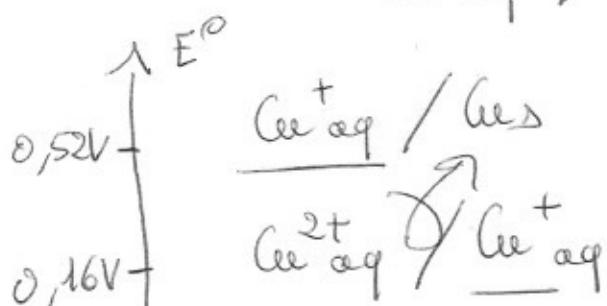


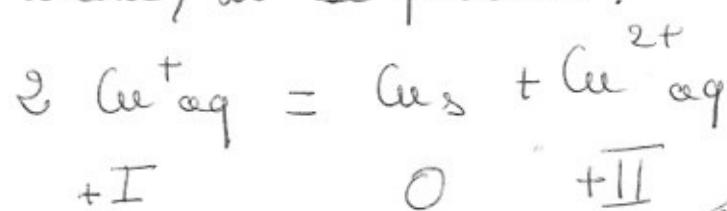
IV Dismutation - Médiamente

Exemple: $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ aq $E^\circ_1 = 0,16 \text{ V}$

Cu^{+} aq / Cu_s $E^\circ_2 = 0,52 \text{ V}$



en présence d'ions Cu^{+} aq dans l'eau, il se produit :



On passe de l'élément Cu au no $+I$ à l'élément Cu respectivement au no $= 0$ et au no $= +II$.

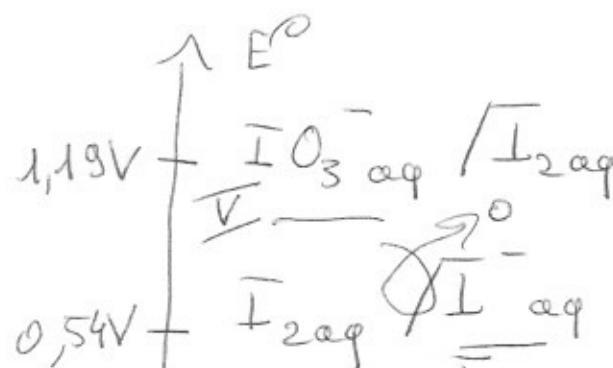
C'est une dismutation.

$$K^\circ = 10^{\frac{(E^\circ_2 - E^\circ_1)}{0,06}} = 10^{\frac{0,52 - 0,16}{0,06}} = 10^6 > 10^4$$

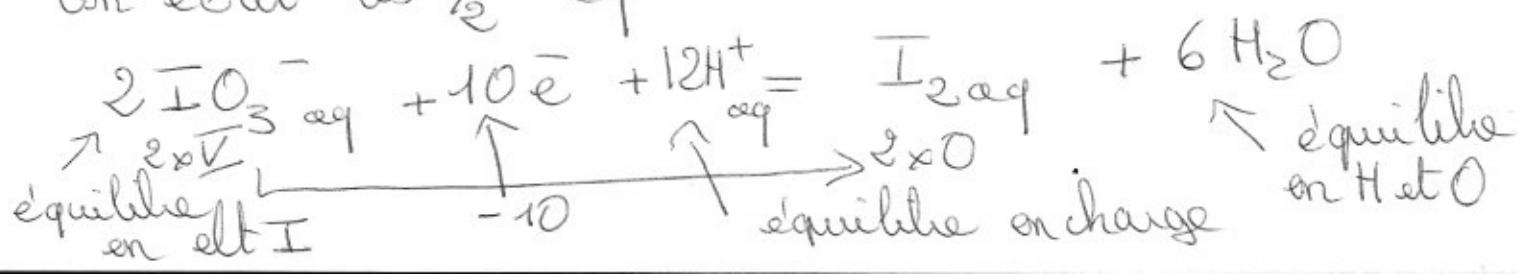
1^e échangé dans l'équation-bilan.

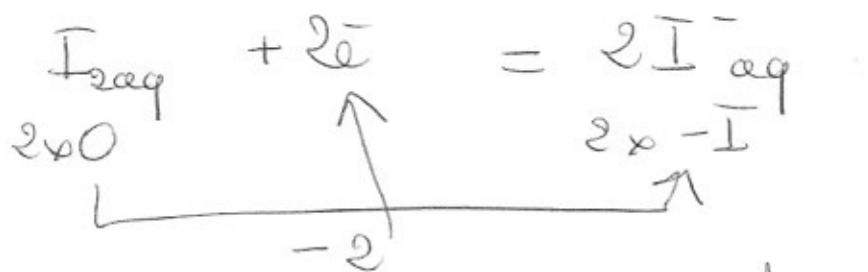
On en conclut à l'instabilité des ions Cu^{+} aq dans l'eau : ils n'existent pas dans l'eau.

