ANNEXE POTENTIEL ET POUVOIR OXYDANT

ECHELLE DE POUVOIR OXYDANT

Il est envisageable de construire une échelle de force oxydante (ou, dans l'autre sens, de force réductrice) : c'est le **potentiel d'oxydo-réduction (E°),** qui se mesure en volt. En outre, ce potentiel peut dépendre du contexte chimique et surtout du pH, et même du contexte physique : les effets de la lumière sont mis à profit autant par la nature dans la photosynthèse, que par l'homme dans la photographie.

Tous les couples d'oxydant-réducteur s'écrivent sous la forme Ox/Red. Ils sont classés de l'oxydant le plus fort au plus faible, ou du réducteur le plus faible au plus fort, et on indique la valeur de leur potentiel en volt (à 25 °C ainsi qu'à 101, 3 kPa).

Exemples couples d'oxydant-réducteur	
Oxydant/Réducteur	**E^0 (V)**
F_2 / F^-	+2, 87
$S_2O_8^{2-}$ / SO_4^{2-}	+2, 01
H_2O_2 / H_2O	+1, 77
MnO_4^- / MnO_2	+1, 69
MnO_4^- / Mn^{2+}	+1, 51
Au^{3+} / Au	+1, 50
PbO_2 / Pb^{2+}	+1, 45
Cl_2 / Cl^-	+1, 36
$Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+}	+1, 33
MnO_2 / Mn^{2+}	+1, 23
O_2 / H_2O	+1, 23
Br_2 / Br^-	+1, 08
NO_3^- / NO	+0, 96

Tableau 1. Exemples de couples oxydant-réducteur

La réaction entre deux couples redox constitue une pile à laquelle est associée une force électromotrice

FORCE ELECTROMOTRICE D'UN COUPLE REDOX

Cet exemple est le plus couramment utilisé pour enseigner les réactions d'oxydoréduction. Facile à mettre en œuvre et visuelle, la pile Daniell illustre clairement les réactions mises en jeu.

La pile est formée par les couples Cu/Cu^{2+} et Zn/Zn^{2+}. (L'électrode du métal plonge dans une solution d'un de ses sels). On mesure une force électromotrice (Fem) de 1,1 volt dans les conditions standards (25°C) si les concentrations en Cu^{2+} et Zn^{2+} sont égales (mélange équimoléculaire). On constate que l'électrode de zinc est attaquée (dissolution) et que du cuivre se dépose sur l'électrode de cuivre (augmentation de sa masse), ce qui correspond aux demi- réactions et au bilan réactionnel suivant :

$$\text{Pole } + \quad : \quad Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$$

$$\text{Pole } - \quad : \quad Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

$$\text{Bilan} \quad : \quad Cu^{2+} + Zn \leftrightarrow Cu + Zn^{2+}$$

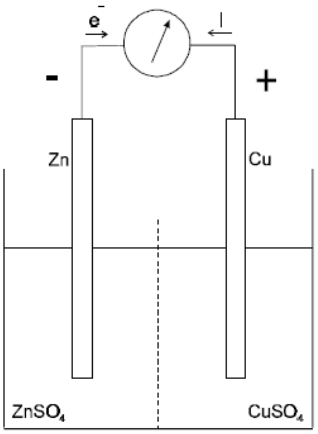


Schéma de la pile Daniell

La pile débite jusqu'à disparition de l'électrode de zinc mais son potentiel varie car la concentration des ions évolue.

CONSTANTE D'EQUILIBRE K

La Fem peut également être calculée à partir de la loi de Nernst. Cette équation permet ainsi d'obtenir la valeur de la constante d'équilibre du système K.

La constante d'équilibre :

Si $E_2 > E_1$ $\quad K = \dfrac{a_{Red2}^{n1} \times a_{Ox1}^{n2}}{a_{Red1}^{n2} \times a_{Ox2}^{n1}}$

A l'équilibre, $E_1 = E_2$ donc

$$E°_1 + \frac{0,06}{n1} Log \frac{(a_{Ox1})}{(a_{Red1})} = E°_2 + \frac{0,06}{n2} Log \frac{(a_{Ox2})}{(a_{Red2})}$$ (on multiplie ensuite par $n_1 n_2$)

$$n_1 n_2 E°_1 + 0,06 Log \frac{(a_{Ox1})^{n2}}{(a_{Red1})^{n2}} = n_1 n_2 E°_2 + 0,06 Log \frac{(a_{Ox2})^{n1}}{(a_{Red2})^{n1}}$$

$$n_1 n_2 (E°_2 - E°_1) = 0,06 (Log \frac{(a_{Ox1})^{n2}}{(a_{Red1})^{n2}} - Log \frac{(a_{Ox2})^{n1}}{(a_{Red2})^{n1}}) = 0,06 \text{ Log K}$$

d'où $\quad$ **$\text{Log K} = n_1 n_2 (E°_2 - E°_1) / 0.06$**

Plus K est grand, plus la réaction est quantitative.

