
Réactions d'oxydo-réductions

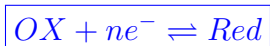
Table des matières

1	Présentation d'une réaction d'oxydo-réduction	2
1.1	Définitions	2
1.2	Notion d'échange électronique	2
1.3	Nombre d'oxydation	2
1.4	Réaction d'oxydo-réduction	4
1.5	Equilibrer une réaction rédox en utilisant les n.o	5
2	Piles électrochimiques-Potentiel d'électrode	5
2.1	Pile électrochimique	5
2.2	Potentiel d'électrode ou potentiel rédox	7
2.3	Formule de Nernst	9
2.4	Etude du pile Daniell	10
2.5	Description des divers types d'électrodes	11
2.5.1	Electrode de première espèce	11
2.5.2	Electrode de seconde espèce	11
2.6	Echelle des potentiels d'électrode	13
2.6.1	Forces des oxydants et réducteurs	13
2.6.2	Détermination d'un nouvel E^0	13

1 Présentation d'une réaction d'oxydo-réduction

1.1 Définitions

- **Oxydant** : une espèce chimique (molécule ou ion) capable de capter un ou plusieurs électrons .
 - **Réducteur** : une espèce chimique capable de libérer un ou plusieurs électrons .
- Ces deux comportements sont résumés par la demi-réaction électronique suivante



- La réaction qui se fait dans le sens (1) (\rightarrow) càd $OX + ne^- \rightarrow Red$, correspond à un **gain d'électrons** , on l'appelle **réduction** .
- La réaction qui se fait dans le sens (2) (\leftarrow) : càd $Red \rightarrow OX + ne^-$ correspond à une **perte d'électrons** , on l'appelle **Oxydation**
- L'équation $OX + ne^- \rightleftharpoons Red$ a un double sens : à tout oxydant correspond un réducteur conjugué et inversement, d'où la notion du couple : OX/Rd



Conclusion : Une réaction d'oxydo-réduction est caractérisée par les échanges électroniques

1.2 Notion d'échange électronique

- Un électron libre ne peut exister dans l'eau , il ne peut qu'être échangé . Ceci entraîne que :
 - Un oxydant ne peut jouer son rôle d'oxydant que s'il est en présence d'un réducteur capable de libérer les électrons nécessaires .
 - Un réducteur ne peut jouer son rôle de réducteur que s'il est en présence d'un oxydant capable de capter les électrons libérés .

Conclusion : Une réaction d'oxydo-réduction nécessite deux couples rédox différentes l'un intervient par son oxydant et l'autre par son réducteur .

1.3 Nombre d'oxydation

► Définition

Définition : Un nombre d'oxydation fixe l'état d'oxydation d'un élément chimique on le note par un chiffre romain .

► Cas d'un ion simple

Règle n°1 : Le nombre d'oxydation d'un élément dans son ion simple est égale au nombre de charge .

élément chimique	Cl^-	Na^+	Mn^{2+}	Cr^{3+}
nombre d'oxydation	$n.o(Cl) = -I$	$n.o(Na) = +I$	$n.o(Mn) = +II$	$n.o(Cr) = III$

► Cas d'un ion composé

Règle n°2 : La somme algébrique des nombres d'oxydations des éléments d'un composé ionique est égale au nombre globale de sa charge .

$$\sum_{ion} n.o = q$$

• **Exemples**

- SO_4^{2-} : $n.o(S) + 4.n.o(O) = -II$
- $Cr_2O_7^{2-}$: $2.n.o(Cr) + 7.n.o(O) = -II$
- $Cu(NH_3)_4^{2+}$: $n.o(Cu) + 4.n.o(N) + 12.n.o(H) = +II$

► Cas d'une molécule

Règle n°3 :

- La somme algébrique des nombres d'oxydations des éléments d'une molécule est nulle
- Dans la plupart des composés, l'oxygène se présente avec le nombre d'oxydation (-II) et l'hydrogène se présente avec un nombre d'oxydation (+I) .