Autre exemple:

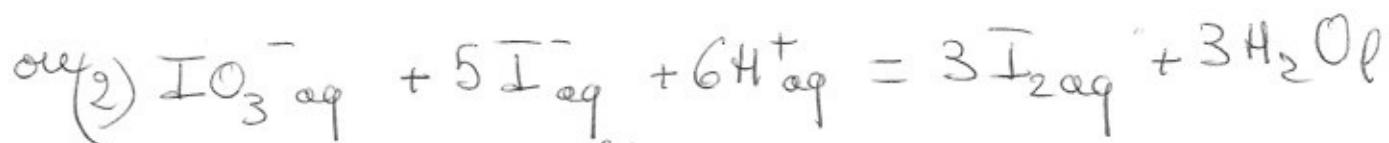
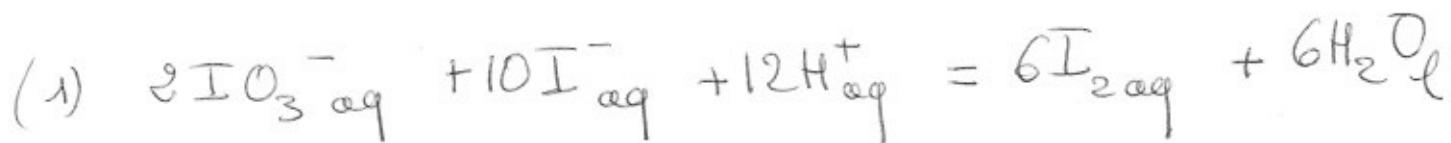


On écrit les ½ équations électrochimiques :





On combine les 2 demi-équations en $\times 5$ la 2^e et en l'inversant :



On remarque que l'élément iodé passe des n° $\overline{\text{I}}$ et $-\overline{\text{I}}$ au n° 0 dans $\text{I}_{2\text{aq}}$. C'est l'inverse de la désmutation. Il s'agit d'une médiation.

Attention si on calcule la constante d'équilibre de l'équation d'oxydo-réduction (1) alors

$$K_1^\circ = 10^{\frac{10 \left(E_1^\circ - E_2^\circ \right)}{0,06}} = 10^{\frac{10(1,19 - 0,54)}{0,06}}$$

$$= 10^{108} \gg 10^4$$

Par contre, si on modifie les coefficients stoechiométriques pour écrire l'équation d'oxydo-réduction (2), la constante d'équilibre est modifiée :

$$K_2^\circ = 10^{\frac{5 \left(1,19 - 0,54 \right)}{0,06}} = 10^{54} \gg 10^4$$

seulement 5 échanges . $K_2^\circ = \sqrt{K_1^\circ}$
ette fois

Applications directes des cours :

1) n.o et couples redox

• ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

$$2n.o(S) + 3 \times -\text{II} = -\text{II}$$

$$\Rightarrow n.o(S) = +\text{II} \text{ dans } S_2O_3^{2-}$$

• i^oe manganèse Mn^{2+} et i^on permanganate MnO_4^- .

$$n.o(Mn) = +\text{II} \text{ dans } Mn^{2+}$$

$$n.o(Mn) = +\text{VII} \text{ dans } MnO_4^-$$

MnO_4^- est l'oxydant du couple.

$$\text{car } n.o(Mn) + 4 \times -\text{II} = -\text{I}$$

$$\Rightarrow n.o(Mn) = +\text{VII}$$

• ion chrome Cr^{3+} et ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$:

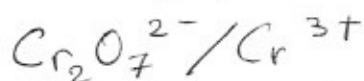
$$n.o(Cr) = +\text{III} \text{ dans } Cr^{3+}$$

$$n.o(Cr) = +\text{VI} \text{ dans } Cr_2O_7^{2-} \quad \text{car}$$

$$2n.o(Cr) + 7 \times -\text{II} = -\text{II}$$

$$\Rightarrow n.o(Cr) = +\text{VI}$$

$Cr_2O_7^{2-}$ est l'oxydant du couple car n.o(Cr) est supérieur dans $Cr_2O_7^{2-}$ à n.o(Cr) dans Cr^{3+} .



• Dans l'i^on hypochlorite ClO^- , n.o(Cl) = +I et dans l'i^on chlore Cl^- , n.o(Cl) = -I :

ClO^- est donc l'oxydant du couple ClO^-/Cl^- .

