

LC 22 : Réactions d'oxydoréduction (CP).

Charles-Édouard LECOMTE et Vincent DE ZOTTI

11/03/14

Table des matières

1	Couples oxydant-réducteur, potentiel d'électrode	2
1.1	Transfert électronique et réaction d'oxydoréduction [1]	2
1.2	Nombres d'oxydation	2
1.3	Potentiel rédox et électrodes [3, 1]	3
2	Utiliser les transferts électroniques : piles et accumulateurs [3, 1]	4
2.1	Étude d'une pile : la pile Daniell	4
2.2	Accumulateur au plomb [5, 6, 3]	4
2.3	Pile à combustible [1, 3]	5
3	Utiliser les réactions d'oxydoréduction pour doser [1, 4]	6
3.1	Mise en œuvre expérimentale	6
3.2	Courbe $E=f(V)$ et indicateur coloré	7

Niveau : L1 ou 1^{re} année de CP

Pré-requis

- Réaction d'oxydoréduction (lycée)
- Réaction de complexation
- Titrages acido-basiques
- Formules de Lewis

Références

- [1] Tout-en-un Chimie PCSI, B. Fosset : structure la leçon
- [2] Tex & Doc Chimie PCSI, P. Grécias : complément
- [3] CAPES de sciences physiques : Tome 2 Chimie, S. Bach : pile à combustible
- [4] La chimie expérimentale 1 : chimie générale et analytique
- [5] Physique Chimie Terminale S, programme de 2002, Collection Tomasino
- [6] Physique Chimie Terminale S, programme de 2002, Collection Galiléo

Objectif

Introduire les notions nécessaires à l'étude des réactions d'oxydoréduction pour l'appliquer à la compréhension de grandeurs électrochimiques et aux dosages.

Introduction [1]

On a vu dans des cours précédents la notion de réaction acido-basique, que l'on pouvait voir comme un échange de protons H^+ . Dans la même problématique de l'échange d'une particule, nous allons maintenant voir le transfert d'électrons : ce sont les réactions d'oxydoréduction.

Ce transfert revêt une importance particulière, tant dans notre vie quotidienne (accumulateur, pile), que dans le monde industriel (dosage, oxydation d'alcool en synthèse organique), ou dans le monde du vivant (photosynthèse).

On peut distinguer l'oxydation par voie sèche, faisant intervenir des gaz et des phases condensées (haut-fourneaux par exemple), de l'oxydation par voie humide, en solution. On se limitera dans cette leçon à l'oxydoréduction en voie humide.

Nous introduirons les éléments essentiels pour l'étude de réactions d'oxydoréduction par des outils thermodynamiques permettant de prédire leurs évolutions. Nous appliquerons ces connaissances à l'étude de piles, d'accumulateurs, et de dosages.

1 Couples oxydant-réducteur, potentiel d'électrode

1.1 Transfert électronique et réaction d'oxydoréduction [1]

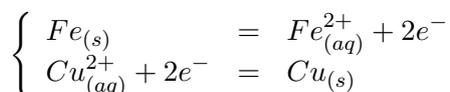
Expérience introductive : On met en évidence l'existence de réactions d'oxydoréduction par ajout de limaille de fer à du sulfate de cuivre. On observe la disparition de la coloration bleue et l'apparition d'un dépôt de cuivre. La présence de Fe^{2+} est mise en évidence par l'ajout d'ions SCN^- .

Définitions : Oxydant : espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

Réducteur : espèce susceptible de fournir un ou plusieurs électrons.

On schématise ce transfert électronique par la demi-équation : $Ox + ne^- = Red$

Dans l'expérience précédente :



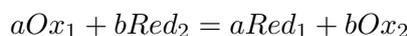
$Cu_{(aq)}^{2+}$ et $Fe_{(aq)}^{2+}$ sont les oxydants, $Cu_{(s)}$ et $Fe_{(s)}$ les réducteurs.

Un couple oxydant-réducteur est un couple dont les membres sont liés par une relation d'échange électronique. On le note Ox/Red (exemple : $Fe_{(aq)}^{2+}/Fe_{(s)}$ et $Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}$).