$$n.o(O) = -II; n.o(H) = +I$$

• **Exceptions**

- O_2 : $n.o(O) = 0$
- H_2O_2 : $n.o(O) = -I$
- LiH : $n.o(H) = -I$
- H_2 : $n.o(H) = 0$

• **Exemples**

- HNO_3 : $n.o(H) + n.o(N) + 3n.o(O) = 0 \Rightarrow I + n.o(N) + 3(-II) = 0$ donc

$$n.o(N) = V$$

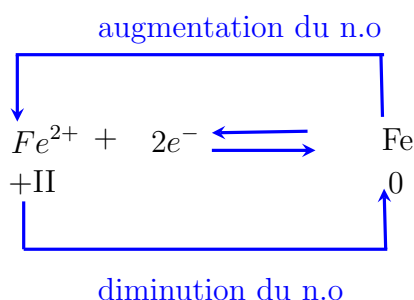
- SO_4^{2-} : $n.o(S) + 4n.o(O) = -II \Rightarrow n.o(S) + 4(-II) = -II$ donc

$$n.o(S) = VI$$

- $Cr_2O_7^{2-}$: $2n.o(Cr) + 7n.o(O) = -II \Rightarrow 2n.o(Cr) + 7(-II) = -II$ donc

$$n.o(Cr) = VI$$

► Considérons la réaction suivante



Conclusion :

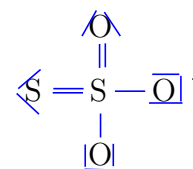
- ▶ L'oxydation d'un élément correspondant à une augmentation du nombre d'oxydation
- ▶ La réduction d'un élément correspondant à une diminution du nombre d'oxydation

■ Nombre d'oxydation moyen $\overline{n.o}$

Il existe des composés chimiques contenant des mêmes éléments mais avec des nombres d'oxydations différentes, la règle précédente permet de calculer le nombre d'oxydation moyen $\overline{n.o}$ qui a l'utilité d'équilibrer la réaction chimique .

• Exemples

- ▶ $S_2O_3^{2-}$:
 $n.o(S) = 0$ pour le S à gauche et $n.o(S) = IV$
pour le S au milieu
donc $\overline{n.o}(S) = +II$
En appliquant la règle :
 $2\overline{n.o}(S) + 3n.o(O) = -II$ donc
 $\overline{n.o}(S) = II$



- ▶ $S_4O_6^{2-}$: $4\overline{n.o}(S) + 6n.o(O) = -II \Rightarrow \overline{n.o}(S) = \frac{V}{II}$

1.4 Réaction d'oxydo-réduction

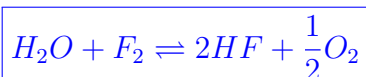
Considérons les deux couples OX_1/Red_1 et OX_2/Red_2

• Les équations électroniques

- ▶ Réduction : $OX_1 + ne^- \rightleftharpoons Red_1$
- ▶ Oxydation : $Red_2 \rightleftharpoons OX_2 + ne^-$
- ▶ Bilan : $OX_1 + Red_2 \rightleftharpoons OX_2 + Red_1$

• Exemple n°1 : F_2/HF et O_2/H_2O

- ▶ oxydation de l'eau en oxygène : $H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$
- ▶ de façon symbolique on écrit : $O^{-II} = O^0 + 2e^-$
- ▶ réduction de F_2 en HF : $F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF$
- ▶ de façon symbolique : $F^0 + e^- = F^{-I}$
- ▶ Bilan du transfert électronique : $O^{-II} + 2F^0 = O^0 + 2F^{-I}$

**• Exemple n°2 : $H_2O_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 + H_2O$**

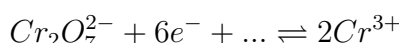
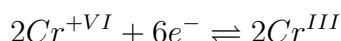
H_2O_2 joue le rôle d'un oxydant dans le couple H_2O_2/H_2O et le rôle d'un réducteur dans le couple O_2/H_2O , on dit que H_2O_2 est un **amphotère rédox**

- ▶ la réaction dans le sens 1 (\rightarrow) est appelée **dismutation**
- ▶ la réaction dans le sens 2 (\leftarrow) est appelée **amphotérisation**

