

LC 22 : Réactions d'oxydoréduction

22 octobre 2013

"It can scarcely be denied that the fundamental phenomena which first led mankind into chemical inquiries are those of combustion." WILLIAM CROOKES

Table des matières

1 Introduction	1
2 Les métaux en chimie organique : oxydation des alcools	1
2.1 Groupements alcool et carbonyle	1
2.2 L'ions ferrate FeO_4^{2-} : un oxydant "vert"	1
3 Rôle énergétique : les piles et accumulateurs	3
3.1 Retour sur la loi de Nernst	3
3.2 La pile Daniell	3
4 Recyclage des métaux	5
4.1 Cémentation	5
4.2 Accès à une grandeur thermochimique, titrage redox	5
5 Conclusion	7

Pré-requis

- Carbonyles
- Thermochimie, calorimètre
- Équilibres redox
- Électrodes, piles
- Titrages

Références

- [1] A. FOUGEROUSSE, *BUP 817*
- [2] J.-L. VIGNES, *BUP 790*
- [3] D. CACHAU-HERRELLAT, *Des expériences de la famille Réd-Ox*, de boeck, 2006
- [4] J. SARRAZIN, M. VERDAGUER, *L'oxydoréduction, concepts et expériences*, Ellipses, 1991
- [5] P. GRÉCIAS, *Chimie PC/PC**, TEC & DOC, 2009

Par rapport aux années précédentes, on peut considérer que ce sujet de leçon englobe :

- LC 12, Piles : mise en jeu de transformations chimiques spontanées.
- LC 13, Électrolyses et accumulateurs : mise en jeu de transformations chimiques forcées.
- LC 31, Lecture et utilisation des diagrammes d'Ellingham ; application à la pyrométallurgie.
- LC 34, Applications des courbes intensité-potentiel.

1 Introduction

L'oxydoréduction remonte à l'Antiquité[3], avec la réduction de certains oxydes métalliques ; cependant, elle a été peu à peu formalisée par Lavoisier avec la théorie du transfert d'oxygène, puis d'hydrogène, jusqu'à l'apparition du modèle électronique. C'est un domaine extrêmement vaste ; elle est utilisée presque partout depuis la chimie organique jusqu'à la pyrométallurgie. Durant cette leçon, nous allons donc nous restreindre aux applications de l'oxydoréduction dans les domaines de la chimie verte et plus généralement du développement durable.

Afin de bien mettre en évidence la diversité des réactions redox, il nous a semblé important de traiter à la fois de la chimie organique et inorganique. Et nous illustrerons la leçon par des expériences mettant en jeu des métaux car ceux-ci jouent souvent un rôle critique dans les problèmes environnementaux et dans l'industrie en général.

2 Les métaux en chimie organique : oxydation des alcools

L'un des grands principes de la chimie verte¹ est que "les produits chimiques doivent être conçus de manière à remplir leur fonction primaire tout en minimisant leur toxicité."

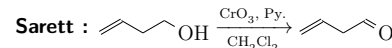
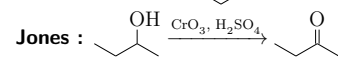
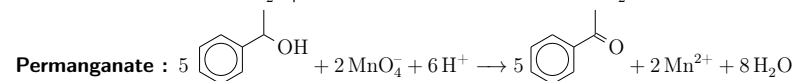
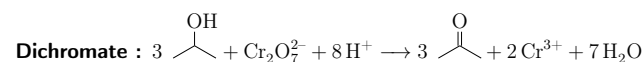
Malheureusement, lorsque de nouvelles réactions sont découvertes, les réactifs mis en jeu ne sont pas forcément sans danger ; c'est le plus souvent leur grande réactivité (qui va parfois de paire avec toxicité) qui permet ces découvertes.

Un exemple frappant est celui des oxydants utilisés en chimie organique.

2.1 Groupements alcool et carbonyle

Lors du cours précédent, nous avons étudié la réactivité du groupement carbonyle. Nous avons ainsi pu voir que le large panel de réactions qu'elle permet (additions nucléophiles, Wittig...) [5] en fait un groupement de choix en chimie organique, notamment pour la formation de squelettes carbonés plus conséquents.

