

L'oxydoréduction

1. Les réactions d'oxydoréduction

On peut prendre quelques exemples :

- $\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$
- $2 \text{CuO} + \text{C} \rightarrow 2 \text{Cu} + \text{CO}_2$
- $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}$

On met en évidence ici le rôle de l'oxygène. Mais sa présence n'est pas indispensable pour avoir des réactions de type semblable :

- $\text{Cu} + \text{S} \rightarrow \text{CuS}$
- $2 \text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$

a. Définitions

Une réaction d'oxydation correspond à une perte d'électrons :

- $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$
- $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

et donc de façon générale : $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n \text{e}^-$

Une réaction de réduction correspond à un gain d'électrons :

- $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$
- $\text{O}_2 + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{O}^{2-}$

b. Les couples redox

La réaction est constituée de 2 $\frac{1}{2}$ réactions, une oxydation et une réduction. L'équilibre de la réaction se faisant en assurant l'échange du même nombre d'électrons.

- $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ et $\text{O}_2 + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{O}^{2-}$ donne $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

c. Les nombres d'oxydation

Pour les ions complexes, le nombre d'électrons échangés et l'équilibre de la réaction ne sont pas toujours évidents.

Leur détermination repose sur les règles suivantes :

- Le nombre d'oxydation d'un corps pur simple est égal à 0.
- Le nombre d'oxydation d'un élément qui se présente sous la forme d'un ion simple est égal à la charge de cet ion.
- En général, dans un composé, molécule ou ion, le nombre d'oxydation de l'hydrogène est égal à +I et celui de l'oxygène à -II.
- Le nombre d'oxydation d'un composé est égal à la somme des nombres d'oxydation des éléments qui le forme. Cette somme est égale à 0 pour une molécule et à la charge de l'ion pour un ion complexe.

Ainsi, P dans H_3PO_4 est à l'état d'oxydation + V, Mn dans MnO_4^- est à l'état + VII, Cr dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ à l'état + V...

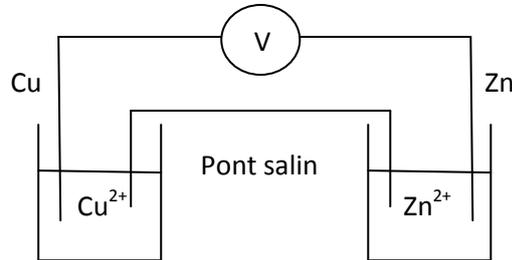
On écrira donc les réactions :

- $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

2. Les cellules électrochimiques

Considérons la réaction spontanée : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$.

Il est simple de la mettre en œuvre en plongeant du zinc dans une solution de sulfate de cuivre. En séparant les 2 ½ réactions dans 2 compartiments, on constitue une pile Daniell :



Le voltmètre indique une tension de 1,1 V. Le zinc constitue l'anode qui est le pôle – donneur d'électrons, le cuivre est la cathode pôle + capteur d'électrons.

a. La loi de Faraday

A partir de la relation de définition de l'intensité du courant, $Q = I t = n |e^-|$, on obtient la relation de Faraday qui donne la masse de produit formé durant la réaction : $m = n \frac{M I t}{N e}$ où M est la masse molaire, I l'intensité du courant, t le temps, n le nombre d'électrons échangés dans la réaction redox. On note souvent $N |e^-| = 1 F = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} = 96500 \text{ C}$ que l'on appelle le Faraday.

b. La relation de Nernst

Nous avons vu la relation $\Delta G_0^T = -RT \ln K$. L'énergie libre correspond à une fem aux bornes de la pile et donc $\Delta G_0^T = -nFE$.

On écrit cette relation sous la forme : $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln K$.

