

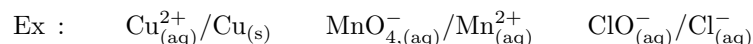
TC1 - Réactions d'oxydo-réduction

Les transformations chimiques en solution aqueuse jouent un rôle essentiel en chimie, biochimie et dans les processus environnementaux. Un nombre considérable de développements technologiques tels que les piles, la lutte contre la corrosion, le traitement des eaux, l'analyse chimique,... repose sur des phénomènes d'oxydo-réduction, déjà observés au lycée. L'objectif de ce cours est de revoir les notions de bases, que l'on complètera avec des aspects plus quantitatifs basés sur la thermodynamique et la notion de **potentiel d'oxydo-réduction**, ce qui permettra de prévoir la constante thermodynamique d'une réaction, étudier les piles et effectuer des mesures précises de concentrations par le biais des dosages (TP).

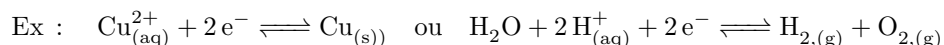
I Transformation d'oxydo-réduction

1) Couples rédox

On appelle **oxydant** un corps susceptible d'accepter un ou plusieurs électrons, tandis qu'un **réducteur** est un corps susceptible de donner un ou plusieurs électrons. A tout oxydant correspond un réducteur, le couple rédox étant alors l'association des deux éléments, noté (Ox/Réd).



Chaque couple est décrit par une demi-équation rédox qui permet de passer formellement d'une forme à l'autre, de la forme $\text{Ox} + n e^{-} \rightleftharpoons \text{Red}$. Peuvent s'ajouter des ions supplémentaires (H^{+} , H_2O , HO^{-} pour les plus courants).



Méthode

Etablir une demi-équation en milieu acide

Plusieurs étapes-clés :

- Ecrire la demi-équation $\text{Ox} + n e^{-} \rightleftharpoons \text{Red}$
- Ajuster les nombres stoechiométriques pour assurer la conservation des éléments autres que l'oxygène et l'hydrogène
- Assurer la conservation de l'élément oxygène en ajoutant des molécules d'eau
- Assurer la conservation de l'élément hydrogène en ajoutant des protons H^{+}
- Equilibrer alors le nombre de charges

⇒ Cf exercice 20.1

Exemple d'application : couple $\text{MnO}_{4,(\text{aq})}^{-}/\text{Mn}_{\text{aq}}^{2+}$.

- On écrit simplement $\text{MnO}_{4,(\text{aq})}^{-} + n e^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$, la conservation de l'élément Manganèse est déjà assurée
- On traduit la conservation de l'élément oxygène : $\text{MnO}_{4,(\text{aq})}^{-} + n e^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- On ajoute alors des protons : $\text{MnO}_{4,(\text{aq})}^{-} + 8\text{H}^{+} + n e^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- On compte alors les charges : $-1 - n + 8 = 2 \Leftrightarrow n = 5$, soit finalement $\text{MnO}_{4,(\text{aq})}^{-} + 8\text{H}^{+} + 5 e^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Remarque : en milieu basique, il suffit d'ajouter autant d'ions HO^{-} que d'ions H^{+} à gauche et à droite de l'équation, puis simplifier $\text{H}^{+} + \text{HO}^{-}$ par H_2O .

2) Nombre d'oxydation

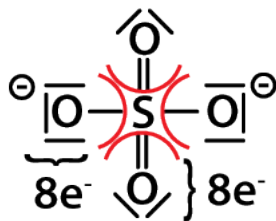
Le nombre d'oxydation (NO) est une grandeur algébrique qui détermine une charge arbitraire d'un élément chimique au sein d'un composé chimique. Il **caractérise le degré d'oxydation de l'élément**, et est noté en chiffre romain. Dans un couple rédox, l'oxydant possède le NO le plus élevé.

Règle

- Pour un corps simple atomique ou moléculaire, $\text{NO} = 0$ (ex : Na, O_2)
- Pour un corps simple ionique, le NO est la charge de l'ion (ex : Cu^{2+} , $\text{NO} = +\text{II}$)
- Pour un corps moléculaire composé, on attribue fictivement le(s) doublet(s) d'électrons de la liaison covalente à l'élément le plus électronégatif (pour les mêmes atomes, on partage équitablement), après avoir représenté la structure de Lewis. Le NO de l'élément est alors égal à la différence entre le nombre d'électrons de valence de l'atome isolé et le nombre d'électrons qui entourent l'atome dans l'édifice (ex : H_2O , $\text{NO}(\text{H}) = +\text{I}$ et $\text{NO}(\text{O}) = -\text{II}$). La somme des nombres d'oxydation doit être nulle.
- Pour un composé ionique, déterminer les ions constitutifs de l'édifice et calculer le NO à partir de la méthode précédente. La somme des nombres d'oxydation doit être égale à la charge de l'édifice.