En ce qui concerne l'obtention de ces composés, nous avons constaté qu'ils étaient souvent obtenus par oxydation de fonctions alcools. Les réactions classiques pour obtenir les différents composés sont les suivantes :



NB : le dichromate (et probablement le permanganate) oxyde les alcools primaires jusqu'à l'acide carboxylique (RCOOH)

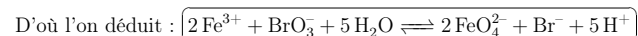
Si l'on s'intéresse aux réactifs mis en jeu, il s'avère que ceux-ci sont tous nocifs vis-à-vis de l'environnement (et en particulier pour les espèces aquatiques dont ils traversent les membranes). De plus, le chrome VI est particulièrement toxique puisqu'il endommage l'ADN, le foie et les reins et la pyridine est également nuisible en cas d'inhalation (et une rumeur assez répandue dit qu'elle aurait tendance à rendre les hommes stériles...).

On comprend donc aisément la nécessité de trouver des oxydants plus respectueux de l'environnement et moins dangereux pour la santé.

2.2 L'ions ferrate FeO_4^{2-} : un oxydant "vert"

C'est ici qu'entrent en jeu les ions ferrates. On les forme en utilisant le protocole décrit dans [1], via les couples :

- $\text{FeO}_4^{2-} + 8 \text{ H}^+ + 3 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 2.2 \text{ V}$)
- $2 \text{ BrO}_3^- + 12 \text{ H}^+ + 5 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 1.5 \text{ V}$)
- $\text{Br}_2 + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons 2 \text{ Br}^-$ ($E^\circ = 1.08 \text{ V}$)



1. On pourra tout simplement lire l'article de Wikipédia : http://fr.wikipedia.org/wiki/Chimie_verte ou regarder dans le Hachette TS p. 438

En préparation, on verse 15 mL d'eau dans un erlen de 50 mL, on ajoute 6 g de KOH que l'on dissout sous agitation, puis 1 mL de dibrome (en pratique on peut utiliser directement 15 mL d'eau de brome ou d'eau de Javel, auquel cas on formera ClO^-). La solution devient jaune pèle. On ajoute ensuite 10 g de KOH supplémentaires, puis 1 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et la solution devient trouble et prend une couleur entre marron et violet.

NB : le potentiel standard de FeO_4^{2-} étant très haut en milieu acide, il se décompose rapidement en Fe^{3+} , ce qui contribue à son caractère "respectueux de l'environnement".

On peut ensuite vérifier que la solution formée va oxyder sélectivement les alcools primaires et secondaires, respectivement en aldéhydes et cétones, via un test à la DNPH².

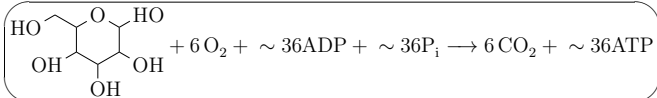
Manipulations en tubes à essai :

on place 2-3 mL de la solution ferrate dans 3 tubes à essais dans lesquels on ajoute :

- 1 mL d'éthanol (I) pour le premier
- 1 mL de butan-2-ol (II) pour le second
- 1 mL de tertbutanol (III) pour le troisième

On agite énergiquement les solutions, on laisse décanter, puis on en verse quelques gouttes de la liqueur surnageante dans trois tubes à essais contenant 1 mL de DNPH. On vérifie qu'un précipité rouge brique se forme dans les deux premiers tandis que rien ne se passe dans le troisième.

L'oxydation d'alcools n'est cependant pas limitée à la chimie de synthèse et elle n'aboutit pas nécessairement à des aldéhydes, des cétones ou des acides carboxyliques. En effet, elle intervient également dans la réaction qui a permis le développement des organismes terrestres tels qu'ont les connaît aujourd'hui : la respiration. Celle-ci revient en effet à oxyder le glucose, qui contient un grand nombre de groupements alcools, en gaz carbonique et elle utilise des réactions biologiques³ pour stoker l'énergie libérée sous forme d'ATP :



L'oxydoréduction est ainsi l'outil de base de la quasi-totalité des êtres vivants pour la production et le stockage d'énergie. Il n'est donc guère étonnant que l'homme se soit également tourné vers elle pour ses propres besoins énergétiques.