1.5 Equilibrer une réaction rédox en utilisant les n.o

Considérons l'oxydation des ions ferreux par les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ en milieu acide

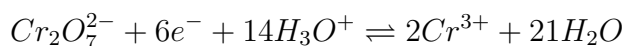
- ▶ les couples mises en jeu : Fe^{3+}/Fe^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$
- ▶ $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ (simple)
- ▶ les n.o de l'élément de chrome (l'élément principal)
 $Cr^{3+} : n.o(Cr) = +III$; $Cr_2O_7^{2-} : n.o(Cr) = +VI$
- ▶ Conservation de l'élément de chrome et équilibrage des n.o par les électrons



- ▶ Equilibrer les charges à l'aide des ions du solvant : H_3O^+ si le milieu est acide et HO^- si le milieu est basique



- ▶ Equilibrer les éléments H et O à l'aide des molécules d'eau H_2O



- ▶ L'équation rédox s'obtient en éliminant les électrons des deux équations



2 Piles électrochimiques-Potentiel d'électrode

2.1 Pile électrochimique

▶ Expérience

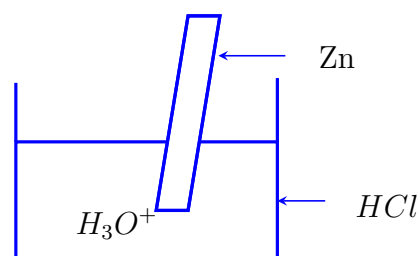
On observe un dégagement de $H_2(g)$ et dégradation de la lame de zinc Zn

- les équations électroniques :

- oxydation : $Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$
- réduction : $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$
- bilan : $Zn(s) + 2H^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + H_2(g)$

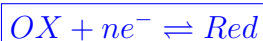
- ▶ L'énergie chimique libérée par la réaction n'a pas permis d'obtenir l'énergie électrique, car le transfert d'électrons s'est fait directement au sein de la solution .

- ▶ Pour obtenir l'énergie électrique il est nécessaire de séparer les deux couples càd de réaliser deux compartiments distincts afin de créer le mouvement des électrons du compartiment à l'autre d'où la notion du pile .



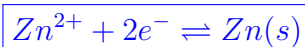
▶ Demi-pile et électrode

Définition : Un demi-pile correspond à un système physico-chimique siège d'une demi-équation rédox



Il s'agit :

- Soit d'un conducteur métallique (actif) en contact avec ses l'un de ses ions :
lame de zinc (Zn) en contact avec Zn^{2+}



- Soit d'un conducteur métallique (inactif) plongeant dans une solution où il se produit le transfert électronique entre les formes OX et Red : lame de platine en présence de H_{aq}^+ et $H_2(g)$



Electrode : Il correspond au conducteur métallique assurant le transfert d'électrons avec le milieu extérieur .

Il s'agit dans les exemples précédentes :

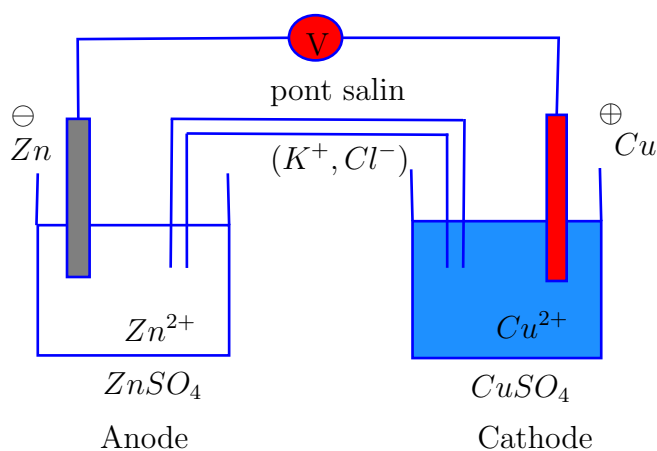
- électrode de Zinc
- électrode de platine

- **Anode** : électrode où se produit une oxydation
- **Cathode** : électrode où se produit une réduction

