

Oxydoréduction en phase aqueuse

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 25 mai 2020

Merci à Joachim Galiana pour sa précieuse aide.

Mots-clés : oxydoréduction, nombre d'oxydation, diagramme de prédominance et d'existence, loi de Nernst, dismutation.

Niveau : PCSI

Pré-requis :

- Oxydoréduction (couple oxydant-réducteur) [1S]
- Electronégativité [PCSI]
- Evolution d'un système chimique (avancement, constante d'équilibre, activité) [PCSI]
- Electrocinétique (tension, courant) [PCSI]

Bibliographie :

- Définition IUPAC de nombre d'oxydation (*oxidation state*) [Niveau : ★]
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI* [Niveau : ★]
- Schott, *Chimie : PCSI, MPSI tout-en-un* [Niveau : ★]

Plan proposé

I - Le couple oxydant/réducteur	1
A/ Nombre ou degré d'oxydation	1
B/ Du couple oxydant/réducteur à la demi-équation	2
C/ Diagramme de prédominance et d'existence	3
II - Etude des piles	3
A/ Description d'une électrode	3
B/ Potentiel d'électrode	4
C/ Caractéristiques d'une pile	5
III - Thermodynamique de l'oxydoréduction	5
A/ Utilisation des diagrammes de prédominance	5
B/ Expression de la constante d'équilibre	6
C/ Instabilité d'une espèce	6

Introduction pédagogique

La chimie des solutions est une séquence-phare dans le programme de PCSI puisqu'elle sera régulièrement utilisée dans le cursus des étudiants, notamment en travaux pratiques. On peut alors commencer cette séquence par les réactions d'oxydoréduction car elles sont familières pour les élèves : un certain nombre d'outils ont déjà été présentés en classes de 1S.

Ce cours ne vise à présenter que la thermodynamique des réactions d'oxydoréduction. Il pourra être complété d'un paragraphe spécifique aux titrages potentiométriques à courant nul.

Difficultés :

- comprendre la différence entre domaine d'existence et domaine de prédominance sur un diagramme ;
- les potentiels d'électrode et standard s'exprime par rapport à une référence, mais pas la tension à vide d'une pile.

Exemples de TD :

- étude d'une pile (réactions aux électrodes, tension à vide, capacité) ;
- calcul d'une constante d'équilibre d'oxydoréduction.

Exemples de TP :

- étude de piles (pile Daniell, pile à combustible) ;
- titrage potentiométrique.

Introduction

Définition – Réaction d'oxydoréduction : transfert d'électron(s) entre deux espèces chimiques.

On rencontre beaucoup de réactions d'oxydoréduction dans notre quotidien : la corrosion des métaux, la production du vinaigre, ... Notre organisme est lui-même siège de nombreuses réactions d'oxydoréduction, qui lui fournissent l'énergie nécessaire pour vivre.

Objectifs – Savoir distinguer l'oxydant du réducteur au sein d'un couple.
Prédire si une réaction d'oxydoréduction est thermodynamiquement favorisée.
Déterminer les caractéristiques d'une pile.

I - Le couple oxydant/réducteur

A/ Nombre ou degré d'oxydation

Définition – Nombre ou degré d'oxydation : charge qu'aurait un atome si ses liaisons hétéronucléaires étaient rompues et les électrons de ces liaisons assignés à l'atome le plus électronégatif.

Si l'on considère l'exemple simple de la molécule de dioxyde de carbone, on sait

que $\chi(\text{C}) = 2,55 < \chi(\text{O}) = 3,44$ selon l'échelle de Pauling. On en déduit que le degré d'oxydation du carbone dans cette molécule est +IV (les degrés d'oxydation sont toujours écrits en chiffres latins). Chaque oxygène est au degré d'oxydation +II car doublement lié au carbone.

On pourra d'ailleurs remarquer que l'oxygène est souvent au degré d'oxydation +II. Cela permet d'aisément déterminer le degré d'oxydation d'une espèce lorsque l'on ne connaît pas la structure de Lewis de la molécule. Par exemple, dans l'ion permanganate MnO_4^- , le manganèse est au degré d'oxydation +VII. En effet, **la somme des degrés d'oxydation des atomes d'une molécule doit être égale à sa charge** :

$$do(\text{MnO}_4^-) - 2 \times 4 = -1 \Leftrightarrow do(\text{MnO}_4^-) = 8 - 1 = 7.$$

Les exceptions à la règle sont pour les peroxydes et pour le dioxygène car l'oxygène est lié à un autre atome d'oxygène donc il n'y a pas de différence d'électronégativité entre les deux. Ainsi, le degré d'oxydation de chaque oxygène dans O_2 est nul.