• Dans le peroxyde d'hydrogène, si on utilise n.o(H) = +I, on a $2n.o(O) + 2 \times I = 0$ soit $n.o(O) = -\text{I}$. Dans l'eau, n.o(O) = -II.

H_2O_2 est donc l'oxydant dans le couple H_2O_2/H_2O

-I -II

2) n.o extrêmes d'un élément :

Soit l'élément phosphore P : Z = 15

a)

P est situé à la 3^e période

et à la 15^e colonne de la classification.

b) En gagnant 3e, P devient l'ion P^{3-} et acquiert la configuration électronique de l'argon Ar.

$$n.o_{\text{min}}(P) = -\underline{\text{III}}$$

En perdant 5e, P devient l'ion P^{5+} et acquiert la configuration électronique du néon Ne.

$$n.o_{\text{max}}(P) = +\underline{\text{V}}$$

$$\Rightarrow n.o(P) \in [-\underline{\text{III}}, +\underline{\text{V}}]$$

c) dans H_3PO_4 , en supposant $n.o(H) = +\text{I}$ et $n.o(O) = -\text{II}$,

$$3 \times +\text{I} + n.o(P) + 4 \times -\text{II} = 0$$

$$\Rightarrow n.o(P) = +\underline{\text{V}}$$

- dans P_4 , $n.o(P) = 0$

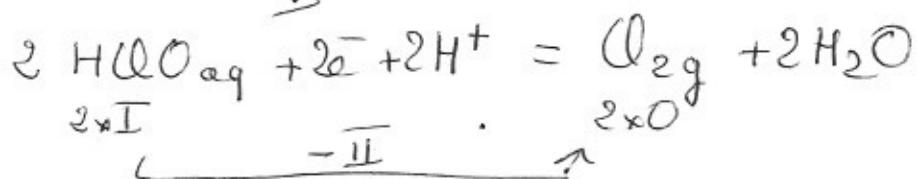
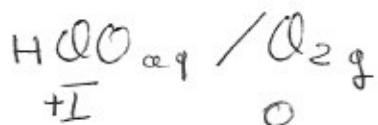
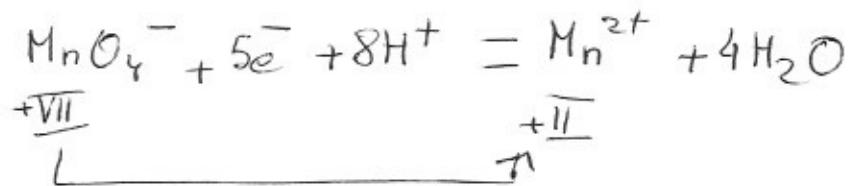
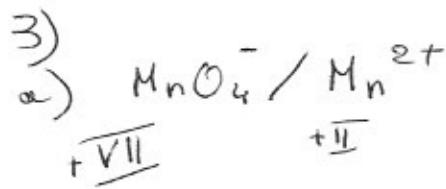
- dans P_2O_5 ,

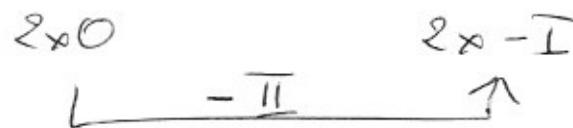
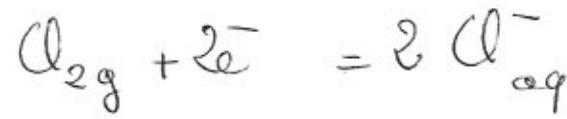
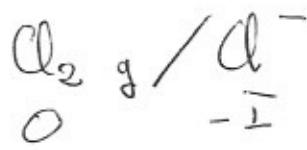
$$2 n.o(P) + 5 \times -\text{II} = 0 \Rightarrow n.o(P) = \underline{\text{V}}$$

- enfin dans PH_3 :