⇒ Cf exercice 20.2

Exemple : Prenons l'ion SO_4^{2-} , la structure de Lewis est représentée ci-contre. On constate que chaque oxygène est bien entouré de 8 électrons pour satisfaire la règle de l'octet, et donc $\text{NO}(\text{O}) = 6 - 8 = -\text{II}$. Comme $\text{NO}(\text{S}) + 4\text{NO}(\text{O}) = -2$, $\text{NO}(\text{S}) = +\text{VI}$.



3) Réactions d'oxydo-réduction

a) Cas général

Une réaction d'oxydo-réduction consiste en un transfert d'électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple. Elle peut être modélisée par une réaction dont l'équation est obtenue à partir des demi-équations des couples mis en jeu.

Méthode

Etablir l'équation de la réaction

Pour obtenir l'équation de la réaction, il faut écrire les deux demi-équations rédox associées aux couples considérés, puis effectuer une **combinaison linéaire de ces équations** afin de faire disparaître les électrons : ils ne doivent pas apparaître dans l'équation finale.

Exemple : Considérons les couples $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{MnO}_{4,(\text{aq})}^{-}/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$. On cherche à décrire l'oxydation du cuivre par le permanganate :

- On écrit les deux demi-équations : $\text{MnO}_{4,(\text{aq})}^{-} + 8\text{H}^{+} + 5\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$
- On inverse la deuxième (pas nécessaire, si vous êtes à l'aise) : $\text{Cu}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-}$
- Au vu des nombres d'électrons considérés, on va écrire une équation de la réaction faisant intervenir $5 \times 2 = 10$ électrons, on multiplie donc la première par 2 et la deuxième par 5, soit finalement en sommant :

$$2\text{MnO}_{4,(\text{aq})}^{-} + 16\text{H}^{+} + 5\text{Cu}_{(\text{s})} \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$$

b) Médiatisation et dismutation

Une réaction de dismutation est une réaction au cours de laquelle l'espèce chimique, alors appelée **ampholyte**, joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur en donnant une forme plus oxydée et une forme plus réduite. La réaction inverse est appelée médiatisation.

Exemples :

- Dismutation pour l'élément iode : $3\text{I}_{2,(\text{s})} + 6\text{HO}_{(\text{aq})}^{-} \rightleftharpoons \text{IO}_{3,(\text{aq})}^{-} + 5\text{I}_{(\text{aq})}^{-} + 3\text{H}_2\text{O}$, où le NO de l'iode passe de 0 à -I et à +V.
- Médiatisation de l'élément chlore $\text{Cl}_{(\text{aq})}^{-} + \text{HClO}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^{+} \rightleftharpoons \text{Cl}_{2,(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$, où le NO du chlore passe de -I et +I à 0.

II Piles électrochimiques

Au cours d'une réaction rédox, il y a échange d'électrons entre deux couples. Cet échange peut se faire soit directement entre les deux couples mis en contact, soit en assurant le transfert d'électrons à l'aide d'un pont de jonction entre les deux couples séparés : on réalise une pile.

1) Constitution

a) Demi-pile

Une demi-pile est le regroupement des espèces d'un couple rédox, et d'un conducteur métallique (en général l'une des composantes du couple). Ex : solution de Zn^{2+} avec une électrode de Zinc ; solution de Fe^{2+} et Fe^{3+} avec une électrode en carbone.

b) Cellule électro-chimique

La cellule électrochimique est alors l'association de deux demi-piles reliées par une **jonction électrolytique** pouvant prendre la forme d'un pont salin (papier imbibé d'une solution de nitrate de potassium par exemple), ou d'une paroi poreuse permettant l'échange d'ions.