L'espèce oxydée Ox subit une réduction lors de la transformation : $Ox + ne^- \rightarrow Red$, exemple : $Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$.

L'espèce réduite Red subit une oxydation lors de la transformation : $Red \rightarrow Ox + ne^-$, exemple : $Fe_{(s)} \rightarrow Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^-$.

Une réaction d'oxydoréduction fait intervenir 2 couples : l'accepteur d'électron de l'un, et le donneur d'électron de l'autre :



Exemple : $Cu_{(aq)}^{2+} + Fe_{(s)} = Cu_{(s)} + Fe_{(aq)}^{2+}$

Que l'on décompose en 2 demi-équations comme écrit ci-dessus : c'est une méthode pour déterminer un équilibre rédox. On va en voir une seconde.

1.2 Nombres d'oxydation

Définition : Le nombre d'oxydation caractérise l'état d'oxydation d'un élément chimique. Il s'agit de la charge que porterait un atome si les électrons étaient attribués à l'atome liés le plus électronégatif au sein d'une structure moléculaire ou ionique.

On note traditionnellement les nombre d'oxydation en chiffres romains.

Exemples :

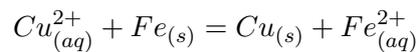
- corps pur diatomique : H_2 , degré d'oxydation de H : 0
- ions simples : Fe^{2+} , degré d'oxydation de Fe : + II
- molécules : HCl , degré d'oxydation de H : + I, degré d'oxydation de Cl : -I
- SO_4^{2-} , degré d'oxydation de S : + VI

Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction Une réaction d'oxydoréduction s'accompagne de transfert électronique, donc de variations des nombres d'oxydation.

Les lois régissant les équilibres chimiques impliquent que la somme des variations du nombre d'oxydation est nulle.

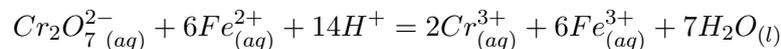
Concrètement :

- on identifie les couples rédox (exemple : $Fe_{(aq)}^{2+}/Fe_{(s)}$ et $Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}$)
- l'élément Fe passe du degré 0 (dans $Fe_{(s)}$), au degré +II (dans $Fe_{(aq)}^{2+}$).
- l'élément Cu passe du degré +II (dans $Cu_{(aq)}^{2+}$), au degré 0 (dans $Cu_{(s)}$).



Voyons un exemple plus compliqué [2] : oxydation des ions Fe^{2+} par $Cr_2O_7^{2-}$.

Couples : $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et Fe^{3+}/Fe^{2+}



On a réussi à quantifier l'état d'oxydation d'un élément, mais on ne sait toujours pas prévoir le sens de la réaction rédox.

1.3 Potentiel rédox et électrodes [3, 1]

Un couple rédox est caractérisé par son potentiel d'oxydoréduction. Ce potentiel quantifie l'aptitude de l'oxydant ou du réducteur à intervenir dans les réactions d'oxydoréduction.

Le potentiel rédox d'un couple est défini comme le potentiel d'une électrode métallique au contact avec les deux espèces du couple rédox. Le système est alors appelé demi-pile, ou électrode rédox. A noter que le réducteur du couple peut jouer le rôle du conducteur métallique.

On ne peut pas mesurer le potentiel d'une demi-pile, on a accès qu'à des différences de potentiels entre demi-piles associées.

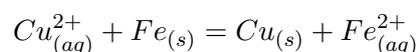
On définit alors une demi-pile de référence : l'électrode standard à hydrogène, dont le potentiel est fixé à 0V par convention. Nous ne détaillerons pas ici son fonctionnement.

On définit ensuite le potentiel standard d'un couple rédox $E_{Ox/Red}^0$: c'est le potentiel d'une électrode où les constituants du couples sont dans leur état standard de référence. La relation de Nernst relie le potentiel d'oxydoréduction au potentiel standard :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$$

avec $E_{Ox/Red}^0$ le potentiel standard caractéristique du couple considéré tabulé, R la constante des gaz parfaits, T la température, n_e le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, a_i l'activité de l'espèce i . On prendra : $\frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0,06V$ à 25°C.