$\Delta G°$ (Enthalpie Libre) = -R.T.lnK

si $\Delta G° < 0$: Réaction spontanée

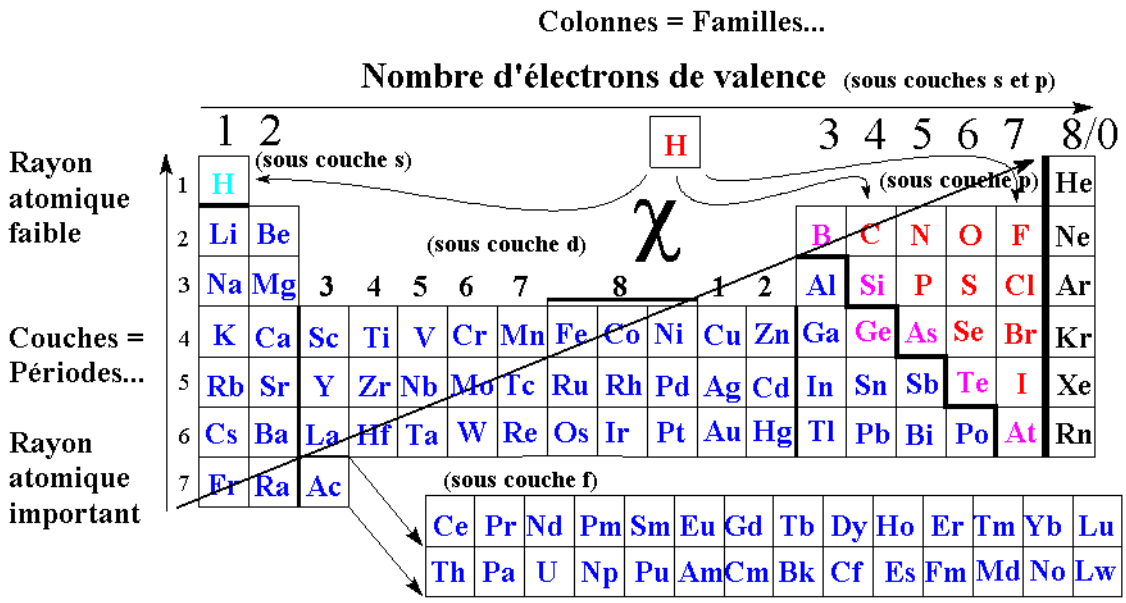
si $\Delta G° > 0$: Réaction inverse

Source : Cours UVED Oxydo réduction du Dr. Collet

L'ELECTRONEGATIVITE

Les propriétés oxydantes et réductrices sont en lien avec l'électronégativité : affinité électronique pour les oxydants, potentiel d'ionisation pour les réducteurs. Les atomes qui sont fortement électronégatifs sont de bons oxydants (fluor, oxygène …). Les atomes métalliques plus particulièrement les alcalins, quant à eux, sont des réducteurs efficaces par leur potentiel d'ionisation faible (sodium, césium…).

Rien qu'en observant attentivement la classification périodique on peut tirer des conclusions sur la réactivité des différentes familles d'élément :



Evolution de l'électronégativité dans le tableau périodique des éléments.

➤ La colonne située la plus à droite, **colonne 8,** qui concerne l'hélium, le néon, l'argon, etc..., comprend des éléments caractérisés par une saturation (remplissage achevé) de la couche de valence. Ces éléments stables n'ont aucune tendance à réagir puisqu'ils possèdent déjà le nombre idéal d'électrons sur toutes leurs couches. Ils seront donc inertes chimiquement. On les appelle gaz rares ou gaz nobles ou plus simplement gaz inertes. De cette caractéristique d'inertie chimique, on peut déduire immédiatement que ces éléments ne réagiront ni avec eux même ni avec d'autres éléments pour donner des liaisons et ainsi former des molécules poly atomiques. Ces éléments sont les seuls à exister à l'état libre, naturel, sous forme de molécules monoatomiques.

➤ La colonne située immédiatement à gauche de celle des gaz rares, **la colonne 7,** comprend les éléments, fluor, chlore, brome, iode, etc..., caractérisés par une couche externe presque saturée : il ne manque qu'un seul électron pour la satisfaire. On peut donc imaginer, que par ce fait même, cette famille d'éléments se montrera particulièrement réactive, dans sa quête de cet électron manquant.