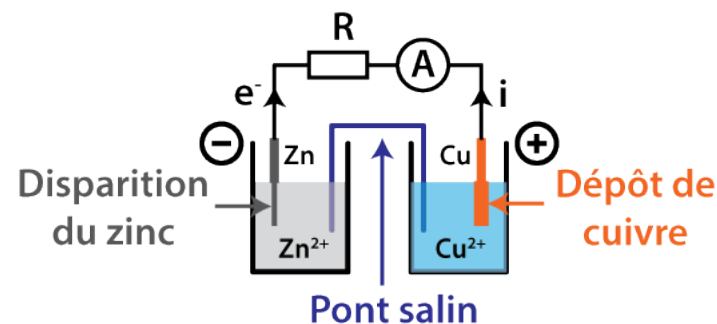
A retenir

On appelle **Anode** la borne de la pile où se produit une **Oxydation**. On appelle **Cathode** la borne de la pile où se produit une **Réduction**.

2) Fonctionnement

a) Générateur : pile

On laisse la **réaction spontanée** se produire : il y a transformation d'énergie chimique en énergie électrique, avec apparition d'un courant et d'une force électromotrice définie par $e_{\text{pile}} = E_{+} - E_{-}$ où E est le potentiel à chaque électrode (rappelons qu'une tension est une différence de potentiel).

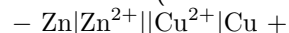


Prenons l'exemple de la pile Daniell : il s'agit d'une pile faisant intervenir les couples du Cuivre et du Zinc, où l'on constate expérimentalement que le zinc solide est consommé (il

est oxydé) et le cuivre est créé (l'ion cuivre est réduit), l'équation de la réaction étant alors

$$\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}_{(aq)}^{2+}$$

La notation usuelle d'une pile est la suivante (on suit le trajet des électrons) :



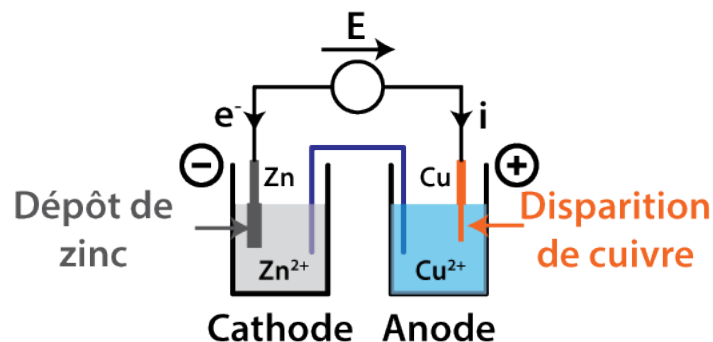
A retenir

Pour un fonctionnement en pile, l'anode est la borne négative, et la cathode la borne positive.

Remarque : Est-ce logique avec les conventions usuellement employées? Le courant circule de la borne + à la borne -, donc les électrons vont de la borne - à la borne +. Et l'on sait qu'une oxydation relâche des électrons (à la borne -) qui sont consommés lors de la réduction (à la borne +). C'est conforme!

b) Récepteur : électrolyse

On peut effectuer la transformation inverse lorsqu'on impose une tension à l'aide d'un générateur : on effectue alors une électrolyse. Expérimentalement on observe qu'il existe un seuil de tension en-dessous duquel aucune réaction ne se produit.



Ci-dessus, la réaction se produisant est alors $\text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}_{(aq)}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+}$

A retenir

Pour une électrolyse, la cathode est la borne négative, et l'anode la borne positive. Les résultats sont inversés par rapport à la pile, car on effectue les réactions inverses.

Applications usuelles :

- Recharge de batteries ou piles rechargeables
- Extraction d'ions présents en solution, issus de minerais (production de Zinc, Aluminium,...)

- Chromage de pièces : une des électrodes est une pièce que l'on souhaite recouvrir d'un métal, comme du chrome ou du zinc (protection contre la corrosion du fer!)

Comment prévoir si, pour une cellule donnée, la réaction sera spontanée ou non? On va pouvoir grâce à deux informations essentielles : les potentiels standards et les concentrations mises en jeu.

3) Potentiel d'électrode

a) Formule de Nernst

Un conducteur électrique plongeant dans une solution d'un couple d'oxydo-réduction acquiert un potentiel appelé **potentiel d'électrode**, égal au potentiel d'oxydo-réduction du couple.

On appelle **potentiel standard d'oxydo-réduction** d'un couple rédox, noté E° , la valeur du potentiel d'oxydo-réduction du couple quand les constituants sont pris dans leur état standard (c'est-à-dire quand leur activité vaut 1). Sa valeur ne dépend que de la **température**.