3 Rôle énergétique : les piles et accumulateurs

De nos jours, les piles et plus généralement les accumulateurs se sont imposées comme le principal (et presque l'unique) moyen de stocker et de générer localement et simplement de l'énergie électrique. Nous allons illustrer cela sur l'exemple de la pile Daniell, et, pour déterminer son principe de fonctionnement, nous allons avoir besoin de la relation de Nernst, que nous allons commencer par démontrer.

3.1 Retour sur la loi de Nernst

Celle-ci se dérive facilement de l'énergie électrostatique et des identités thermodynamiques. Soit en effet la demi-équation redox $\text{Ox}^{m+} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}^{(m-n)+}$ en conditions isobare isotherme ; on a

2. Les différents tests sur les aldéhydes et les cétones sont détaillés dans le Grécias [5] pp 467-470

3. Cf. Sarrazin [4], p. 32

$dG = \delta W = E\delta q = E(-n\mathcal{F}d\xi)$ où E est le potentiel local par rapport à l'ESH d'où l'enthalpie libre de réaction à l'équilibre (en kJ/mol) : $\Delta_{1/2}G = \frac{\partial G}{\partial \xi} - n\mathcal{F}E$. Si l'on considère la demi-pile (cf. Figure 1) contenant le couple redox, reliée à une ESH, on obtient l'équation : $\text{Ox}^{m+} + \frac{n}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Red}^{(m-n)+} + n\text{H}^+$.

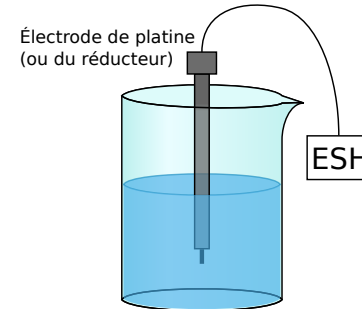


Figure 1 – Schéma de la demi-pile utilisée pour démontrer Nernst

De plus, on a :

$$\begin{aligned}\Delta_{1/2}G &= -\mu(\text{Ox}) - \frac{n}{2} \underbrace{\mu(\text{H}_2)}_{=\mu^\circ(\text{H}_2)=0} \\ &\quad + \mu(\text{Red}) + n \underbrace{\mu(\text{H}^+)}_{=0} \\ &= -\mu^\circ(\text{Ox}) - RT\ln(a_{\text{Ox}}) \\ &\quad + \mu^\circ(\text{Red}) + RT\ln(a_{\text{Red}}) \\ &= \Delta_r G^\circ + RT\ln\left(\frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}\right)\end{aligned}$$

Donc $E = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}\right)$

3.2 La pile Daniell

Cette pile est constituée à partir de zinc, de cuivre et de leurs cations métalliques (Cf. Figure 2). C'est l'une des premières piles utilisées après celle de Volta et elle a un temps été la seule manière d'amener de l'électricité là où c'était nécessaire ; on pouvait alors voir d'énormes piles Daniell en de nombreux endroits de France. Lorsque les concentrations en Zn^{2+} et Cu^{2+} sont égales, la fem de la pile à l'équilibre est donc $u = \Delta E^\circ = 1.1\text{V}$. Elle peut facilement être vérifiée à l'aide d'un voltmètre.

On fait les calculs d'incertitudes de type B.