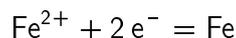
On peut également établir que le degré d'oxydation de l'hydrogène est généralement +I. En effet, l'hydrogène est presque toujours monovalent et son électronégativité est souvent plus faible que celle des autres atomes. Ainsi, dans l'ion hypochlorite HClO , le degré d'oxydation du chlore vaut +I.

On définit alors l'**oxydant** d'un couple l'espèce possédant le degré d'oxydation le plus élevé et le **réducteur** celui de plus faible degré d'oxydation.

B/ Du couple oxydant/réducteur à la demi-équation

On peut utiliser la notion de nombre d'oxydation pour déterminer la demi-équation entre deux espèces d'un même couple.

Si l'on prend l'exemple simple du couple Fe^{2+}/Fe , on a que Fe est au degré d'oxydation 0 et Fe^{2+} au degré d'oxydation +II. Fe^{2+} est donc l'oxydant du couple et il doit perdre deux électrons, pour former Fe :



On peut retenir que dans une demi-équation d'oxydoréduction, le nombre d'électrons échangés est égal à la **différence de degrés d'oxydation** entre les deux espèces du couple. On observe également que l'oxydant est l'espèce qui **capte** des électrons, tandis que le réducteur les **cède**.

On considère désormais le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Le degré d'oxydation de MnO_4^- vaut +VII tandis que celui de Mn^{2+} vaut +II. Pour écrire la demi-équation associée, on suit l'algorithme suivant :

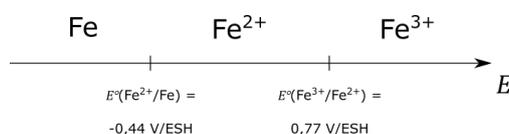
1. On écrit l'oxydant à gauche du signe égal, le réducteur à droite (on équilibre éventuellement le nombre d'atomes autre que l'oxygène ou l'hydrogène) et on ajoute à l'oxydant autant d'électrons que la différence de degré d'oxydation entre les deux espèces : $\text{MnO}_4^- + 5 e^- = \text{Mn}^{2+}$;
2. On équilibre le nombre d'oxygène de part et d'autre du signe égal en ajoutant des molécules d'eau : $\text{MnO}_4^- + 5 e^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$;

3. On équilibre le nombre d'hydrogène de part et d'autre du signe égal en ajoutant des protons : $\text{MnO}_4^- + 5 e^- + 8 \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$;
4. On vérifie que la demi-équation est bien équilibrée en termes de charges.

C/ Diagramme de prédominance et d'existence

Chaque couple oxydant/réducteur est caractérisé par un **potentiel standard** noté E° . Si l'on impose un potentiel E supérieur à ce potentiel standard, l'oxydant du couple prédomine. C'est l'inverse si $E < E^\circ$.

On trace alors un diagramme de prédominance et d'existence pour un couple pour des espèces consécutives :



On parle de domaine d'existence si l'espèce est solide (ici Fe) et de prédominance si l'espèce est soluble en phase aqueuse (ici Fe^{2+} et Fe^{3+}) : on peut observer Fe^{2+} et Fe^{3+} dans la même phase mais pas Fe.

II - Etude des piles

A/ Description d'une électrode

Définition – Pile : dispositif chimique pouvant fournir de l'électricité à un circuit extérieur. Elle est constituée de deux **demi-piles** auxquelles sont associées deux couples oxydant-réducteur séparés par une membrane laissant passer certains ions pour assurer l'électroneutralité de l'ensemble.

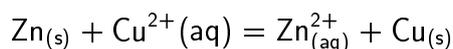
Demi-pile est synonyme d'**électrode**. Elle est au moins constituée d'une partie métallique assurant la conduction des électrons avec le circuit électrique et d'un **électrolyte** (phase aqueuse où les ions assurent le transport de charges).

Pour qu'une pile fonctionne, il faut observer une oxydation à l'une des électrodes et une réduction à l'autre. On appelle alors **anode** l'électrode siège de l'oxydation. Elle possède une **polarité négative**. La **cathode** est l'électrode siège d'une réduction et elle possède une **polarité positive**.

