

# Chapitre 16

## Oxydoréduction

### 1 Oxydant et réducteur

#### 1.a Couple oxydant/réducteur

Un couple oxydant/réducteur est un couple de deux espèces d'un même élément chimique.

- L'oxydant doit **capturer** un ou plusieurs électrons pour se transformer en réducteur (réduction);
- Le réducteur doit **céder** un ou plusieurs électrons pour se transformer en oxydant (oxydation);

Par exemple, pour le couple  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$  on a



dans ce cas,  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  est l'oxydant et  $\text{Cu}(\text{s})$  est le réducteur.

Pour le couple  $\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^{-}(\text{aq})$  on a



dans ce cas,  $\text{Br}_2(\text{aq})$  est l'oxydant et  $\text{Br}^{-}(\text{aq})$  est le réducteur.

Les réactions d'oxydo-réduction ne faisant en milieu aqueux, la demi-équation associée au couple peut faire intervenir  $\text{H}^{+}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Par exemple pour le couple  $\text{IO}_3^{-}/\text{I}_2$  on a



Les espèces suivantes sont à connaître :

Nom	Formule	Nature	Couple
thiosulfate	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	réducteur	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
permanganate	$\text{MnO}_4^{-}$	oxydant	$\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}$
hypochlorite	$\text{ClO}^{-}$	oxydant	$\text{ClO}^{-}/\text{Cl}^{-}$
peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2$	oxydant	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

#### 1.b Nombre d'oxydation

Pour caractériser le *degré d'oxydation* d'un élément chimique, on lui associe un **nombre d'oxydation**. Le nombre d'oxydation correspond à la charge que porterait l'élément si les électrons de chaque liaison étaient captés par l'atome le plus électronégatif de la liaison.

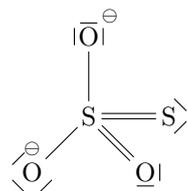
En général, on écrit les nombres d'oxydation en chiffres romains (I, II, III, IV, V, VI, VII).

La somme des nombres d'oxydation des atomes qui forment une molécule ou un ion est égale à la charge totale portée par l'ion (0 pour une molécule non chargée). Par exemple

- Dans  $\text{MnO}_4^{-}$  :  $\text{n.o.}(\text{Mn}) + 4\text{n.o.}(\text{O}) = -1$ ;
- dans  $\text{CO}_2$  :  $\text{n.o.}(\text{C}) + 2\text{n.o.}(\text{O}) = 0$ ;
- dans  $\text{I}_2$  :  $\text{n.o.}(\text{I}) = 0$ .

Très souvent, dans une molécule composée, on aura  $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$  et  $\text{n.o.}(\text{H}) = \text{I}$ . Mais ça n'est pas toujours le cas, par exemple dans  $\text{O}_2$ ,  $\text{n.o.}(\text{O}) = 0$ .

Parfois, différents atomes d'un même élément chimique n'ont pas le même nombre d'oxydation au sein d'une molécule. Par exemple dans l'ion thiosulfate :



l'atome de soufre central à un nombre d'oxydation de +IV alors que l'atome de soufre périphérique a un nombre d'oxydation de 0.

Pour connaître de manière certaine le nombre d'oxydation d'un atome dans une molécule, il faut connaître la structure de la molécule.

La position d'un atome dans la classification périodique permet de connaître ses degrés d'oxydation extrêmes. En effet, un atome ne peut pas perdre plus d'électrons que son nombre d'électrons de valence et ne peut pas capter plus d'électrons que le nombre nécessaire à saturer sa couche de valence.

Par exemple l'atome d'oxygène  ${}_8\text{O}$  a la configuration électronique :



possède 6 électrons de valence, on pourra le trouver avec un nombre d'oxydation compris entre -II (il gagne deux électrons et remplit sa sous-couche  $2p$ ) et +VI (il perd tous ses électrons de valence).