L'erreur liée aux incertitudes durant la réalisation de la pile conduit à :

$$|\Delta E_{\text{pile}}| \leq 0.03 \frac{\Delta[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \text{ or } [\text{Zn}^{2+}] = \frac{C_0 V_{\text{prelev}}}{V_{\text{tot}}} \text{ d'où } \frac{\Delta[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \leq \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{\text{prelev}}}{V_{\text{prelev}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{tot}}}{V_{\text{tot}}}\right)^2}.$$

Donc $|\Delta E| \leq 0.03 \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{\text{prelev}}}{V_{\text{prelev}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{tot}}}{V_{\text{tot}}}\right)^2} \approx 2 \text{ mV}$. Sur la mesure du potentiel au voltmètre, on a ensuite :

$$\sigma(E_{\text{mes}}) = \frac{\Delta E_{\text{constructeur}}}{\sqrt{3}} \approx 1 \text{ mV}.$$

On a 95% de probabilité pour 3σ donc à 3 mV.

On constate qu'on est hors des limites : c'est parce que les solutions mères ne sont pas parfaites (incertitude sur C_0 et qu'on a pas tenu compte du potentiel de jonction).

On peut également vérifier la loi de Nernst sur notre pile en modifiant les concentrations de l'un des réactifs et en constatant que (avec $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) \approx 0.06$ et $n = 2$) :

$$u = \Delta E^\circ + 0.03 \cdot \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}\right)$$

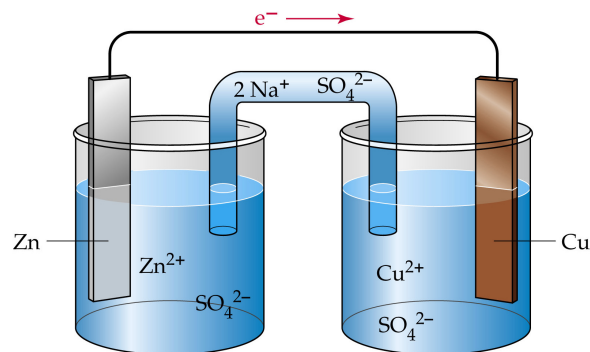


Figure 2 – Schéma de fonctionnement d'une pile Daniell

Tracé de la courbe avec Regressi pour confirmer la loi de Nernst

On en conclut que la pile fournira une tension d'autant plus importante que la concentration en Cu^{2+} sera importante et la concentration en Zn_2^+ sera faible.

Mieux encore, si l'on s'intéresse à l'intensité débitée par la pile, on constate que pour $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$, la pile débite $i = \dots \text{ mA}$. On "charge" alors notre pile (qui se trouve donc être un accumulateur) en imposant une tension inverse à ses bornes à l'aide d'un générateur. Le système se retrouve alors hors-équilibre et une réaction redox va alors se produire pour amener le système dans un état d'équilibre compatible avec le nouveau potentiel.

Pour "charger" la pile, on utilise un générateur. On place le pôle positif sur l'électrode de cuivre et le zinc sur le pôle négatif. On va ainsi oxyder le cuivre, donc enrichir la solution de Cu^{2+} et appauvrir la solution de Zn^{2+} en réduisant ce dernier. On mesure ensuite la nouvelle intensité débitée par la pile, on constate que celle-ci a augmenté.

Dans les années à venir, une application majeure des accumulateurs sera sans doute le stockage provisoire de l'énergie fournie par les énergies renouvelables intermittentes telles que le solaire et l'éolien. En effet, ils permettront de garder cette énergie en réserve et de la restituer à un moment opportun suivant les besoins en énergie.

Ceci illustre bien le rôle central que joue l'oxydoréduction dans les enjeux énergétique. Cependant, nous savons tous que quelles qu'ils soient – même "rechargeables", les piles ont une durée de vie limitée du fait de réactions parasites et d'une recharge qui n'est jamais tout à fait totale. Des containers sont donc présents dans de nombreux endroits pour récupérer ces piles usagées... pour en faire quoi ?

4 Recyclage des métaux

Il se trouve que celles-ci contiennent souvent plusieurs composés métalliques qui peuvent être recyclés et réutilisés ailleurs. Nous allons donc regarder, toujours sur l'exemple de la pile Daniell, comment on peut récupérer une partie des composants de la pile.

Dans notre cas, notre pile contient du cuivre et du zinc métalliques, qui peuvent être refondus, mais également des ions cuprates et zinciques, qui sont également exploitables.

