

## I - Oxydants et réducteurs, oxydoréduction : présentation

Origine (étymologique dans un premier temps) :

Oxydation : gain d'oxygène ( $C \rightarrow CO_2$ ), enrichissement des liaisons du C avec O (éthanol  $\rightarrow$  éthanal  $\rightarrow$  acide éthanoïque)

Réduction : perte d'oxygène ( $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ ), appauvrissement des liaisons du C avec O, enrichissement des liaisons avec H (propanone  $\rightarrow$  propane)

+ général et tout aussi vrai (définition officielle) :

- Oxydation = perte d'électrons
- Réduction = gain d'électrons

Mais attention : une espèce ne subit effectivement l'oxydation que si elle est confrontée à une espèce susceptible d'être réduite, on réalise alors une réaction d'oxydo-réduction.

Une réaction d'oxydo-réduction peut donc être présentée comme un échange d'électrons.

Elle met en jeu deux couples oxydant réducteurs : Ox1/Réd1 et Ox2/Réd2.

La réaction est toujours de la forme  $Ox1 + Réd2 \rightarrow Ox2 + Réd1$  (ou l'inverse)

On peut la décomposer en deux demi-équations rédox :

- D'une part, la réduction de Ox1 en Réd1 qui correspond à un gain d'électrons.
- D'autre part, l'oxydation de Réd2 en Ox2 qui correspond à une perte d'électrons.

Le nombre d'électrons échangés de part et d'autre doit être le même et les demi-équations s'équilibrent à l'aide d'espèces chimiques courantes et dont la présence est avérée dans le milieu réactionnel, quelle que soit la réaction. Si la réaction a lieu en solution aqueuse, nous avons le droit d'équilibrer avec  $H^+_{(aq)}$  (ou  $H_3O^+_{(aq)}$ ) et  $H_2O_{(aq)}$  (on peut aussi utiliser  $HO^-_{(aq)}$ ).

*Traiter quelques exemples, rappeler explicitement la recette pour obtenir sans se tromper ni perdre de temps une équation de réaction d'oxydation correctement équilibrée :*

*nous commençons par écrire chaque demi-équation :*

- *l'élément dont le caractère (oxydant, réducteur) est modifié est au préalable équilibré (par exemple pour passer de  $Cl^-$  à  $Cl_2$ , nous plaçons un nombre 2 devant  $Cl^-$ ).*
- *L'élément oxygène est équilibré avec des molécules d' $H_2O$  ;*
- *L'élément hydrogène est équilibré avec des ions  $H^+$  ;*
- *Les charges électriques sont équilibrées avec des électrons.*

*Nous réunissons, nous combinons les deux demi-équations en modifiant éventuellement les nombres stœchiométriques de manière à ce qu'il n'apparaisse aucun électron dans l'équation. En effet l'existence d'électrons libres présents en solution aqueuse n'est pas validée, ils ne doivent pas apparaître dans l'écriture d'une authentique équation de réaction, censée présenter les espèces effectivement présentes avant (les réactifs, à gauche de la flèche) et après (les produits, à droite) la transformation.. Il faut donc, tout en respectant les proportions de la réaction, faire en sorte qu'il y a autant d'électrons perdus d'un côté que gagnés de l'autre.*

*Exemples...*

## II – Allons plus loin

### 1) Idée logique

*S'il y a transfert d'électrons lors d'une réaction d'oxydoréduction, il est normal de trouver ici un lien entre la chimie (catégorie oxydoréduction) et l'électricité (l'art de faire circuler des électrons).*

- Un bon réducteur est une espèce qui peut facilement s'oxyder, une espèce qui peut facilement céder (expulser) des électrons, un bon « pôle moins », en quelque sorte.
- Un bon oxydant est une espèce qui peut facilement être réduite, une espèce qui peut facilement fixer (attirer) des électrons, un bon « pôle plus », en quelque sorte.

Il est donc cohérent que la grandeur caractéristique d'un couple Ox/réd soit un potentiel électrique (en V).

- Si ce potentiel est élevé, le couple a des chances de jouer le rôle de bon « pôle plus », c'est-à-dire qu'il y aura une forte aptitude à fixer des électrons. Ainsi l'oxydant de ce couple sera fort. Ainsi, le réducteur du couple n'aura pas une forte aptitude à éjecter des électrons et sera dit faible.
- Si le potentiel est bas, le couple a des chances de jouer le rôle de bon « pôle moins », de pôle facilement éjecteur d'électrons, c'est donc ici le réducteur de ce couple qui est fort (et l'oxydant faible).

### 2) Expérience permettant d'accepter l'idée (électrochimie)

Constituons une pile « cuivre-zinc » (programme de 1<sup>ère</sup> S) et relierons les deux compartiments par une portion de circuit conducteur. Le courant passe (du compartiment « cuivre » vers le compartiment « zinc »).

- Dans cette pile (ou générateur électrochimique), on réalise une réaction d'oxydoréduction spontanée :  
$$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \quad (1),$$

mais les deux couples en présence sont disposés de telle sorte qu'il ne peut y avoir de contact direct entre ions, atomes ou molécules pouvant réagir chimiquement selon la réaction prévue.