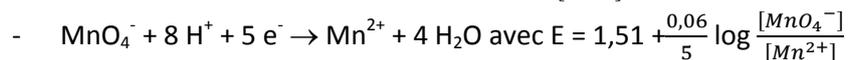
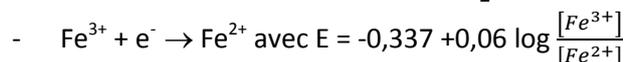
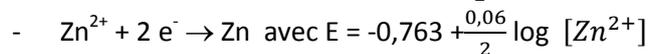
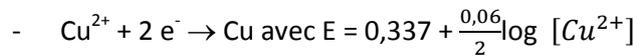
Comme à 25°C, $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059$, on a finalement :

$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log K$ avec $K = \frac{[Ox]^y}{[Red]^x}$ pour la relation générale : $x \text{ Red} \rightarrow y \text{ Ox} + n e^-$

c. Les potentiels d'électrode

L'électrode de référence correspond à H^+/H_2 dont le potentiel vaut 0 dans les conditions standards avec $p = 1 \text{ bar}$ et $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En fonction du pH, on obtient donc pour $2 \text{ H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2$, le potentiel d'électrode : $E_0 = -0,06 \text{ pH}$.

Quelques exemples :

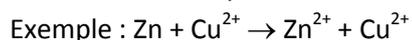


3. Conséquences

a. Sens des réactions redox

D'un point de vue thermodynamique, le sens de la réaction est donné par le couple qui a le plus fort pouvoir oxydant soit le potentiel le plus élevé : $E_1 > E_2$ implique que le couple 1 va oxyder le couple 2 et $\text{ox } 1 + \text{red } 2 \rightarrow \text{red } 1 + \text{ox } 2$.

Naturellement, ceci sous réserve que la cinétique le permette en plus des conditions de température et de concentration.

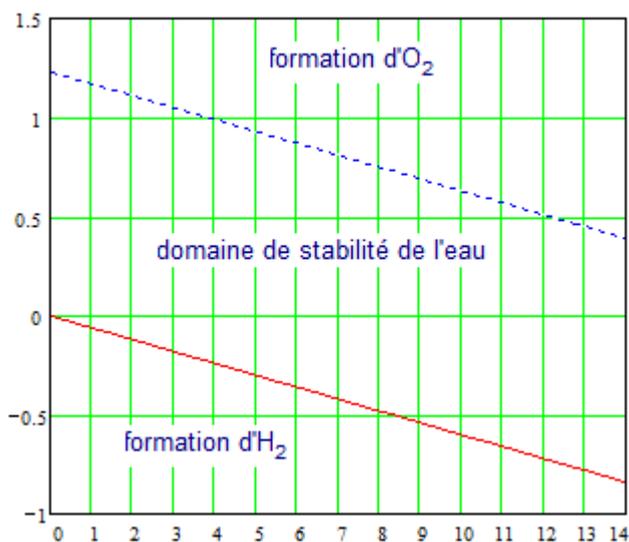


b. Diagramme de Pourbaix de l'eau

L'eau est soumise à 2 réactions redox :

- $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ avec $E = -0,06 \text{ pH}$
- $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ avec $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

On peut représenter le diagramme suivant :



Exemples :

Le fluor avec F_2/F^- tel que $E = 2,87 \text{ V}$ conduira à $\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{F}^- + 2 \text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2$

Le sodium avec Na^+/Na tel que $E = -2,71 \text{ V}$ conduira à $\text{Na} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2$

c. Dosages potentiométriques

On réalise les dosages de façon analogue aux dosages pH-métriques ou conductimétriques.

Typiquement, le dosage des ions Fe^{2+} dans le sel de Mohr par les ions MnO_4^- .

d. La chaîne électrochimique des métaux

Il est utile de connaître d'un point de vue pratique l'ordre d'électropositivité des métaux courants et donc de savoir comment ils sont plus ou moins sensibles à l'oxydation.

On retient l'ordre suivant Al, Zn, Fe, Pb, H, Cu, Ag, Au...