► Pile de Daniell

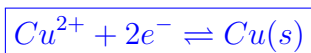
- $\ominus Zn / ZnSO_4 \parallel CuSO_4 / Cu \oplus$
- Le voltmètre mesure la force électromotrice de la pile

$$e = V_{\oplus} - V_{\ominus}$$

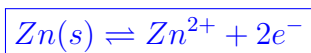


► Fonctionnement en générateur (pile)

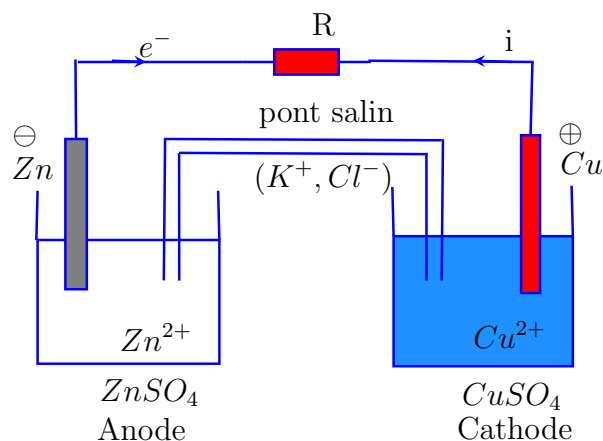
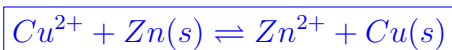
Réduction cathodique



Oxydation anodique

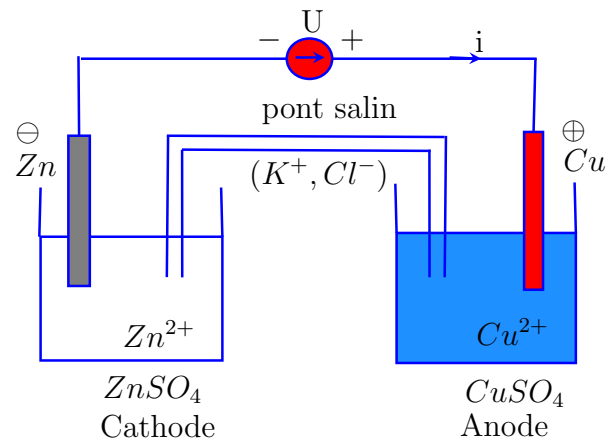
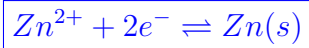


Bilan



► fonctionnement en récepteur (électrolyseur)

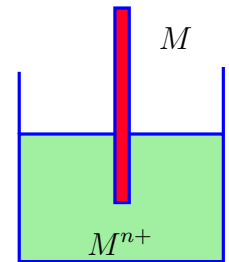
On observe les réactions suivantes



2.2 Potentiel d'électrode ou potentiel rédox

► Définition

Considérons un électrode M plongeant dans une solution contenant l'une de ses ions

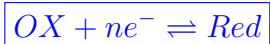


Définition : On appelle potentiel d'électrode la différence de potentiel liée à l'interface métal/solution :

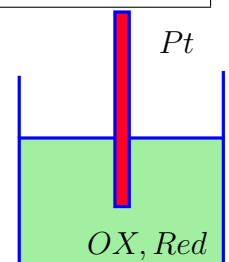
$$E(M^{n+}/M) = V_{metal} - V_{solution}$$