En pratique on rencontre très rarement l'oxygène avec un nombre d'oxydation positif. Pour cela, il faudrait qu'il forme une molécule avec un élément plus électronégatif que lui, ce qui est très rare (c'est le cas seulement dans la molécule de  $\text{OF}_2$ ).

### 1.c Pile

Une **demi-pile** correspond à la mise en contact d'un oxydant avec le réducteur associé, en général l'un des deux est solide et l'autre est en solution aqueuse.

Par exemple, on plonge un morceau de zinc solide dans une solution de sulfate de zinc

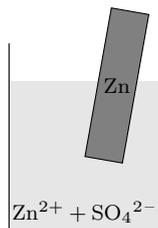


FIGURE 16.1 – Demi-pile du couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$

On forme une **pile** en reliant deux demi-piles par un **pont salin** qui permet la circulation des ions. Le pont salin peut être constitué d'une solution ionique gélifiée.

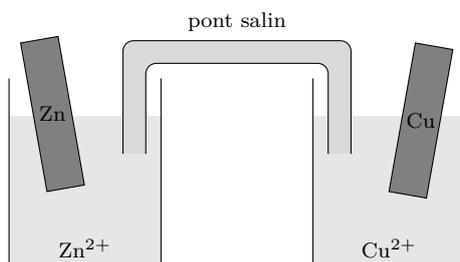


FIGURE 16.2 – Pile des couples  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

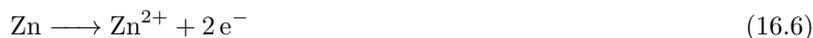
On symbolise cette pile par  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

Lorsqu'on relie les deux électrodes par un voltmètre de grande impédance d'entrée, il indique une tension

$$U = V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}} \approx 1,1 \text{ V} \quad (16.5)$$

Cette tension s'appelle **tension à vide** (ou **force électromotrice**, fem) de la pile. Dans ce cas,  $V_{\text{Cu}} > V_{\text{Zn}}$ , Cu est l'électrode positive (cathode) et Zn est l'électrode négative (anode)

Les atomes de zinc fournissent des électrons au circuit extérieur, donc il se produit une oxydation



L'électrode de cuivre capte des électrons, il s'y produit donc une réduction :



Le bilan global de la réaction qui se produit au sein de la pile est :



## 1.d Potentiel d'électrode

Une pile ne permet de définir qu'une différence de potentiel entre deux couples. Pour fixer l'origine des potentiels, on utilise l'électrode standard à hydrogène (ESH)

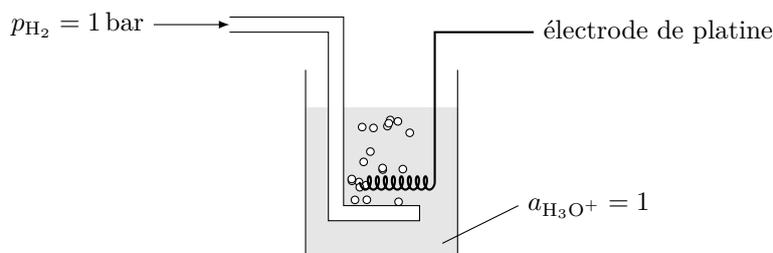
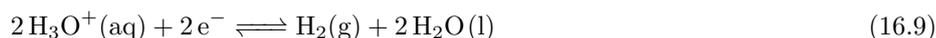


FIGURE 16.3 – Électrode standard à hydrogène

La demi-équation de cette demi-pile est



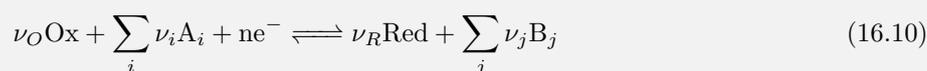
Et par convention son potentiel est pris égal à 0 V. Le **potentiel standard**  $E_{\text{Ox/Red}}^\circ$  d'un couple oxydant/réducteur est déterminé en réalisant une pile comportant une ESH et une électrode associant les deux espèces du couple avec toutes les activités égales à 1.