Pour des conditions différentes des états standards, le potentiel est calculable grâce à la formule de Nernst :

Formule de Nernst

Si on considère un couple d'oxydo-réduction dont la demi-équation électronique est $\alpha \text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \beta \text{Red}$ alors le potentiel d'électrode vaut :

$$E_{\text{ox/red}} = E^\circ_{\text{ox/red}}(T) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}^\alpha}{a_{\text{red}}^\beta} \right) \simeq E^\circ_{\text{ox/red}}(T) + \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{a_{\text{ox}}^\alpha}{a_{\text{red}}^\beta} \right)$$

où $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}$ est la constante des gaz parfait, $F = N_A \times e = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ la constante de Faraday (charge d'une mole d'électrons), T la température, a les activités des réactifs et produits (peuvent s'ajouter d'autres activités si la demi-équation fait intervenir d'autres espèces) et n le nombre d'électrons transférés. On approxime $\frac{RT \ln(10)}{F} \simeq 0.059 \simeq 0,06 \text{ V}$ à 300 K.

Remarques :

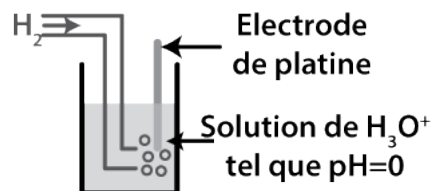
- Les potentiels standards des couples sont tabulés à $\text{pH}=0$ (donc l'activité de H^+ vaut 1). Ainsi pour appliquer la relation de Nernst, il faut **ABSOLUMENT** utiliser la demi-équation en milieu acide d'un couple.
- A l'équilibre, les **potentiels de plusieurs couples rédox en solution sont égaux**.

⇒ Cf exercice 20.3

b) Electrodes de référence

On le sait bien, les potentiels ne sont pas mesurables en soit, on mesure des différences de potentiel. Ainsi, pour tabuler l'ensemble des potentiels standards, on a choisi par convention de mesurer une différence de potentiel entre le couple rédox considéré et le potentiel d'une électrode de référence appelée Electrode Standard à Hydrogène (ESH).

Cette dernière met en jeu le couple $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$, et l'on décide que $E^{\circ}_{H^+/H_2} = 0$ à toute température. Elle est composée d'une électrode de Platine (inerte) et l'on fait buller du dihydrogène gazeux ($p = 1.00 \text{ bar}$) dans une solution acide de pH nul. A noter que cette électrode est relativement peu réaliste.



Il en existe d'autres que vous rencontrerez en TP (Electrode au calomel saturé, ECS, et au chlorure d'argent) : leur potentiel est fixe, non nul, mais mesurable.

4) Caractéristiques d'une pile

a) Force électromotrice.

Fort de ces principes, on va pouvoir compléter la description d'une pile électrochimique. En effet, si on connaît précisément les concentrations des différentes espèces concernées par chaque demi-pile, on peut donc calculer leur potentiel et connaître la fém

$$e_{fém} = E_+ - E_-$$

qui va donc évoluer à mesure que les diverses activités vont changer, jusqu'à l'équilibre chimique (ou disparition d'un des éléments d'un couple rédox).

b) Capacité d'une pile

La pile cesse de fonctionner lorsqu'il n'y a plus d'échange d'électrons, la fém s'annulant. Si la réaction est totale, elle s'arrête par défaut d'un des réactifs. On appelle alors capacité de la pile la quantité de charge électrique qu'elle peut faire circuler. L'unité usuelle est l'ampèreheure (Ah), sachant que $1 \text{ A.h} = 3600 \text{ C}$, ou le Coulomb C.

Exemple : Considérons la réaction de la pile Daniell, $Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$. Supposons que l'ion cuivre (II) est limitant, et que l'on a introduit $n_0(Cu^{2+}) = 1.0 \text{ mol}$. Comme un atome de cuivre permet l'échange de **deux** électrons. La capacité vaut $Q = 2[n_0(Cu^{2+})N_A]e = 2n_0(Cu^{2+})\mathcal{F} = 2 \times 96500 = 2.0 \times 10^5 \text{ C} = 54 \text{ A.h}$ où $\mathcal{F}$ est appelé constante de Faraday.

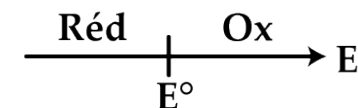
Comment prévoir si une réaction d'oxydo-réduction telle que celle mise en jeu dans une pile est effectivement thermodynamiquement favorisée ?