Pour les deux formes (OX, Red) en contact avec l'électrode de platine



$$E(OX/Red) = V_{metal} - V_{solution}$$



- la ddp mesurée aux bornes du pile correspond à

$$e = E(OX/Red)_c - E(OX/Red)_a$$

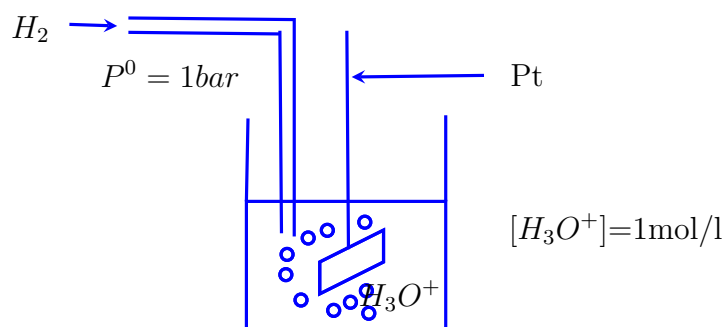
► Etat standard

- On définit la pression standard comme $P^0 = 1bar$
- Il n'y a pas de température standard. Souvent on utilise la température $25^{\circ}C$ car les tableaux thermodynamiques sont bâties à $25^{\circ}C$
- L'état standard d'un gaz est défini comme étant un gaz parfait sous $P^0 = 1bar$ et à une température T.
- Pour un soluté l'état standard correspond à l'état hypothétique de ce soluté à la concentration $C^0 = 1mol.l^{-1}$ et à la pression $P^0 = 1bar$, les interactions entre les particules du soluté sont nulles.

► **Electrode standard à hydrogène E.S.H**

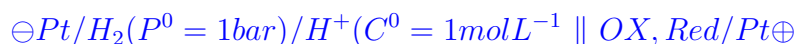
Définition de E.S.H : Il s'agit d'une électrode de platine plongeant dans une solution de HCl tel que $[H_3O^+] = C^0 = 1mol.l^{-1}$ et soumise à un courant gazeux caractérisé par $P_{H_2} = 1bar$.

$$E_{E.S.H}^0 = 0V$$



- le potentiel de L'ESH est pris comme origine des mesures

► **Convention de mesure**



$$e = E(OX/Red) - E_{ESH}^0 = E(OX/Red)$$

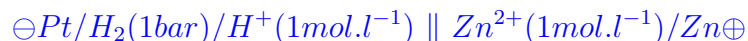
- **Cas particulier :** si les espèces des demi-pile d'étude sont dans leurs états standard, on mesure directement le potentiel standard du couple OX/Red noté par $E^0(OX/Red)$, ne dépend que de la température .

► **Exemple n°1**



$$e^0 = E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0,34V \text{ à } T = 25^\circ C$$

► **Exemple n°2**



$$e^0 = E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V \text{ à } T = 25^\circ C; E_{ESH}^0 > E_{Zn^{2+}/Zn}^0 \text{ donc le sens conventionnel ne correspond pas au sens réel}$$

► **Exemple n°3**



$$e^0 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10V$$

Règle : Le couple OX/Red qui a le potentiel d'oxydoréduction grand dans une pile représente la cathode du pile, et celui qui a le potentiel petit représente l'anode .

2.3 Formule de Nernst

On admet la formule suivante dit de Nernst

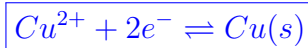


$$E(OX/Red) = E^0(OX/Red) + \frac{RT}{n.F} \ln(10) \log \left(\frac{a_{OX}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$$

- $E(OX/Red)$: le potentiel du couple OX/Red
- $E^0(OX/Red)$: le potentiel standard du couple OX/Red
- $R = 8,314(S.I)$ constante du gaz parfait
- $F = e.N_A = 96500C$ le nombre de Faraday
- n : nombre des électrons
- a_{OX}, a_{Red} les activités de l'oxydant et du réducteur
- à $25^\circ C$: $\ln(10) \frac{RT}{F} = 2,3 \frac{8,314.298}{96500} = 0,059 \approx 0,06V$

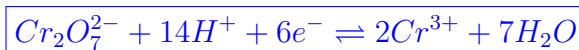
$$E(OX/Red) = E^0(OX/Red) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{OX}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$$

► **Exemple 1** : le couple Cu^{2+}/Cu



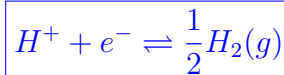
$$E(Cu^{2+}/Cu) = E^0(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{1} \right)$$

► **Exemple 2** : $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$



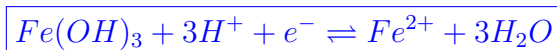
$$E(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = E^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[Cr_2O_7^{2-}].h^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \right)$$