Sans parler des récupérer les solutions pour les utiliser à nouveau, nous allons montrer qu'il est possible de recycler notre solution de Cu^{2+} par un procédé que l'on appelle "cimentation". Nous allons également profiter de l'expérience pour accéder expérimentalement à une des grandeurs thermodynamiques de réactions que nous avons évoquées au cours précédent.

4.1 Cimentation

La cimentation consiste à utiliser un métal comme le zinc pour réduire d'autres cations métalliques jusqu'à leur degré zéro d'oxydation. Ici, on va donc effectuer la réaction : $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$.

Il peut sembler surprenant (voire stupide) de "sacrifier" un métal pour en obtenir un autre. Il faut cependant savoir que le cuivre est – après le fer et l'aluminium – le 3^{ème} métal le plus utilisé : sa consommation mondiale est en effet supérieure à 10 Mtonnes. Il représente donc un enjeu économique plus important que le zinc.

Nous allons donc utiliser de la poudre de zinc (idéalement celle-ci pourrait être obtenue à partir de l'électrode de zinc recyclée) pour obtenir du cuivre métallique [3].

4.2 Accès à une grandeur thermochimique, titrage redox

On place notre 50 mL de solution de sulfate de cuivre de la pile (qui n'a pas débité, donc toujours à 0.1 M) dans le vase Dewar, on prend la température et on ajoute plus de deux fois la quantité de matière de zinc en poudre, ici $m_{\text{Zn}} = 1 \text{ g}$. On ferme le vase Dewar et on laisse la température se stabiliser.

Au tableau, on explique ce que l'on a fait et ce qu'on va faire : on considère le Dewar comme parfaitement calorifugé (mort de rire), donc tous les échanges de chaleurs ont lieu à l'intérieur du système. On a préalablement étalonné notre calorimètre en mesurant la variation de température (jusqu'à la température finale T_f lorsque de l'eau froide (à T^-) est ajouté dans le calorimètre initialement thermostaté avec de l'eau chaude (à T^+), on avait donc :

$$\begin{aligned} \Delta U &= M_{\text{calo}} c_{\text{calo}} (T^+ - T_f) + M_{\text{eau}}^+ c_{\text{eau}} (T^+ - T_f) + M_{\text{eau}}^- c_{\text{eau}} (T^- - T_f) \\ &= c_{\text{eau}} \left[(T^+ - T_f) \left(M_{\text{eau}}^+ + \underbrace{M_{\text{calo}} \frac{c_{\text{calo}}}{c_{\text{eau}}}}_{\mu} \right) + M_{\text{eau}}^- (T^- - T_f) \right] \end{aligned}$$

La transformation était isochore, isobare, on a $\Delta U = 0$, d'où :

$$\mu = \frac{M_{\text{eau}}^- (T_f - T^-)}{T^+ - T_f} - M_{\text{eau}}^+$$

On a donc modélisé le calorimètre par une masse d'eau équivalente μ qui est sa "valeur en eau". On va ainsi pouvoir calculer la chaleur échangée au cours de la réaction entre le zinc et les ions cuprates, en considérant qu'il y a deux étapes : la réaction à T_0 avec dégagement de chaleur, puis la thermalisation à T_f . En négligeant les contributions des métaux et de leurs ions, dont les capacités thermiques sont très inférieures à celle de l'eau, on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q_{\text{cimentation}} \\ &= c_{\text{eau}} (\mu + M_{\text{eau}}) (T_f - T_0) \end{aligned}$$

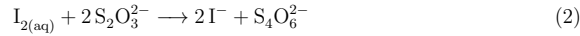
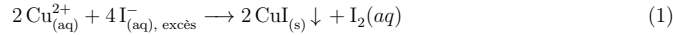
Or $Q = q \cdot \xi$ où :

– q est la chaleur molaire de réaction (*i.e.* dégagée par mole de réactif)

– ξ est l'avancement de la réaction (en moles)

Ceci amène⁴ à $\left(\Delta_r H^\circ = \frac{\partial H^\circ}{\partial \xi} = q = \frac{Q}{n_{Cu^{2+}, \text{ cons.}}} \right)$; on va donc avoir besoin de T_f mais aussi de $n_{Cu^{2+}, \text{ cons.}}$, ce qui va nécessiter un dosage.

