

# Oxydants et réducteurs

2 juin 2021

Document en construction.

## Préambule

Cette leçon peut se placer au niveau de terminale STL, spécialité SPCL.

Concepts à aborder : nombre d'oxydation, écriture d'une équation rédox, couples rédox, potentiel standard d'un couple, calcul d'une constante d'équilibre à partir des potentiels standard. Leçon à étoffer donc.

Les réactions d'oxydo-réduction sont une classe de réaction très importante en chimie : elles apparaissent couramment dans la vie quotidienne (rouille du fer, respiration, génération d'électricité). Il est donc nécessaire de les étudier en raison du grand nombre d'applications qui en découlent.

## 1 Définitions et rappels

**Oxydant, réducteur.** Un *oxydant* est une espèce chimique susceptible de *capter des électrons*. Un *réducteur* est une espèce chimique susceptible de *fournir des électrons*.

**Demi-équation rédox.** On peut modéliser cette transformation au moyen d'une *demi-équation rédox*. Après captation des électrons, un oxydant se transforme en le réducteur de son couple rédox, et réciproquement pour le réducteur après avoir cédé des électrons. Ceci permet de définir les couples rédox :  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ...

**Equilibrage des équations rédox.** Comment connaître le nombre d'électrons qu'un oxydant est susceptible de capter ou qu'un réducteur est susceptible de donner ? On utilise pour cela les *nombres d'oxydation* : un nombre qui caractérise l'état d'oxydation d'un élément chimique, c'est-à-dire son excès ou son défaut électronique par rapport à son état atomique.

Corps simple neutre ( $O_2, Cu, S_8...$ ) : nombre d'oxydation = 0

Ion simple : égal à la charge. Par exemple,  $Fe^{2+}, Cl^-...$

Corps composé : Pour un corps composé ionique, les nombres d'oxydation des ions sont égaux à leurs charges (ex  $NaCl$  : +I pour  $Na^+$  et -I pour  $Cl^-$ )

Pour un corps composé moléculaire, on va répartir les électrons de chaque liaison covalente à l'un ou l'autre des atomes suivant l'électronégativité des éléments. Ex.  $H_2O$  : -II pour O et +I pour les H.  $MnO_4^-$  : on considère que les O sont à -II ; la charge totale de l'ion doit être -I, dont le manganèse est à +VII.

Lors d'une réaction d'oxydoréduction, le nombre d'oxydation de l'oxydant va baisser, et celui du réducteur va augmenter. Ceci permet de définir des couples rédox (convention de notation Ox/Red). Un couple rédox est caractérisé par une demi-équation. Ecriture d'une demi-équation à partir des nombres d'oxydation, équilibrage : faire avec  $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ , construction progressive (nb d'ox, ajout d'électrons, ajout de  $H^+$ , ajout de  $H_2O$ ).

On peut combiner les demi-équations afin de former l'équation-bilan modélisant la transformation ayant lieu lorsqu'un oxydant et un réducteur sont mis en contact : pour cela on multiplie les équations afin d'égaliser le nombre d'électrons échangés, puis on les assemble. On peut faire avec  $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$  ; et  $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ .

## 2 La loi de Nernst et les potentiels standard

Un couple rédox en solution est caractérisé par un certain *potentiel rédox*, qui va nous permettre de déterminer quelles réactions peuvent se produire en solution. Il s'agit du potentiel que prendrait une électrode plongée dans la solution, mesuré par rapport à une électrode de référence (souvent l'ESH, mais elle n'est pas réalisable en pratique ; penser à l'électrode normale à hydrogène ou calomel saturée) Par convention, on fixe le couple  $H^+ / H_2$  à 0V et on déduit tous les autres potentiels avec ça.

Relation de Nernst simplifiée du potentiel pour un couple rédox en solution :

Pour une demi-équation du type  $\alpha Ox + ne^- = \beta Red$  :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{[Ox]^\alpha}{[Red]^\beta} \right)$$

On distinguera le potentiel standard du couple, potentiel mesuré dans des conditions précises (conditions standard : p=1bar et T fixée) par rapport à une électrode de référence (électrode standard à hydrogène).

Les potentiels des espèces en solution permettent de créer une échelle permettant, de manière similaire à ce qu'on voit pour les acides et les bases, de prédire les réactions spontanées.

Echelle des potentiels : la réaction est spontanée entre un oxydant de haut potentiel et un réducteur de faible potentiel. Les réactions prépondérantes se font en solution entre les oxydants les plus forts et les réducteurs les plus forts (comme pour les acides et les bases : oxydant fort / réducteur faible, oxydant faible / réducteur fort...)