Exemple – La pile Daniell

On observe l'oxydation du zinc : $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2 e^-$ et la réduction des ions cuivre (II) : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- = \text{Cu}_{(s)}$. On en déduit que le compartiment contenant le zinc est l'anode et celui contenant le cuivre est la cathode.

On peut écrire la **réaction de fonctionnement de la pile** en équilibrant le nombre d'électrons échangés entre les deux couples. Pour la pile Daniell, ce n'est pas la peine :



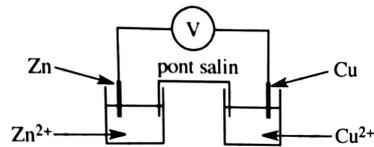


Figure 1 – Schéma d'une pile Daniell (Source : Fosset (p. 939)).

Remarque – L'écriture de la phase dans laquelle se situe chaque espèce est très importante pour la suite.

Le pont salin joue le rôle de membrane. Il laisse circuler des ions K^+ et NO_3^- pour assurer l'électroneutralité des deux compartiments, mais pas les ions Zn^{2+} ni Fe^{2+} .

Remarque – Les différents types d'électrodes sont traités dans le Fosset (p. 946).

B/ Potentiel d'électrode

Définition – **Potentiel d'électrode** : force électromotrice entre l'électrode et une électrode de référence.

La référence absolue en électrochimie est l'**électrode standard à hydrogène** (ESH). Il s'agit d'une électrode **hypothétique** constituée d'un fil de platine, d'une solution contenant des ions H^+ d'activité égale à 1 et du dihydrogène dissous à la pression partielle $p^\circ = 1$ bar. Son potentiel d'électrode a été fixé arbitrairement à 0 V, quelle que soit la température.

L'expression du potentiel d'électrode peut être obtenue à partir de la **loi de Nernst**. Pour l'anode, on a :

$$E_{anode} = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a(Zn_{(aq)}^{2+})}{a(Zn_{(s)})} \right) = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[Zn^{2+}]}{c^\circ} \right) \quad (1)$$

avec T la température, R la constante des gaz parfaits, $n = 2$ le nombre d'électrons échangés au sein du couple et \mathcal{F} la constante de Faraday, si la solution est diluée.

Le potentiel d'électrode, tout comme le potentiel standard, s'expriment en volt et sont relatif à l'électrode standard à hydrogène. On le figure par "/ESH", comme sur le diagramme de prédominance de la partie I -C/. A ce propos, si l'on souhaite tracer un diagramme de prédominance et d'existence pour des couples, il faut plutôt écrire les potentiels d'électrodes que les potentiels standard.

On peut de même écrire pour la cathode :

$$E_{cathode} = E^\circ(Cu^{2+}/Cu) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[Cu^{2+}]}{c^\circ} \right) \quad (2)$$

C/ Caractéristiques d'une pile

Un certain nombre de grandeur caractérisent une pile. Dans cette partie, on se focalisera sur sa tension à vide et sa capacité.

La **tension à vide** U d'une pile ou sa **force électromotrice** (fém) correspond à la différence de potentiel entre les deux électrodes si aucun courant ne traverse la pile. On pose par convention : $U = E_{cathode} - E_{anode}$.

Pour la pile Daniell, $U = 1,1$ V si les concentrations en ions cuivre (II) et en ions zinc (II) sont égales initialement.

Remarque – La tension à vide s'exprime simplement en volt car les deux potentiels d'électrodes utilisés sont calculés par rapport à l'ESH.

On peut également calculer la **capacité** de la pile, à savoir la charge maximale qu'elle peut fournir au cours de sa décharge. Pour la calculer, on détermine quel est le réactif limitant et quelle est la relation entre sa quantité de matière et la charge qui circule. Dans le cas de la pile Daniell, le réactif limitant est l'ion Cu^{2+} . Or, lorsqu'un ion Cu^{2+} est consommé, deux électrons sont échangés. Alors, d'après la **loi de Faraday** :

$$Q_{max} = n(e^-) \mathcal{F} = \frac{n(\text{Cu}^{2+})}{2} \mathcal{F} = \frac{c(\text{Cu}^{2+}) V_{cathode}}{2} \mathcal{F} \quad (3)$$

Application numérique – $Q_{max} = 48$ C.

Remarque – La définition du Fosset est incorrecte. Il faut considérer celle du Schott.

