |
| $PbI_2+2 e^-$   | $Pb_{(s)}+2I^{-}$  | -0.36                 |
| $Cu_2O_{(s)} + H_2O + 2e^-$   | $Cu_{(s)}+2OH^{-}$   | -0.36                 |
| $N_2 + 6 H_2 O + 6 e^-$   | 2NH <sub>3</sub> +6 OH <sup>-</sup>                            | -0.40                 |
| $Cd^{2+}+2e^{-}$  | $Cd_{(s)}$   | -0.40                 |
| 2H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                                       | $H_2$  | -0.40<br>pH=7         |
| $Cr^{3+}+e^{-}$   | Cr <sup>2+</sup>   | -0.42                 |
| Fe <sup>2+</sup> +2 e <sup>-</sup>                                      | $Fe_{(s)}$   | -0.44                 |
| $S_{(s)} + 2 e^{-}$   | S <sup>2-</sup>  | -0.45                 |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3(s)</sub> +3 H <sub>2</sub> O +6 e <sup>-</sup> | 2Bi+6 OH <sup>-</sup>  | -0.45                 |
| $NO_2$ <sup>-</sup> + $H_2O$ + $e$ <sup>-</sup>                         | NO+2 OH  | -0.46                 |
| 2CO <sub>2</sub> +2 H <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                    | $H_2C_2O_4$  | -0.48                 |
| $ClO_3$ <sup>-</sup> + $H_2O$ + $e$ <sup>-</sup>                        | ClO <sub>2(g)</sub> +2 OH <sup>-</sup>                         | -0.48                 |
| Sb+3 H <sup>+</sup> +3 e <sup>-</sup>                                   | $SbH_{3(g)}$   | -0.51                 |
| 2NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +2 e <sup>-</sup>                         | 2NH <sub>3(aq)</sub> +H <sub>2</sub>                           | -0.55                 |
| $PbO_{(r)} + H_2O + 2e^{-}$   | Pb+2 OH-   | -0.58                 |
| 2 SO <sub>3</sub> <sup>2</sup> -+3 H <sub>2</sub> O +4 e <sup>-</sup>   | S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2</sup> -+6 OH <sup>-</sup> | -0.58                 |
| SO <sub>3</sub> <sup>2</sup> -+3 H <sub>2</sub> O +6 e <sup>-</sup>     | S <sup>2+</sup> +6 OH <sup>-</sup>                             | -0.61                 |
| SbO <sub>2</sub> -+2 H <sub>2</sub> O +3 e                              | Sb+6 OH-   | -0.64                 |
| SO <sub>3</sub> <sup>2</sup> +3 H <sub>2</sub> O +4 e <sup>-</sup>      | S <sub>(s)</sub> +6 OH <sup>-</sup>                            | -0.66                 |
| $AsO_2$ +2 $H_2O$ +3 $e^-$  | $As_{(s)}+4 OH^{-}$  | -0.68                 |
| Co(OH) <sub>2</sub> +2 e <sup>-</sup>                                   | Co <sub>(s)</sub> +2 OH  | -0.73                 |
| $S_2O_3^{2-}+3 H_2O +4 e^{-}$   | 2S+6 OH  | -0.74                 |
| Cr <sup>3+</sup> +3 e <sup>-</sup>                                      | $Cr_{(s)}$   | -0.74                 |

| Oxydant   | Réducteur   | E <sup>0</sup> (Volt) |
|---|---|-----------------------|
| $Zn^{2+}+2 e^{-}$   | $Zn_{(s)}$  | -0.76                 |
| 2 H <sub>2</sub> O +2 e <sup>-</sup>                                | H <sub>2</sub> +2 OH <sup>-</sup>                   | -0.83                 |
| 2NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +2 H <sub>2</sub> O +2 e <sup>-</sup> | N <sub>2</sub> O <sub>4(g)</sub> +4 OH <sup>-</sup> | -0.86                 |
| Cr <sup>2+</sup> +2 e <sup>-</sup>                                  | $\operatorname{Cr}_{(\mathrm{s})}$                  | -0.90                 |
| $HSnO_2^- + H_2O + 2 e^-$   | $Sn_{(s)}+3 OH^{-}$                                 | -0.91                 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2</sup> -+ H <sub>2</sub> O +2 e <sup>-</sup>  | SO <sub>3</sub> <sup>2+</sup> +2 OH <sup>-</sup>    | -0.94                 |
| BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> +3 e <sup>-</sup>                      | $B_{(s)}+4F^{-}$                                    | -1.04                 |
| $[Zn(NH_3)_4]^{2+}+2 e^{-}$   | Zn <sub>(s)</sub> +4NH <sub>3</sub>                 | -1.04                 |
| Sn <sub>(s)</sub> +4 H <sup>+</sup> +4 e <sup>-</sup>               | SnH <sub>4</sub>                                    | -1.07                 |
| PO <sub>4</sub> <sup>3</sup> -+2 H <sub>2</sub> O +2 e <sup>-</sup> | HPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> +3 OH <sup>-</sup>   | -1.12                 |
| Mn <sup>2+</sup> +2 e <sup>-</sup>                                  | Mn <sub>(s)</sub>                                   | -1.18                 |
| $A_{S(s)}+3 H_2O +3 e^{-}$  | AsH <sub>3(g)</sub> +3 OH <sup>-</sup>              | -1.37                 |
| SiF <sub>6</sub> <sup>2</sup> -+4 e <sup>-</sup>                    | Si+6F   | -1.40                 |
| ZnS+2 e <sup>-</sup>  | $Zn_{(s)}+S^{2-}$                                   | -1.44                 |
| A1 <sup>3+</sup> +3 e <sup>-</sup>                                  | $\mathrm{Al}_{(\mathrm{s})}$                        | -1.67                 |
| SiO <sub>3</sub> <sup>2</sup> -+3H <sub>2</sub> O+4 e <sup>-</sup>  | Si <sub>(s)</sub> +6OH <sup>-</sup>                 | -1.70                 |
| Be <sup>2+</sup> +2 e <sup>-</sup>                                  | $\mathrm{Be}_{(\mathrm{s})}$                        | -1.85                 |
| $H_2+2 e^-$   | 2H <sup>-</sup>                                     | -2.25                 |
| Al(OH) <sub>3</sub> +3 e <sup>-</sup>                               | $Al_{(s)}+3OH^{-}$                                  | -2.30                 |
| Mg <sup>2+</sup> +2 e <sup>-</sup>                                  | $\mathrm{Mg}_{(\mathrm{s})}$                        | -2.36                 |
| $Mg(OH)_2+2 e^-$  | $Mg_{(s)}+2OH^{-}$                                  | -2.69                 |
| Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>                                    | Na <sub>(s)</sub>                                   | -2.71                 |
| Ba(OH) <sub>2</sub> +2 e <sup>-</sup>                               | $Ba_{(s)}+2OH^{-}$                                  | -2.81                 |
| $Ca^{2+}+2e^{-}$  | Ca <sub>(s)</sub>                                   | -2.84                 |
| Sr(OH) <sub>2</sub> +2 e <sup>-</sup>                               | Sr <sub>(s)</sub> +2OH                              | -2.88                 |
| Sr <sup>2+</sup> +2 e <sup>-</sup>                                  | $\mathrm{Sr}_{(\mathrm{s})}$                        | -2.89                 |
| Ba <sup>2+</sup> +2 e <sup>-</sup>                                  | $\mathrm{Ba}_{(\mathrm{s})}$                        | -2.92                 |
| $Cs^++e^-$  | $Cs_{(s)}$  | -2.92                 |
| K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>                                     | K <sub>(s)</sub>                                    | -2.92                 |
| Ca(OH) <sub>2</sub> +2 e <sup>-</sup>                               | $Ca_{(s)}+2OH^{-}$                                  | -3.03                 |
| Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>                                    | Li <sub>(s)</sub>                                   | -3.04                 |
| 3N <sub>2</sub> +2 e <sup>-</sup>                                   | $2N_3$  | -3.40                 |