► **Exemple 3** : H^+/H_2



$$E(H^+/H_2) = E^0(H^+/H_2) + 0,06 \log \left(\frac{h}{(P_{H_2})^{\frac{1}{2}}} \right)$$

► **Exemple 4** : $Fe(OH)_3(s)/Fe^{2+}$



$$E = E^0(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{h^3}{[Fe^{2+}]} \right)$$

2.4 Etude du pile Daniell



- oxydation anodique : $Zn^{2+}(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$
- réduction cathodique : $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$
- équation bilan : $Zn(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu(s)$
- le quotient de la réaction : $Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$
- $E_{\oplus} = E(Cu^{2+}/Cu) = E^0(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,06}{2} \log[Cu^{2+}]$
- $E_{\ominus} = E(Zn^{2+}/Zn) = E^0(Zn^{2+}/Zn) + \frac{0,06}{2} \log[Zn^{2+}]$
- la f.e.m du pile $e = E_{\oplus} - E_{\ominus} = E^0(Cu^{2+}/Cu) - E^0(Zn^{2+}/Zn) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}\right)$
 $e = e^0 - \frac{0,06}{2} \log Q$ avec $e^0 = E^0(Cu^{2+}/Cu) - E^0(Zn^{2+}/Zn)$
 Au cours de l'évolution Q augmente donc e diminue progressivement
- La pile usée ou morte
 $e = 0 \Leftrightarrow E_{\oplus} = E_{\ominus} \Rightarrow$ équilibre chimique donc $Q = k^0(T)$

$$e^0 = E_{\oplus}^0 - E_{\ominus}^0 = \frac{0,06}{2} \log k^0(T)$$

- Généralisation

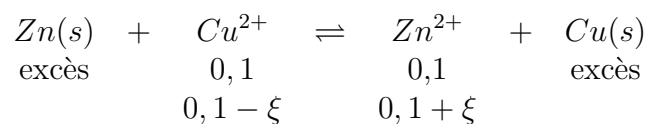
$$e^0 = E_{\oplus}^0 - E_{\ominus}^0 = \frac{0,06}{n} \log k^0(T)$$

- Quantité d'électricité débitée

Soit ξ l'avancement de la réaction bilan du pile ,donc il y a transfert de n électrons
 La charge transférée,ou la quantité d'électricité débitée

$$q = n.F.\xi$$

- Exemple



$n = 2$: le nombre d'électrons

$$K^0 = 10^{\frac{n}{0,06}(E_{\oplus}^0 - E_{\ominus}^0)} = 10^{\frac{2}{0,06}(0,34 + 0,76)} = 4,6.10^{36}$$

$$\text{d'autre part : } K^0 = \frac{[Zn^{2+}]_{eq}}{[Cu^{2+}]_{eq}} = \frac{0,1 + \xi}{0,1 - \xi} \text{ donc } \xi \approx 0,1 \text{ mol}$$

$$\text{donc } q = 2.F.\xi = 0,2.F = 19300C$$

2.5 Description des divers types d'électrodes

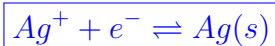
2.5.1 Electrode de première espèce

On distingue entre les deux types :

- électrode métallique : cas d'un métal en contact avec l'une de ses ions en solution
- électrode à gaz : cas d'un élément sous forme gazeuse barbotant dans une solution contenant l'un de ses ions .

★ Exemples

- **Electrode d'argent** : est constitué d'un fil d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent (Ag^+ , NO_3^-)



$$E = E^0(Ag^+/Ag) + 0,06 \log[Ag^+]$$

Cette électrode est dit **indicatrice** de la concentration en Ag^+ dans le milieu

$$E = E^0 - 0,06pAg$$

Elle est utilisée (simultanément avec l'électrode de référence) pour faire un pAgmètre dans les cas des titrages par précipitation.