## 1.e Formule de Nernst

La formule de Nernst donne le potentiel  $E_{\text{Ox/Red}}$  d'un couple Ox/Red en fonction de de son potentiel standard  $E_{\text{Ox/Red}}^\circ$  et des caractéristiques physiques des espèces de la demi-équation associée au couple.

### Formule de Nernst

Le potentiel du couple de demi-équation



est donné par

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{O}}} \prod_i a_{\text{A}_i}^{\nu_i}}{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{R}}} \prod_j a_{\text{B}_j}^{\nu_j}} \right) \quad (16.11)$$

avec

- $\mathcal{F} = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$  la constante de Faraday ;
- $R$  la constante des gaz parfaits.

On notera que lorsque  $T = 25^\circ\text{C}$  on a  $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(x) \approx 0,06 \log(x)$ , donc à cette température, on pourra utiliser l'expression suivante de la formule de Nernst :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{O}}} \prod_i a_{\text{A}_i}^{\nu_i}}{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{R}}} \prod_j a_{\text{B}_j}^{\nu_j}} \right) \quad (16.12)$$

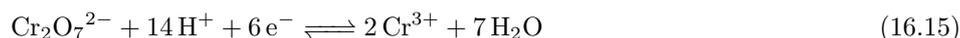
Par exemple, pour le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  de demi-équation



on a

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ} \right) \quad (16.14)$$

Et pour le couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  de demi-équation



on a

$$E = E^\circ + \frac{RT}{6\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[\text{H}^+]^{14}[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{c^{\circ 13}[\text{Cr}^{3+}]^2} \right) \quad (16.16)$$

## 1.f Diagramme de prédominance

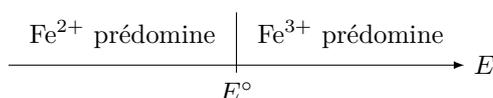
Considérons le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , de demi-équation  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ , le potentiel d'une solution contenant des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et des ions  $\text{Fe}^{2+}$  à 25 °C est donné par

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,06 \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \quad (16.17)$$

Dans ces conditions :

- Si  $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$  alors  $E > E^\circ$  et  $\text{Fe}^{3+}$  est prédominant en solution ;
- Si  $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}]$  alors  $E < E^\circ$  et  $\text{Fe}^{2+}$  est prédominant en solution ;

On peut dresser le diagramme de prédominance :

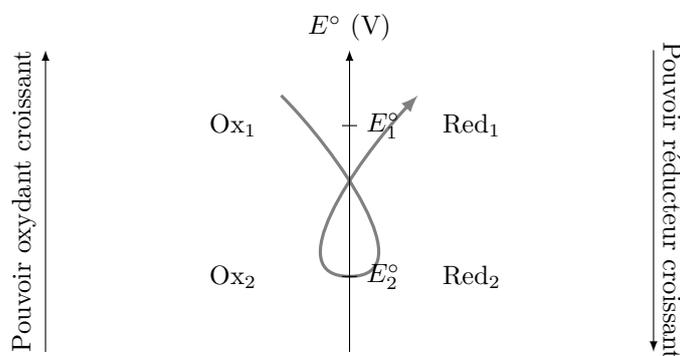


## 2 Réaction d'oxydo-réduction

### 2.a Prévision qualitative

Le potentiel d'une solution a une valeur bien définie. Si on met en solution deux espèces dont les domaines de prédominance ne se superposent pas, il n'existe pas de potentiel qui permette que ces deux espèces restent prédominantes, elles vont réagir entre elles.