On peut utiliser le potentiel standard et la formule de Nernst pour prévoir le sens d'évolution des réactions. Considérons l'expérience introductive :



D'où :

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln ([Cu^{2+}])$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{RT}{2F} \ln([Fe^{2+}])$$

On a égalité des potentiels à l'équilibre, d'où :

$$E_{Fe^{2+}/Fe}^0 - E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

Alors :

$$K = \exp\left(\frac{E_{Fe^{2+}/Fe}^0 - E_{Cu^{2+}/Cu}^0}{\frac{RT}{2F}}\right) \approx 6,9 \cdot 10^{26}$$

2 Utiliser les transferts électroniques : piles et accumulateurs [3, 1]

2.1 Étude d'une pile : la pile Daniell

Une pile est un dispositif électrochimique susceptible de fournir de l'énergie électrique à un circuit extérieur. Elle est constituée de deux demi-piles mises en contact. Au lieu de réaliser les réactions d'oxydoréduction dans le même milieu, on sépare les deux pour obtenir un courant électrique.

Une pile est composée de trois parties :

- une espèce chimique, ici $Zn_{(s)}$, est oxydée en $Zn_{(aq)}^{2+}$ et constitue l'anode,
- une espèce chimique, ici $Cu_{(aq)}^{2+}$, est réduite en $Cu_{(s)}$ et constitue la cathode,
- une jonction électrolytique, ou pont salin, qui assure le **contact** entre les 2 constituants de la pile.

La réaction d'oxydoréduction fait conformément aux principes de la thermodynamiques.

Expérience [4] : constitue une pile Daniell, et montrer les différents éléments de la pile.

On prendra, en première approximation, la force électromotrice de la pile égale à $E_{cathode} - E_{anode}$. Lorsque le circuit est parcouru par un courant, on a :

$$U_{pile} = E_{cathode} - E_{anode} - RI$$

avec R la résistance interne de la pile.

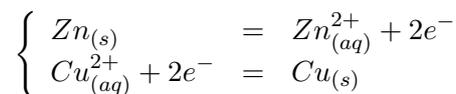
On mesure pour différentes intensités dans le circuit la tension aux bornes de la pile.

On fait varier l'intensité en faisant varier la résistance connectée sur la pile. On vérifie

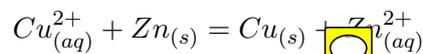
$U_{pile} = E_{cathode} - E_{anode} - RI$, et en déduit R et $E_{cathode} - E_{anode}$.

On obtient : $E_{cathode} - E_{anode} \approx 1,09V$ (attendu 1,10V).

Lorsque la pile débite, les réactions sont :



L'équation-bilan de fonctionnement de la pile est donc :



On voit que la pile Daniell présente une chute **chimique** très importante dès que la pile débite. C'est pour cela que l'on ne l'utilise pas en pratique. On va voir qu'il est possible d'utiliser ces propriétés électrochimiques dans la vie courante, à travers l'étude de l'accumulateur au plomb.

2.2 Accumulateur au plomb [5, 6, 3]

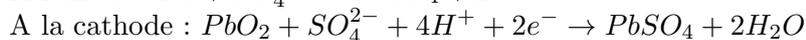
Les accumulateurs sont des appareils réversibles fonctionnant en récepteur pendant la charge, et en générateurs pendant la décharge : ils permettent un stockage d'énergie sous forme chimique.

Nous allons ici étudier sur une expérience simple, l'accumulateur au plomb, qui est un des plus utilisés de nos jours, malgré le caractère toxique et polluant du plomb. Une batterie de voiture est constituée de plusieurs cellules placées en série.

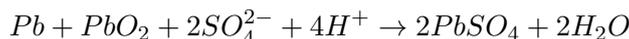
L'accumulateur au plomb est constitué de 2 électrodes en plomb, l'une étant recouverte par du dioxyde de plomb PbO_2 .

Expérience [4] : on met en route la décharge de l'accumulateur et on montre les différents éléments de l'accumulateur.