Données

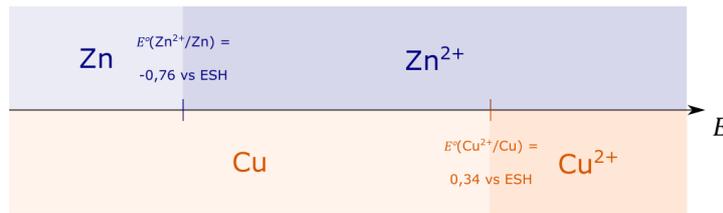
- $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34$ V/ESH à 25 °C ;
- $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76$ V/ESH à 25 °C ;
- $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{Zn}^{2+}) = 0,010$ mol/L ;
- $V_{anode} = V_{cathode} = 100$ mL ;
- $\mathcal{F} = 96\,500$ C/mol.

III - Thermodynamique de l'oxydoréduction

A/ Utilisation des diagrammes de prédominance

On peut visualiser le caractère thermodynamiquement favorable d'une réaction d'oxydoréduction à l'aide des diagrammes de prédominance et d'existence.

Sur le diagramme, on voit que le zinc métallique et les ions cuivre (II) existent dans des domaines de potentiels différents. Ceci implique qu'il y a une réaction thermodynamiquement favorisée entre ces deux espèces.



On peut également obtenir ce résultat par le calcul de la constante d'équilibre de la réaction.

B/ Expression de la constante d'équilibre

On peut utiliser la loi de Nernst pour déterminer la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction. On reprend l'exemple de la pile Daniell.

L'équilibre chimique correspond à l'égalité des potentiels d'électrode. Alors :

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ} \right) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^\circ} \right) \quad (4)$$

On réarrange l'équation pour isoler d'une part les concentrations, d'autre part les potentiels standard :

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^\circ} \right) - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ} \right) = \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right)$$

$$\Leftrightarrow \exp \left(\frac{2\mathcal{F}}{RT} (E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})) \right) = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

On reconnaît l'expression de la constante de l'équilibre de fonctionnement de la pile Daniell :

$$K^\circ = \exp \left(\frac{2\mathcal{F}}{RT} (E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})) \right) \quad (5)$$

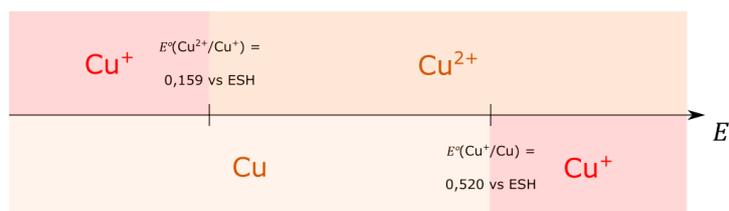
On remarque alors que la réaction d'oxydoréduction est thermodynamiquement favorisée si $K^\circ \gg 1 \Leftrightarrow E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) > 0$. De manière générale, la réaction prépondérante est celle entre le meilleur oxydant (ici Cu^{2+}) et le meilleur réducteur (ici Zn^{2+}).

C/ Instabilité d'une espèce

Toutes les espèces ne sont pas stables en solution aqueuse, c'est par exemple le cas de l'ion cuivre (I). Si l'on représente le diagramme de prédominance et d'existence des espèces du cuivre, on observe qu'il pourrait exister dans deux domaines de potentiel disjoints.

Ceci induit une réaction thermodynamiquement favorisée où les ions cuivre (I) jouent à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur et appelée **dismutation** :





Si l'on calcule la constante de cet équilibre, on trouve $K^\circ = 10^6 \gg 1$.

La réaction inverse de la dismutation est la **rétrodismutation** ou **médiamutation**.

Conclusion

Dans ce cours, on a introduit un certain nombre d'outils permettant de décrire les réactions d'oxydoréduction. Premièrement, le nombre d'oxydation permet de déterminer l'oxydant et le réducteur d'un couple et d'équilibrer la demi-équation qui les relie. Ensuite, les diagrammes de prédominance et d'existence permettent de comparer des couples et de déterminer quelles réactions d'oxydoréduction sont favorisées thermodynamiquement. Enfin, la loi de Nernst permet d'exprimer le potentiel d'électrode, ce qui permet de déterminer la tension à vide d'une pile ou encore la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction.

On a finalement vu que certaines espèces pouvaient être instables en milieu aqueux car sujettes à une dismutation. Dans le cours sur la complexation, on verra comment stabiliser ces espèces à l'aide de ligands.