➤ Pour **la colonne 6,** les conclusions seraient du même ordre avec une famille à peine un peu moins réactive sans doute.

➤ A l'opposé, la première colonne à gauche de la classification, **la colonne 1**, est constituée d'éléments, lithium, sodium, potassium, etc..., caractérisés par une couche externe ne comportant qu'un seul et unique électron. On a là une famille "résignée" : à quoi bon tenter de capturer les n-1 électrons manquants, quelle énorme dépense d'énergie en perspective. La solution, c'est de "donner" cette unique électron à un élément "accepteur" d'électron, tels que ceux de la 7ème colonne citée précédemment. En effet si on vide entièrement une couche électronique, elle disparaît (une couche électronique n'existe que par les électrons qui la constituent) et c'est la couche interne immédiatement précédente qui devient la nouvelle couche externe et celle-ci était naturellement et évidemment déjà saturée.

➤ Pour **la colonne 2**, la réactivité doit être, en un peu moins intense, du même ordre que pour la colonne 1.

➤ Si on considère les éléments de la partie centrale du tableau, ceux appartenant aux **colonnes 3, 4 et 5**, on peut penser que possédant une couche externe à la fois à moitié vide et à moitié pleine (ou presque), ils seront des éléments plutôt "tièdes", de réactivité moyenne et presque aussi enclins à céder qu'à capter des électrons.

Il en découle les principales règles de la réactivité chimique : **l'échange ou la mise en commun d'électrons crée les liaisons**. C'est un phénomène dont la finalité est d'amener les atomes à **l'état le plus stable possible** par la satisfaction de leurs besoins électroniques.

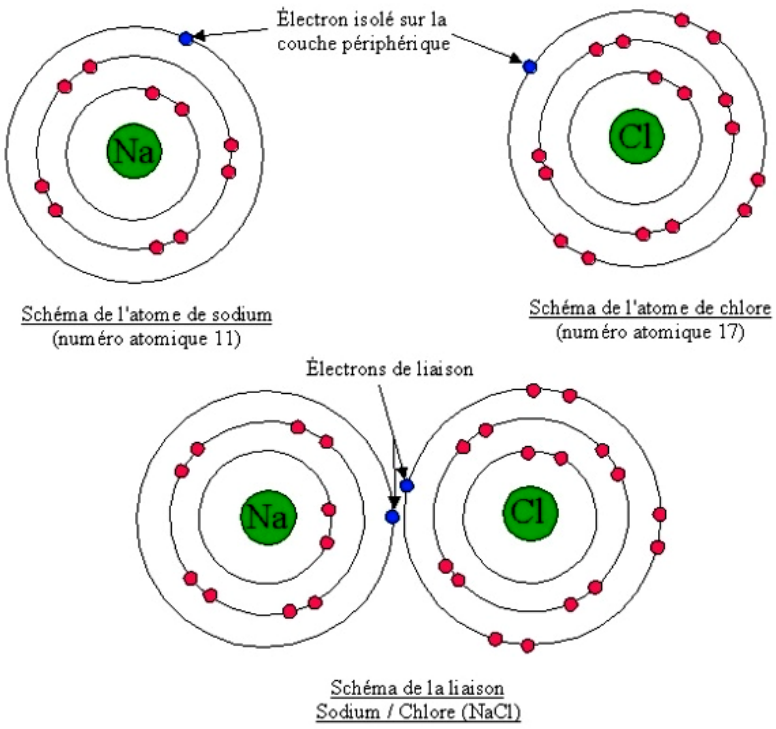


Figure 1. Configuration électronique des atomes Na et Cl

Une liaison, quel qu'en soit le type, entre deux atomes est toujours formée par deux électrons appariés, un doublet électronique liant. Par exemple, dans le cas d'une liaison covalente, l'un des électrons provient du premier atome et l'autre du second. Il y a en effet une règle de stabilité qui s'ajoute à celle des couches saturées, c'est celle que les électrons doivent être appariés. Un électron célibataire est un facteur d'instabilité et donc de très grande réactivité, c'est le cas des radicaux libres, dont la toxicité provient justement de ce phénomène.

De la simple observation de l'emplacement d'un élément dans la classification, on peut déduire si l'élément sera plutôt donneur ou plutôt accepteur d'électrons (plutôt oxydant que réducteur) et quelle sera l'intensité de sa réactivité.

L'avidité plus ou moins importante d'un élément vis à vis des électrons, cette aptitude à attirer les électrons, s'appelle l'électronégativité qu'on symbolise par le caractère χ : les éléments les plus fortement attracteurs et accepteurs d'électrons sont les plus électronégatifs, les éléments les plus fortement donneurs d'électrons sont donc les moins électronégatifs.