Le plomb se trouve au degré d'oxydation +IV à la cathode, et 0 à l'anode. Lors de la décharge de l'accumulateur, le plomb est réduit au degré +II à la cathode et également oxydé au degré +II à l'anode. Des ions Pb^{2+} sont produit en présence de l'électrolyte et forment un précipité insoluble de sulfate de plomb.

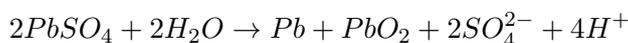


Le bilan de la décharge de l'accumulateur au plomb est donc :



Expérience : mesurer la fem de l'accumulateur et la comparer au 2,06V théorique. Comparer les temps de charge et de décharge de l'accumulateur (imposer une assez forte intensité pour que cela soit assez rapide).

Lors de la charge, cathode et anode sont inversées, la réaction est :



On constate par ailleurs lors de la charge un dégagement gazeux, conséquence de l'électrolyse de l'eau, c'est pour cela qu'il faut contrôler le niveau du liquide électrolytique dans les accumulateurs au plomb.

On utilise aussi beaucoup les accumulateurs alcalins, qui contiennent un électrolyte basique. Ils présentent l'avantages d'avoir des meilleurs caractéristiques que l'accumulateur au plomb (capacité, puissance, nombre de cycle, température d'utilisation) mais son prix est plus élevé, et les matériaux sont plus rares que le plomb. Ils sont beaucoup utilisés dans les voitures électriques et hybrides.

On va enfin voir un générateur électrochimique promis à un bel avenir : la pile à combustible.

2.3 Pile à combustible [1, 3]

Le principe d'une pile à combustible est d'alimenter en permanence la pile en réactif tout en éliminant les produits formés.

Les réactions mise en œuvre dans les piles à combustibles sont simples, mais l'aspect technologique et pratique est complexe, ce qui rend leur utilisation difficile.

On étudie ici une pile hydrogène/oxygène.

Expérience : on illustre le propos avec la pile à combustible de démonstration.

Les électrodes métalliques sont constitué d'un métal poreux qui sert de collecteur d'électrons. A l'anode, le réducteur est H_2 et à la cathode, l'oxydant est O_2 . L'électrolyte est constitué d'une solution de protons concentrée.

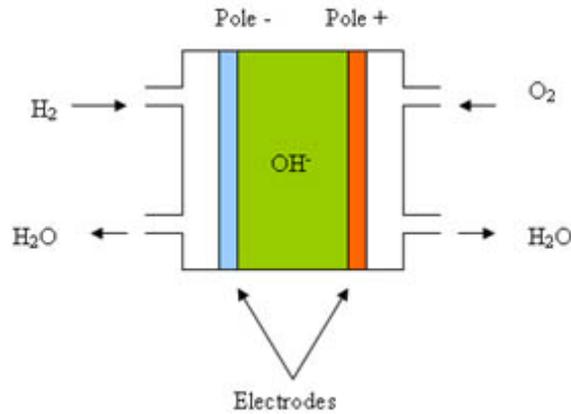
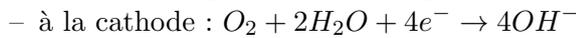


FIGURE 1 – Schéma d'une pile à combustible

Lorsque la pile débite, on a les réactions suivantes :



(attention le Fosset équilibre les réactions avec H^+ , alors que l'électrolyte est de la potasse!)

Le bilan se ramène à la synthèse de l'eau, seul produit.



Les piles à combustibles sont intéressantes dans l'optique d'un approfondissement des réserves en pétroles, aussi bien que pour des raisons écologiques, car l'eau est le seul produit. Elles possèdent de plus un rendement élevé car non-soumis à la limite de Carnot. Les problèmes techniques sont liés à la présence de vannes et de pompes en milieu corrosif, mais la technologie ne cesse de l'améliorer avec l'obtention de polymères conducteurs...

On peut aussi utiliser les réactions d'oxydoréduction dans une autre optique que le stockage d'énergie, pour le contrôle de qualité.