III Aspects thermodynamiques

1) Domaines de prédominance

On peut représenter sur une échelle de potentiel les **domaines de prédominance** de certaines espèces, dont l'allure est de la forme ci-contre. En effet, d'après la formule de Nernst, si $E > E^{\circ}$, alors

$\frac{a_{ox}}{a_{red}} > 1$, et donc il est vraisemblable que l'espèce oxydée soit plus majoritaire. Cependant, il existe une zone de potentiel où les deux espèces peuvent avoir des proportions similaires, la frontière n'est pas abrupte.



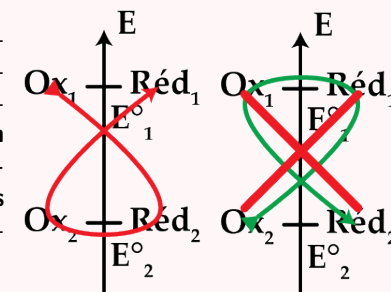
Remarque : pour un solide, on parle de **domaine d'existence**. Par convention, la frontière entre les deux espèces est alors définie comme la limite d'apparition du solide.

2) Réaction prépondérante

Cette représentation va pouvoir nous être utile pour connaître si une réaction d'oxydo-réduction est favorisée. Un oxydant est d'autant plus fort que le potentiel standard du couple est élevé, tandis qu'un réducteur est d'autant plus fort si le potentiel standard du couple est faible. Par conséquent la réaction la plus favorisée thermodynamiquement va faire intervenir l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort. On peut le résumer par une règle schématique :

Règle du gamma

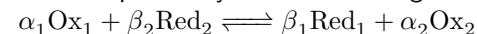
On représente sur un axe vertical les potentiels de chaque couple présent en solution (attention, les potentiels dépendent des concentrations), **la réaction est favorisée si l'on peut tracer un gamma à partir de l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort**. La réaction sera d'autant plus quantitative que l'écart de potentiels sera grand.



⇒ Cf exercice 20.4

3) Détermination de la constante d'équilibre

On va pouvoir justifier la règle précédente en faisant le lien entre potentiel et constante d'équilibre. Considérons deux couples d'oxydo-réduction réagissant selon l'équation



le nombre d'électrons échangés étant n.

A l'équilibre, **les potentiels des différents couples sont égaux**, par conséquent

$$E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} - E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = 0 = E^\circ_2 + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{(a_{\text{Ox}_2})_{(\text{eq})}^{\alpha_2}}{(a_{\text{Red}_2})_{(\text{eq})}^{\beta_2}} \right) - E^\circ_1 - \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{(a_{\text{Ox}_1})_{(\text{eq})}^{\alpha_1}}{(a_{\text{Red}_1})_{(\text{eq})}^{\beta_1}} \right)$$

$$= E^\circ_2 - E^\circ_1 + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{(a_{\text{Ox}_2})_{(\text{eq})}^{\alpha_2}}{(a_{\text{Red}_2})_{(\text{eq})}^{\beta_2}} \frac{(a_{\text{Red}_1})_{(\text{eq})}^{\beta_1}}{(a_{\text{Ox}_1})_{(\text{eq})}^{\alpha_1}} \right) = E^\circ_2 - E^\circ_1 + \frac{0.06}{n} \log (K^\circ(T))$$

tion (vérifiez-le !). On peut ainsi vérifier les allégations du paragraphe précédent :

- Si $\Delta E > 0$, $Q < K^\circ(T)$ et la réaction se produit en sens direct
- Si $\Delta E < 0$, $Q > K^\circ(T)$ et la réaction se produit en sens indirect (ou ne se produit pas si l'on a mis que des réactifs !)
- Si $\Delta E = 0$, $Q = K^\circ(T)$ et la réaction est équilibrée.

Constante d'équilibre

Ainsi la constante d'équilibre de la réaction entre l'oxydant du couple 1 et le réducteur du couple 2 s'exprime sous la forme $K^\circ(T) = 10^{\frac{n(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0.06}}$

De plus, on peut mettre de manière générale la différence de potentiel entre les deux couples sous la forme $\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{K^\circ(T)}{Q} \right)$ où Q est le quotient de réaction

A retenir

Plus l'écart entre les deux potentiels standards est élevé, puis la constante d'équilibre est grande. Si $E^\circ_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E^\circ_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} > 0.25 \text{ V}$, alors $K > 10^4$ et la réaction peut être considérée comme totale.

Enfin, ne pas oublier qu'il y a des **aspects cinétiques** : certaines réactions sont favorisées thermodynamiquement (K grand) mais ne se produisent pas ou alors très lentement !