- Deux compartiments sont ainsi constitués et toutefois reliés par un pont salin qui pourra éventuellement conduire le courant électrique mais qui évite le mélange des contenus des deux compartiments (les deux demi-piles).

- En reliant par ailleurs les deux couples à l'aide d'un fil conducteur, on attend un phénomène spontané : l'échange d'électrons correspondant à un bilan équivalent à la réaction (1) prévue, mais se faisant par l'intermédiaire de ce fil conducteur : on génère spontanément du courant électrique d'un point à un autre, les deux parties de notre dispositif ne sont donc pas au même potentiel électrique. On a constitué un générateur électrochimique, une pile.

- Nous avons ensuite remplacé le circuit fermé par un voltmètre qui mesure effectivement une différence de potentiel aux bornes de la pile, cette ddp « en circuit ouvert », « à vide », est appelée **force électromotrice (fem) de la pile**. Nous notons que le potentiel le plus élevé correspond au compartiment du couple le plus oxydant.

### Des conclusions qui déchirent :

- nous validons que l'oxydo-réduction consiste bien en un échange d'électrons ;
- Nous réalisons que la grandeur caractéristique d'un couple est une valeur (en volts) de potentiel électrique !

### **L'idée que nous avons proposée semble tout à fait acceptable**

Remarquons que lorsque la tension aux bornes de la pile est mesurée à vide (la pile ne débitant pas de courant, ne se trouvant pas au sein d'un circuit fermé, ...), elle est appelée force électromotrice (fem) de la pile.

Symbole:     -  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  +     1,10 V (pile Daniell)

Comment alors attribuer des valeurs de potentiels électriques caractéristiques pour chaque couple Ox/réd ?

Comme chaque fois que nous considérons des grandeurs de ce type (potentiel, énergie potentielle), liées à des positions, nous décidons nous même arbitrairement d'un couple de référence pour lequel le potentiel électrique caractéristique vaut zéro :

**couple  $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$  (à pH = 0 et à  $P_{\text{H}_2} = 1$  bar)      $E^0 = 0,00$  V**

Dans ces conditions les potentiels caractéristiques (notés  $E^0$ , on l'aura compris) sont :

- 0,34 V pour  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  ;
- 0,76 V pour  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ...

(nous retrouvons bien la ddp mesurée de 1,1 V)

*Ces valeurs nous permettent-elles de faire des prévisions ?*

### **Oui !**

Si le potentiel  $E_1$  du couple Ox1/Réd1 est supérieur à  $E_2$  le potentiel du couple Ox2/Réd2, alors Ox1 peut réagir avec Réd2, mais pas l'inverse...

*(version un peu simplifiée des choses, puisque nous ne faisons pas autre chose que considérer des réactions totales ou nulles, alors qu'il en existe des intermédiaires : les réactions limitées)*

### 3) Allons encore plus loin

Une petite expérience (avec notre pile) permet d'accepter que le potentiel d'un couple peut dépendre de la concentration des espèces dissoutes du couple :

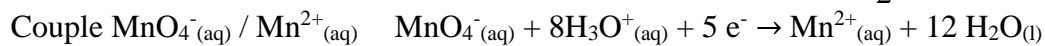
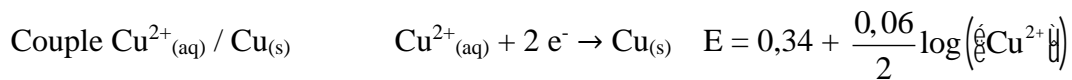
Si l'on fait (fortement) baisser  $[Cu^{2+}]$  dans le compartiment on constate une (petite) baisse de la fem de la pile et on en déduit que c'est le potentiel du couple  $Cu^{2+}/Cu$  qui a (légèrement) baissé. Le potentiel d'un couple Ox/Réd dépend donc à la fois de la nature du couple, mais aussi, par exemple, de la concentration des espèces du couple.

#### ALORS ?

Alors il y a une expression du potentiel E qui a été établie (nous ne détaillerons pas comment...)

#### L'expression de Nernst du potentiel d'un couple Ox/Réd

Présentons quelques exemples et essayons d'en dégager les règles régissant son expression :



$$E = 1,51 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-] [H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Avec :

0,34 V : la valeur de référence (« standard », notée  $E^0$ ) du potentiel du couple  $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$ . (la valeur est une constante si l'on considère la température et la pression comme fixées. Les valeurs que l'on trouve dans les tables courantes sont données à la température de 25 °C et à la pression standard ( $P^0$ ) de 1 bar.

De même :  $1,51 V = E^0_{MnO_4-(aq) / Mn^{2+}(aq)}$

La valeur du dénominateur sous le « 0,06 » : le nombre d'électrons échangés dans la demi-équation.

A l'intérieur du log : une sorte de quotient de valeurs des concentrations des espèces dissoutes (au numérateur : oxydant et ce qui l'accompagne du même côté de la demi-équation ; au dénominateur : réducteur idem). Pour les solvants et les espèces solides non dissoutes (seules dans leur phase) on attribue la valeur 1.