Lorsque l'on met deux couples oxydant/réducteur en solution, on peut prévoir qualitativement le sens dans lequel va se produire la réaction par la *règle du gamma* :

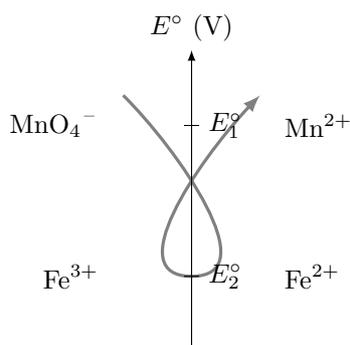


La réaction a lieu entre l'oxydant le plus fort ( $\text{Ox}_1$ ) et le réducteur le plus fort ( $\text{Red}_2$ ).

Par exemple, pour les couples

- $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ,  $E_1^\circ = 1,51 \text{ V}$ , demi-équation :  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$ , demi-équation :  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

On a

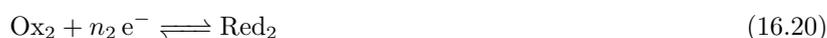


et il se produit la réaction

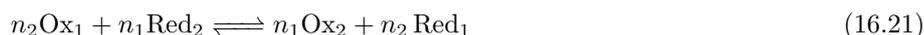


## 2.b Constante d'équilibre

Considérons deux couples de demi-équations



La réaction entre  $\text{Ox}_1$  et  $\text{Red}_2$  a pour équation



Et sa constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{a(\text{Ox}_2)^{n_1} a(\text{Red}_1)^{n_2}}{a(\text{Ox}_1)^{n_2} a(\text{Red}_2)^{n_1}} \quad (16.22)$$

Comme les deux couples partagent la même solution, leurs potentiels doivent être égaux à l'équilibre et la formule de Nernst donne

$$E_1^\circ + \frac{RT}{n_1\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a(\text{Ox}_1)}{a(\text{Red}_1)} \right) = E_2^\circ + \frac{RT}{n_2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a(\text{Ox}_2)}{a(\text{Red}_2)} \right) \quad (16.23)$$

ce qui donne

$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{RT}{n_1 n_2 \mathcal{F}} \ln(K) \quad (16.24)$$

et donc finalement

$$K = \exp \left( \frac{n\mathcal{F}}{RT} (E_1^\circ - E_2^\circ) \right) \quad (16.25)$$

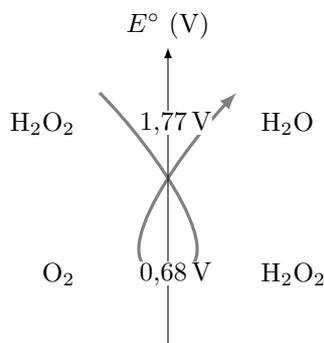
avec  $n = n_1 n_2$ .

À 25 °C, cette relation peut s'écrire :

$$K = 10^{\frac{n}{0.06} (E_1^\circ - E_2^\circ)} \quad (16.26)$$

## 2.c Dismutation et médiamutation

Il peut arriver qu'une même espèce chimique intervienne dans plusieurs couples. Dans ce cas il peut se produire une **dismutation**. Par exemple le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) intervient dans les couples suivants :

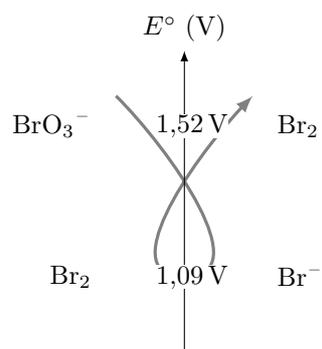


Le bilan de cette réaction est



On remarque qu'on part d'une espèce chimique dans laquelle l'oxygène a un nombre d'oxydation de  $-I$  et on obtient deux espèces chimiques, l'une avec un nombre d'oxydation plus grand et l'autre avec un nombre d'oxydation plus faible.

On peut également voir une **médiamutation** au cours de laquelle deux espèces chimiques réagissent pour en donner une seule de nombre d'oxydation intermédiaire. Par exemple



dont l'équation bilan est :