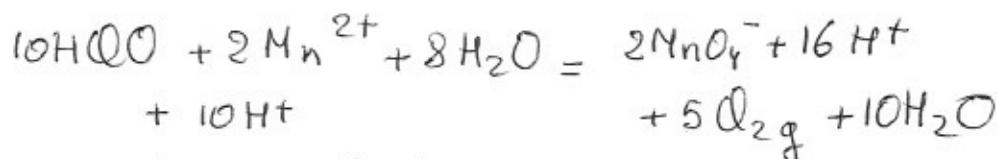
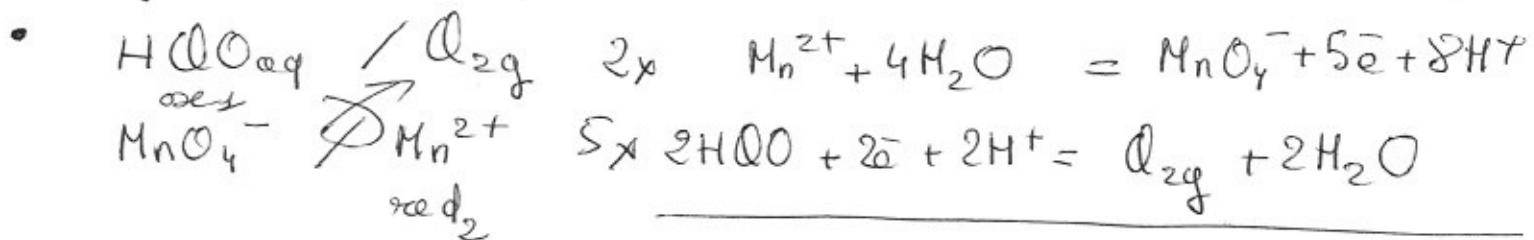
$$n.o(P) + 3 \times +\text{I} = 0 \Rightarrow n.o(P) = -\underline{\text{III}}$$

Les valeurs de $n.o(P)$ obtenues sont bien comprises entre les valeurs extrêmes prévues.



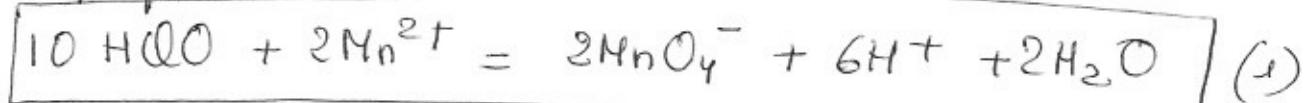


f) La réaction envisagée ne peut avoir lieu qu'entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.

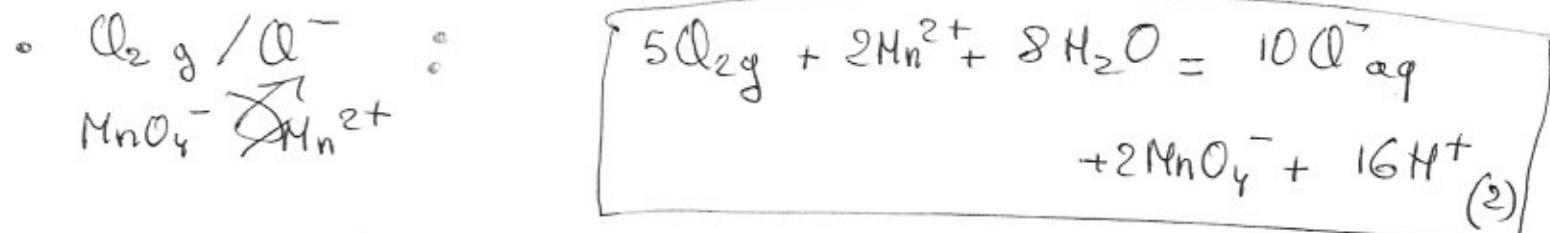


on a combiné les $\frac{1}{2}$ équations électroniques pour faire disparaître les électrons.

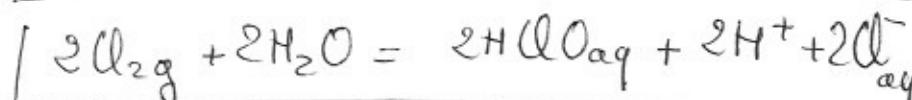
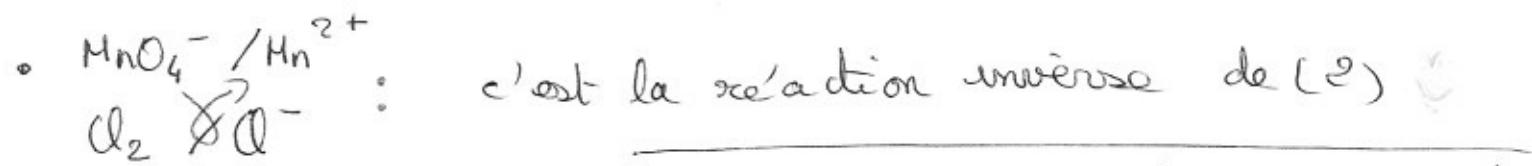
après simplification :



• Mn^{2+} et Cl^- sont tous deux réducteurs \rightarrow réaction impossible.



• $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$: c'est la réaction inverse de la 1^{ère} réaction écrite (1).



on peut simplifier par 2, l'équation mais cela modifie sa constante d'équilibre.

c'est une dismutation.