- **Electrode à hydrogène**

2.5.2 Electrode de seconde espèce

Il s'agit d'une électrode métallique ,en contact avec un sel peu soluble de ce métal et d'un sel à anion commun

► Electrode au calomel



Hg : mercure

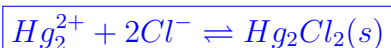
Hg_2Cl_2 : calomel=chlorure mercureux

- le contact circuit extérieur-mercure liquide est assuré par un fil de platine
- Le couple mis en jeu $Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)$
- l'équation électronique

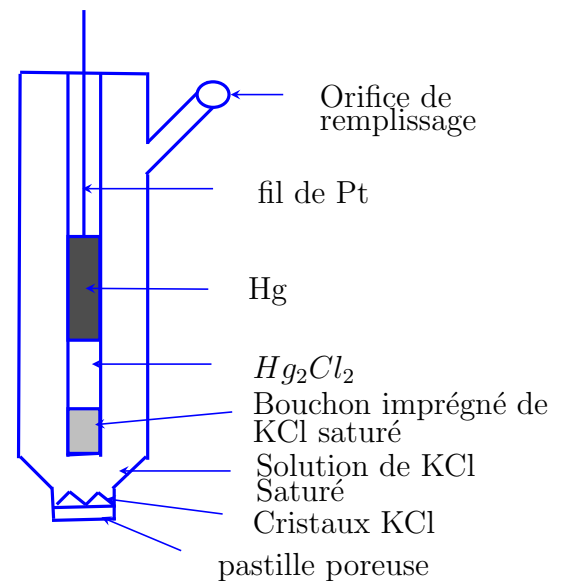


$$E = E^0(Hg_2^{2+}/Hg) + 0,03 \log[Hg_2^{2+}]$$

Hg_2Cl_2 est très peu soluble donc Hg_2^{2+} est pratiquement faible

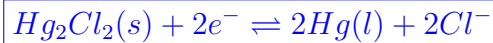


$$[Hg_2^{2+}] = \frac{k_s}{[Cl^-]^2}$$



$$E = E^0(Hg_2^{2+}/Hg) + 0,03 \log \frac{k_s}{[Cl^-]^2}$$

- L'équation électronique de l'électrode au calomel est



$$E = E^0(Hg_2Cl_2/Hg) + 0,03 \log \frac{1}{[Cl^-]^2}$$

- donc

$$E^0(Hg_2Cl_2/Hg) = E^0(Hg_2^{2+}/Hg) - 0,03pk_s$$

A.N à $25^\circ C$: $E^0(Hg_2^{2+}/Hg) = 0,79V$ et $pk_s = 17,5$ donc
 $E^0(Hg_2Cl_2/Hg) = 0,27V$

$$E \approx 0,27 - 0,06 \log[Cl^-]$$

On utilise une solution saturée en KCl (présence de cristaux de KCl en excès) afin de maintenir une concentration en Cl^- constant .

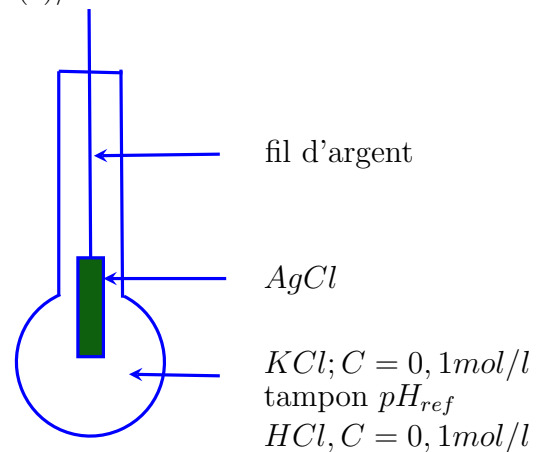
- l'électrode au calomel saturé $E.C.S$ peut jouer le rôle d'électrode de référence la mesure donne

$$E_{ECS} = 0,244V \text{ à } 25^\circ C$$

► Electrode de verre

C'est l'électrode indicatrice du pH : $Ag(s)/AgCl(s)/KCl$

l'électrode de verre se termine par une petite boule de verre de très faible épaisseur, un échange s'établit au niveau de la membrane de verre entre les H_3O^+ de référence et les H_3O^+ de la solution dans laquelle est immergée l'électrode . Cet échange n'affecte pas la composition de la solution et fait apparaître une ddp interfaciale ,fonction de $pH - pH_{ref}$



$$E_{Verre} = cte + \frac{2,3RT}{F}(pH_{ref} - pH) = a - bpH$$

$$e = E_{verre} - E_{ECS} = A - bpH$$

C'est la ddp mesuré par le pH-mètre \Rightarrow nécessité d'étalonnage ($pH = 4; pH = 9$)

► Electrode de troisième espèce

Il s'agit d'une électrode constitué par un métal inerte (platine) plongé dans une solution des formes OX et Red d'un même couple .