Celui-ci va être réalisé par iodométrie [3], qui est un titrage redox indirect. Il est réalisé en deux étapes :



On relève la température dans le Dewar, on filtre la solution pour récupérer la phase aqueuse. On ajoute 10 mL de KI à 0.5 M puis on titre par $S_2O_3^{2-}$ à 0.5 M

On obtient $V_{eq} = \dots mL$ d'où $n_{Cu^{2+}, \text{ cons.}} = 2n_{I_2} = 2[S_2O_3^{2-}]V_{eq} = \dots mmol$. Ceci nous permet d'obtenir :

– $Q = \dots kJ$

– $\Delta_r H^\circ = \dots kJ \cdot mol^{-1}$

Cette expérience permet ainsi de montrer que les grandeurs thermodynamiques utilisées précédemment en allant chercher dans les tables “ne sortent pas de nul part” mais qu'on peut y accéder expérimentalement. On vérifie également que la valeur obtenue est conforme à la valeur théorique :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ = nF(E_{Zn}^\circ - E_{Cu}^\circ) + T \Delta_r S^\circ \approx -206 kJ \cdot mol^{-1}$$

Si l'on regarde maintenant le produit de la réaction, on constate que la poudre de zinc, originellement grise a pris une belle teinte cuivrée car les ions Cu^{2+} ont été réduits. Malgré le fait que l'on ait mis le zinc en excès, celui-ci n'a pas totalement réagi puisque c'est par sa surface que la réaction s'effectue et une partie de zinc métallique est donc toujours présente sous la couche de cuivre. Heureusement, ceci n'est pas un inconvénient car les alliages zinc-cuivre, nommés “laitons” sont très souvent employés dans l'industrie.

5 Conclusion

Cette leçon nous a ainsi permis de mettre en évidence l'extraordinaire diversité des réactions d'oxydoréduction et leurs applications, notamment dans le domaine de la chimie verte et du développement durable, mais également vis-à-vis des enjeux énergétique et économiques en général.

Même si la pile Daniell est désormais un objet quelque peu désuet, le principe de fonctionnement des piles modernes – alcalines, lithium-ions ou à combustion – reste très similaire, de même que les procédés de récupération très présents dans l'industrie, avec l'hydrométallurgie et l'électrolyse. Nous avons donc pu, sur un exemple simple, mettre en évidence des enjeux importants dans la société moderne.

4. On confond ici $\Delta_r H$ et $\Delta_r H^\circ$ car on considère que le mélange est suffisamment dilué pour être considéré comme idéal

Annexes

Quelques E/pH pour la forme (ils peuvent servir pour la formation de FeO_4^{2-} , ou pas, dans le cas du cuivre).

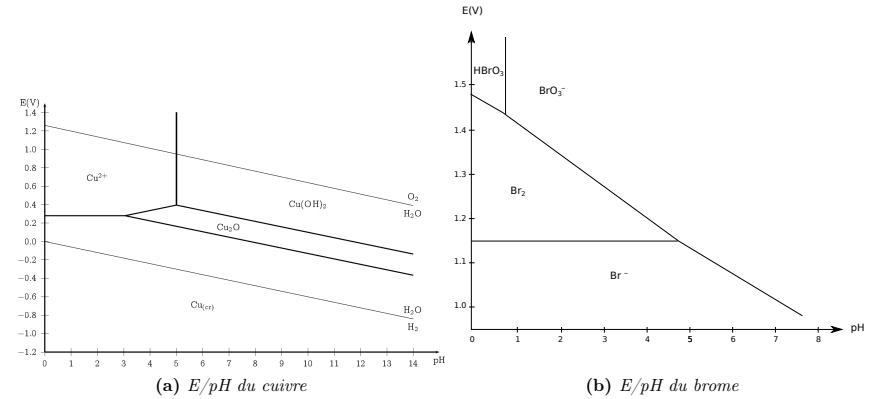


Figure 3 – Différents diagrammes E/pH