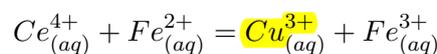
3 Utiliser les réactions d'oxydoréduction pour doser [1, 4]

3.1 Mise en œuvre expérimentale

Un bécher est rempli par la solution d'ions Fe^{2+} à doser, une électrode de platine, ainsi qu'une électrode au calomel saturé :

- l'électrode de platine prend le potentiel de la solution,
- l'électrode au calomel saturé joue le rôle d'électrode de référence car l'électrode standard à hydrogène est complexe d'utilisation.

On la titre par une solution d'ions cérique Ce^{4+} de concentration connu. La réaction de titrage est :



Cette réaction est totale, en effet :

$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \right)$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$$

On a égalité des potentiels à l'équilibre, d'où :

$$K = \exp \left(\frac{F}{RT} (E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0) \right) \approx 5.10^{16}$$

Expérience [4] : titrage potentiométrique

L'équivalence est repéré par un saut de potentiel, on a $C_0V_0 = C_1V_{eq}$, d'où $C_0 = \dots$

Incertitudes :

$$\frac{\Delta C_0}{C_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2}$$

- incertitude sur V_{eq} : lecture, burette, goutte... $\approx 0,2$ mL,
- incertitude sur C_1 négligeable,
- incertitude sur V_0 : pipette de classe A, $\Delta V_0 \approx 0,02$ mL, ce qui est négligeable.

3.2 Courbe E=f(V) et indicateur coloré

On pose le tableau d'avancement de la réaction, d'où on déduit :

$$E(V < V_{eq}) = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{C_1V}{C_0V_0 - C_1V} \right) = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{V}{V_{eq} - V} \right)$$

$$E(V > V_{eq}) = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{C_1V - C_0V_0}{C_0V_0} \right) = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{V - V_{eq}}{V_{eq}} \right)$$

On constate une divergence autour du volume équivalent, le potentiel passe d'une valeur proche de $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$ à une valeur proche de $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0$, brutalement.

L'équivalence peut être alors repérée par un indicateur coloré d'oxydoréduction introduit en faible quantité. Le principe est alors le même que pour le titrage acido-basique : il s'agit d'une substance intervenant dans un couple Ox/Red et dont les formes oxydées et réduites n'ont pas la même couleur. Son potentiel doit être compris dans le saut de potentiel.

On peut par exemple choisir l'orthophénantroline ferreuse dont le potentiel du couple $Fe(ophen)_3^{3+}/Fe(ophen)_3^{2+}$ est de 1,1V, on peut le montrer :

Calcul du potentiel : (facultatif) Par définition :

$$E_{Fe(ophen)_3^{3+}/Fe(ophen)_3^{2+}} = E_{Fe(ophen)_3^{3+}/Fe(ophen)_3^{2+}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{[Fe(ophen)_3^{3+}]}{[Fe(ophen)_3^{2+}]} \right)$$

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

On a égalité des potentiels à l'équilibre :

$$E_{Fe(ophen)_3^{3+}/Fe(ophen)_3^{2+}}^0 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}][Fe(ophen)_3^{2+}]}{[Fe^{2+}][Fe(ophen)_3^{3+}]} \right) = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{\beta_2}{\beta_3} \right)$$

Or $\log \beta_3 = 11,5$ et $\log \beta_2 = 16,2$, d'où $E_{Fe(ophen)_3^{3+}/Fe(ophen)_3^{2+}}^0 \approx 1,03$ V.

Expérience : réalisation du titrage avec indicateur coloré

On a changement de couleur de l'indicateur coloré à l'équivalence.

Conclusion

Nous avons vu ici l'immense intérêt des réactions d'oxydoréduction. Elles mettent en jeu des transferts électroniques, ce qui permet de stocker et de restituer de l'énergie sous forme électrique. Cette propriété est de plus en plus utilisée avec le développement de voitures électriques et le développement de la pile à combustible laisse entrevoir les possibilités de voitures moins **polluantes**.

Mais les réactions d'oxydoréduction peuvent aussi permettre de réaliser des contrôles de qualité, et sont quotidiennement utilisés pour contrôler la qualité de l'eau et des produits alimentaires.

Nous verrons dans une prochaine leçon d'autres aspects des réactions d'oxydoréductions, comme en particulier la réduction des métaux en haut-fourneaux à travers l'étude des diagrammes d'Ellingham.