Pour les gaz, on considèrera la pression du gaz en bars

(voir prolongement pendant la séance)

Quelques autres exemples (à la main)

(couples de l'eau, couples du chlore, ...)

### Frontière de potentiel, domaines de stabilité et de prédominance.

Considérons de nouveau notre couple  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$  :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} \right) \quad (2)$$

Si nous disposons d'un milieu dans lequel les deux espèces coexistent à équilibre (c'est à dire que les quantités de matière des deux espèces n'évoluent pas spontanément), nous pouvons considérer que la valeur de E correspond à une valeur trouvée à l'aide de l'expression (2).

Si maintenant nous imposons un potentiel nettement **supérieur** dans le milieu, l'expression (2) doit s'adapter, elle doit donc augmenter. Ce n'est possible que par formation de  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  (pour faire augmenter  $[\text{Cu}^{2+}]$  dans (2)). On se trouve donc dans un domaine où l'oxydant prédomine sur le réducteur.

Inversement, si nous imposons dans le milieu un potentiel électrique inférieur à la valeur du potentiel de Nernst, nous déséquilibrons le système en faveur du réducteur.

D'où la présentation graphique (*à la main*) :  
(frontière / domaine de l'oxydant au-dessus / domaine du réducteur en-dessous)

Rajoutons sur cette représentation graphique la ligne correspondant au couple  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ .

**Nous pouvons maintenant expliquer pourquoi lorsque l'on mélange Zn et  $\text{Cu}^{2+}$  il y a réaction alors que lorsque l'on mélange  $\text{Zn}^{2+}$  et Cu il n'y a pas réaction.**  
**(IMPORTANT, discussion pendant la séance)**

### Diagrammes potentiels-pH

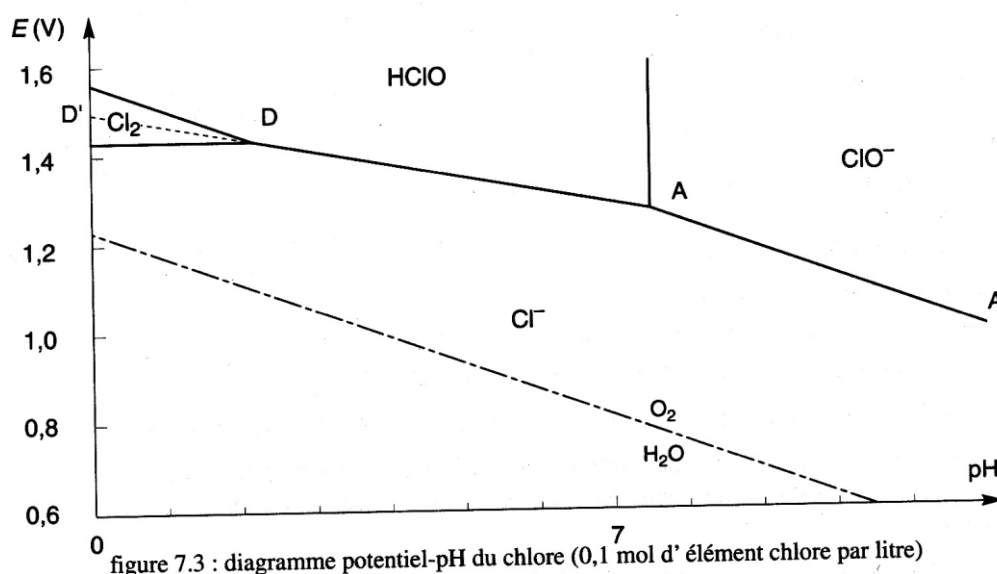
Reprenons d'autres expressions de Nernst et traçons les lignes correspondantes... sur un graphe ordonné (E) / abscisse (pH) !...

**... Parce que nous avons remarqué que certaines expressions de potentiels de Nernst pouvaient être présentées en tant que fonctions affines du pH.**

(En direct pendant la séance)

### Applications

- Stabilité de l'eau ;
- Instabilité de l'eau oxygénée ;
- Dismutation du dichlore ;
- Diagrammes  $E = f(\text{pH})$  complets, utilisations.



### **Retour sur le lien réaction/valeur des potentiels.**

Considérons deux couples : Ox1/Réd1 ( $E_1$ ) et Ox2/Réd2 ( $E_2$ )

Si  $E_1 > E_2$ , nous avons considéré que Ox1 pouvait réagir spontanément avec Réd2, mais que Ox2 ne pourrait pas réagir spontanément avec Réd1.

C'est cohérent dans la mesure où, au-dessus de la valeur de  $E_1$ , c'est le domaine de prédominance de Ox1 et au-dessous de  $E_2$  c'est le domaine de prédominance de Red2 : ces deux espèces ne peuvent pas coexister parce qu'il n'y a pas de valeur unique de potentiel qui permette leur existence en solution aux deux en même temps. Elles vont donc réagir ensemble spontanément pour former deux espèces qui, elles ont des domaines communs (au dessus de  $E_2$  et au dessous de  $E_1$ ) de valeurs de potentiel caractéristiques de leur stabilité et qui peuvent donc coexister dans un milieu donné (caractérisé par une valeur de potentiel donné)