Calcul d'une constante d'équilibre à partir des potentiels standard : les potentiels des couples sont identiques à l'équivalence. Voir au moment de la pile Daniell.

### 3 Application : titrage rédox

Titration de l'acide ascorbique, contenu dans un comprimé de vitamine C, ou dans du jus de citron. On écrira l'équation support du titrage à partir des demi-équations rédox. Ce titrage se fait par méthode indirecte, en utilisant de l'iode : expliquer le principe. Saut de potentiel à l'équivalence. Réaction totale.

### 4 Application en électrochimie

Voyons comment les réactions d'oxydo-réduction permettent de générer de l'électricité.

Couples en présence :  $Cu^{2+}/Cu$  ;  $Zn^{2+}/Zn$  ; on combine les réactions d'oxydo-réduction. C'est le dispositif présenté au bureau : la pile Daniell. Elle est constituée de deux demi-piles, reliées par un pont salin. Les électrons

vont aller de l'anode de Zinc vers la cathode de Cuivre. Mesurer la tension aux bornes de la pile, pour déterminer cathode et anode (pour un générateur d'électricité : cathode (réduction) a lieu à l'électrode de fort potentiel).

Préciser le sens de déplacement des électrons dans le circuit (de l'électrode de zinc, oxydée ( $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$ ), et des ions dans le pont salin (nitrate de potassium : les ions nitrate vont du côté du zinc (compensent l'apparition des cations zinc) et les ions potassium du côté du cuivre (compensent la consommation des cations cuivre)).

Calcul de la constante d'équilibre : à la fin de la réaction les potentiels sont égaux. Potentiel standard de  $Cu^{2+}/Cu = 0,34$  et potentiel standard de  $Zn^{2+}/Zn = -0,76$ . On a  $E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[Cu^{2+}] = E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[Zn^{2+}]$  et on fait apparaître K :  $0 = E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[Zn^{2+}] - E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ - \frac{0,06}{2} \log[Cu^{2+}] = E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ - E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ + \frac{0,06}{2} \log K$

$$\Leftrightarrow K = 10^{(0,34+0,76) \times \frac{2}{0,06}} \approx 10^{37}$$

La constante d'équilibre de la réaction est très élevée : on va la considérer comme totale ( $10^{37}$ )

Déterminer la quantité d'électricité disponible dans une pile à partir des quantités initiales. Mesurer la force électromotrice de la pile : comparer avec les valeurs des potentiels standard. Présenter un tableau d'avancement.

	$Cu^{2+} + Zn(s) = Cu(s) + Zn^{2+}$			
$t_0$	$C_1V_1$	m/M	m/M	$C_2V_2$
$t_{inf}$	$C_1V_1 - \xi_m$	m/M - $\xi_m$	m/M + $\xi_m$	$C_2V_2 + \xi_m$

Calcul du réactif limitant, calcul de la quantité d'électricité :

$Q = 2\xi_m F$  avec  $F = 96500$  C/mol ; calculer la durée de vie avec le courant mesuré,  $\Delta t = Q/I$ .

## 5 Conclusion

On a pu introduire une nouvelle classe de réactions chimiques reposant sur les échanges d'électrons entre espèces, définir les couples rédox, et donner quelques applications utiles des réactions d'oxydoréduction (analyse, et production d'électricité).

Les réactions d'oxydoréduction forment une classe très riche de réactions que l'on peut étudier sous un aspect thermodynamique (comme ici) mais aussi cinétique.

On peut utiliser la connaissance des réactions d'oxydo-réduction pour protéger des métaux de la corrosion par exemple.

## **Bibliographie et liens utiles**

[http://www.etienne-thibierge.fr/tp\\_2018/tp\\_tc4\\_vitamine-c.pdf](http://www.etienne-thibierge.fr/tp_2018/tp_tc4_vitamine-c.pdf)  
[https://cache.media.education.gouv.fr/file/SPE8\\_MENJ\\_25\\_7\\_2019/16/3/spe260\\_annexe1\\_1159163.pdf](https://cache.media.education.gouv.fr/file/SPE8_MENJ_25_7_2019/16/3/spe260_annexe1_1159163.pdf)  
[https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/pluginfile.php/11555/mod\\_label/intro/PCMterm\\_FS03c\\_ReactionsRedox.pdf](https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/pluginfile.php/11555/mod_label/intro/PCMterm_FS03c_ReactionsRedox.pdf)  
[http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/06/deug/CHIM105B/pdf/sem2redox\\_6.pdf](http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/06/deug/CHIM105B/pdf/sem2redox_6.pdf)