On vient de voir comment la réactivité évoluait progressivement du caractère donneur d'électrons vers le caractère accepteur le long d'une période ou ligne de la classification, il reste maintenant à voir comment évolue ce caractère à l'intérieur d'une même famille, c'est à dire à l'intérieur d'une même colonne de la classification.

Pour cela, il suffit de considérer que quand on descend dans une colonne, le nombre total d'électrons, le numéro atomique, augmente, alors que le nombre d'électrons de la couche de valence reste constant. Ce qui signifie que le nombre d'électrons des couches internes augmente, et entraîne donc une augmentation de la distance entre les électrons de la couche externe et le noyau. Pour cette raison la force d'attraction entre le noyau et les électrons de la couche externe diminue quand on descend dans une colonne de la classification. Dans une même famille, quand le numéro atomique Z augmente, le caractère donneur croît tandis que le caractère attracteur décroît.

On voit donc que le pouvoir attracteur sur les électrons, **l'électronégativité,** augmente régulièrement le long de la 1ère diagonale (du bas à gauche, vers le haut à droite du tableau périodique des éléments. (Les éléments de la colonne 8 sont éliminés d'office de ce classement du fait de leur absence de réactivité chimique.)

Le chimiste américain Linus Pauling (1901-1994) a eu l'idée de **quantifier cette électronégativité** par des valeurs numériques sur une **échelle** s'étendant arbitrairement de **0 à 4.**

Electronégativités selon Pauling :

	1	2	3'	4'	5'	6'	7'	/	8'	\	1'	2'	3	4	5	6	7	8/0
1														**2,1**				X
2	1,0	1,5											2,0	2,5	3,0	3,5	**4,0**	X
3	0,9	1,2											1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	X
4	0,8	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8	1,8	1,9	1,6	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8	X
5	0,8	1,0	1,3	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5	X
6	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2	X
7	**0,7**	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7												

Symboles des éléments :

	1	2	3'	4'	5'	6'	7'	/	8'	\	1'	2'	3	4	5	6	7	8/0
1														**H**				He
2	Li	Be											B	C	N	O	**F**	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	**Fr**	Ra	Ac	Th	Pa	U												

Gradient de χ :

- 0-1
- 1-2
- 2-3
- 3-4
- 4

EXEMPLES D'OXYDANTS ET DE REDUCTEURS

LES OXYDANTS

Dans la majorité des réactions chimiques responsables d'accidents, interviennent des phénomènes d'oxydo-réduction, mettant en jeu des oxydants puissants. Les oxydants ne renferment pas obligatoirement de l'oxygène et leur pouvoir oxydant dépend de la structure, des conditions réactionnelles …

Exemples d'oxydants	
F_2 - Difluor *(le plus puissant)*	**Cl_2** - Dichlore
O_3 - Ozone	**$Cr_2O_7^{2-}$** - Dichromates
H_2O_2 - Eau oxygénée	**H_2SO_4** - Acide sulfurique
ClO_3^- - Chlorates	**O_2** - Dioxygène
MnO^-_4 - Permanganates	**IO_3^-** - Iodates
HNO_3 - Acide nitrique	**Br_2** - Dibrome
Sels de fer III	**I_2** - Diiode
S - Soufre	Sels d'étain IV *(le moins puissant)*

Tableau 2. Exemples d'oxydant

Remarques :

F_2 réagit avec : H_2O, $CHCl_3$, CCl_4, hexane

$KMnO_4$ cristallisé peut enflammer : éthylèneglycol, glycérol, acide acétique …

LES RÉDUCTEURS

Les produits fortement réducteurs peuvent exploser et s'enflammer surtout en présence d'impuretés : H_2, métaux alcalins, métaux divisés (Al, Mg …), Phosphore, Soufre,

Hydrazines : NH_2-NH_2, CH_3-NH-NH-CH_3, $(CH_3)_2N$-NH_2 …

Hydrures mixtes ($LiAlH_4$ …)

Cas particulier de $LiAlH_4$:

La réduction de certains produits par $LiAlH_4$ comme le peroxyde de benzoyle ou le benzaldéhyde,

peut conduire à des réactions explosives.

Sécurité : Destruction contrôlée de l'excès de $LiAlH_4$:

- 1er procédé : addition progressive de $CH_3CO_2C_2H_5$ (à 0°C sous N_2).

- 2ème procédé : pour n g de $LiAlH_4$ à détruire : n ml H_2O, puis n ml NaOH 15%, puis 3n ml H_2O

Stockage : petites quantités dans un endroit sec (dessiccateur)

Conseil : Acheter les « pellets » (cylindres) plutôt que la poudre.