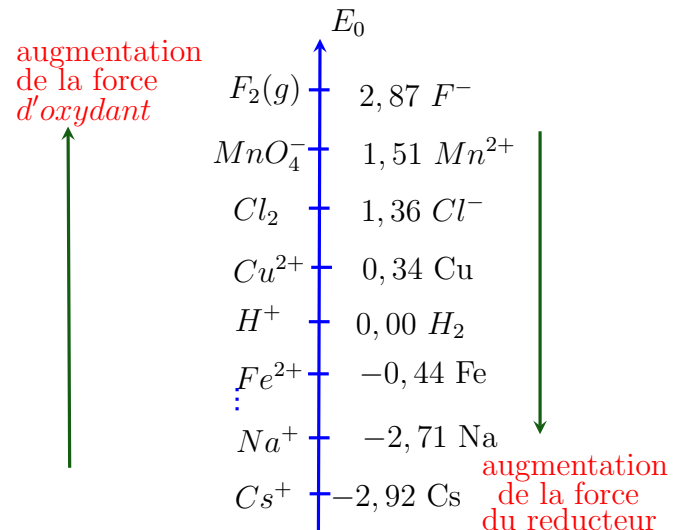
C'est le cas d'un fil de platine plongeant dans une becher contenant Fe^{3+} et Fe^{2+}

$$E = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

2.6 Echelle des potentiels d'électrode

2.6.1 Forces des oxydants et réducteurs

- les métaux alcalins qui sont très électropositifs sont les métaux les plus réducteurs
- le difluor, qui est très électronégatif est l'oxydant le plus fort



2.6.2 Détermination d'un nouvel E^0

Considérons les couples : $Fe^{2+}/Fe^{3+} : E_1^0 = 0,77V$ et $Fe^{2+}/Fe : E_2^0 = -0,44V$

- **Question** : Déterminer E_3^0 du couple Fe^{3+}/Fe ?

- ▶ (1) : $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} : E_1 = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$
- ▶ (2) : $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s) : E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log [Fe^{2+}]$
- ▶ (3) : $Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe(s) : E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{3} \log [Fe^{3+}]$
- ▶ (3) = (1) + (2) : à l'équilibre $E_1 = E_2 = E_3$ on peut montrer que

$$E_3^0 = \frac{E_1^0 + 2E_2^0}{3}$$

$$A.N : E_3^0 = \frac{0,77 + 2 \cdot (-0,44)}{3} = -0,04V$$

• Règle

- ▶ (1) : $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} : 1 \cdot E_1^0$
- ▶ (2) : $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s) : 2 \cdot E_2^0$
- ▶ (3) : $Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe(s) : 3 \cdot E_3^0$
- ▶ (3) = (2) + (1) $\Rightarrow 3E_3^0 = 2E_2^0 + E_1^0$

$$E_3^0 = \frac{E_1^0 + 2E_2^0}{3}$$

- **Application** : Couple $MnO_4^-/Mn^{2+} : E_1^0 = 1,51V$ et $MnO_4^-/MnO_4^{2-} : E_2^0 = 0,56V$
Calculer E_3^0 du couple MnO_4^{2-}/Mn^{2+}

- ▶ (1) : $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O : 5E_1^0$
- ▶ (2) : $MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-} : E_2^0$
- ▶ (3) : $MnO_4^{2-} + 8H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O : 4E_3^0$

► (3) = (1) - (2) donc $4E_3^0 = 5E_1^0 - E_2^0$

$$E_3^0 = \frac{5E_1^0 - E_2^0}{4} = \frac{5.1,51 - 0,56}{4} = 1,75V$$