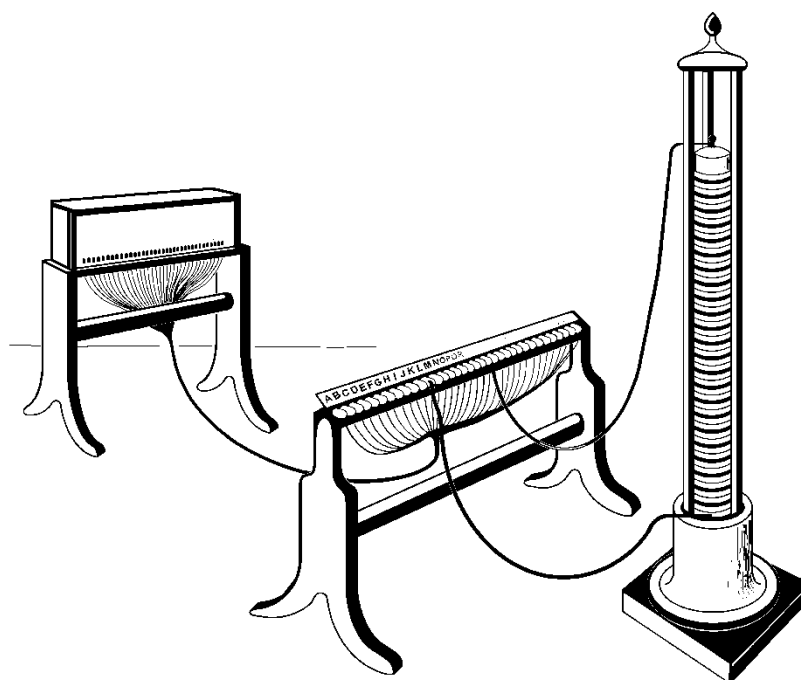


Les oxydoréductions (réactions redox)

Une réaction redox est une réaction dans laquelle des électrons sont transférés d'une espèce chimique à une autre. Ces électrons peuvent migrer seuls, ou alors être apportés par un atome ou un groupe d'atomes sur lequel ils sont fixés.

Beaucoup de phénomènes mettent en cause les réactions redox : la respiration, la fermentation d'un jus de fruit, la décharge d'une pile, le fer qui rouille, la photographie, etc.

L'illustration montre une des premières applications techniques des réactions redox : le télégraphe de Soemmering. Construit en 1809, il permettait d'envoyer des messages à quelques kilomètres par simple électrolyse à distance de l'eau. Le système comprenait 26 canaux séparés, un par lettre de l'alphabet allemand. Le dégagement de dihydrogène observé sur les canaux du terminal de réception permettait la reconstitution du message.



Approche expérimentale

Jetons une pièce en aluminium dans une éprouvette contenant un peu de brome liquide Après peu de temps, on assiste à un spectaculaire feu d'artifice : le métal brûle vivement dans le brome, la combustion produisant une abondante fumée de bromure d'aluminium avec projection d'étincelles.

Que s'est-il passé ?

L'aluminium a ; sa charge s'est modifiée de trois unités vers les valeurs positives.

Formellement, on écrit :

On dit que l'aluminium s'est

On peut poser une première définition (provisoire) :
.....

En même temps, le brome a ; sa charge s'est modifiée d'une unité vers les valeurs négatives. Formellement, on écrit :

On dit que le brome s'est

On peut poser une deuxième définition (tout aussi provisoire) :
.....

Les deux phénomènes ci-dessus sont simultanés : tous les électrons rejetés par une espèce chimique (le donneur d'électrons, le réducteur) sont récupérés par l'autre espèce chimique (le receveur d'électrons, l'oxydant). La réaction globale (.....) est obtenue en combinant linéairement les deux demi-réactions :

Dans certaines réactions impliquant des espèces moléculaires :

on ne remarque pas immédiatement qu'il y a transfert d'électrons ! Il faut pour cela dessiner les espèces impliquées en tenant compte de la polarité de certaines liaisons :

Ce type de notation étant peu pratique, il a été développé la notion de « degré d'oxydation ».

Les degrés d'oxydation

Le degré d'oxydation (d.o.) d'un élément dans un composé est une charge formelle, obtenue

- en transformant toutes les charges partielles δ^+ et δ^- en charges entières

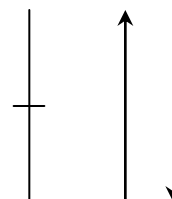
- ou, ce qui revient au même, en attribuant conventionnellement chaque paire liante au plus électronégatif des atomes qu'elle relie.

Dans une formule, le d.o. est noté en chiffres romains exactement au-dessus du symbole de l'élément. A la suite d'un nom, le d.o. est noté en chiffres romains entre parenthèses.

On peut alors poser les définitions (définitives) suivantes :

Oxydation = demi-réaction impliquant une du degré d'oxydation.

Réduction = demi-réaction impliquant un du degré d'oxydation.



Exemples :



Trucs pour déterminer rapidement les d.o. :

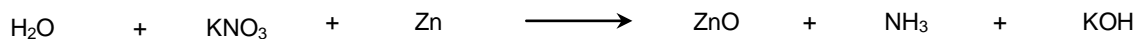
- 1) Tout à fait logiquement, lorsqu'une molécule est neutre, la somme des d.o. de chaque atome doit être nulle. En effet, Par extension, on en déduit que
- 2) Dans les composés covalents, on constate que l'**oxygène** (très électronégatif) a systématiquement le d.o., sauf lorsqu'il est lié à lui-même (dioxygène O_2 : d.o. = ; peroxydes R-O-O-R' : d.o. =).
- 3) Dans les composés covalents, on constate que l'**hydrogène** (très peu électronégatif) a systématiquement le d.o., sauf lorsqu'il est lié à lui-même (dihydrogène H_2 : d.o. =). Associé à un métal, l'hydrogène (un non-métal, rappelons-le) reçoit un électron et devient l'anion hydrure H^- : d.o. =
- 4) Les degrés d'oxydation possibles pour chaque élément se trouvent dans les tables.

Equilibrer une réaction d'oxydoréduction

Il s'agit maintenant de trouver une méthode pour équilibrer les équations d'oxydoréduction. Nous distinguerons deux cas, selon que la réaction a lieu en solution aqueuse ou non.

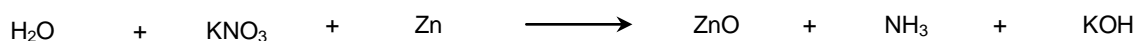
Equilibrer une réaction d'oxydoréduction en milieu anhydre (eau ≠ solvant)

Visiblement, la réaction

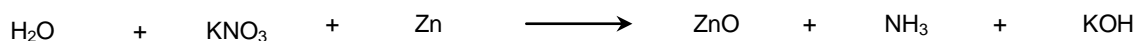


se passe en milieu anhydre. En effet :
.....
..... . La méthode pour équilibrer ce type de réaction peut être décrite par les 5 étapes suivantes :

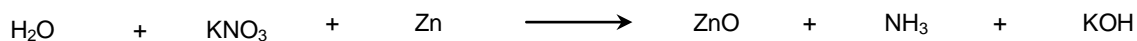
1) Déterminer tous les degrés d'oxydation :



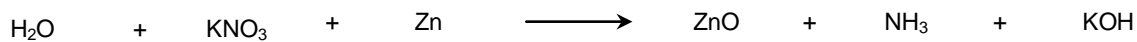
2) Repérer les degrés d'oxydation qui changent :



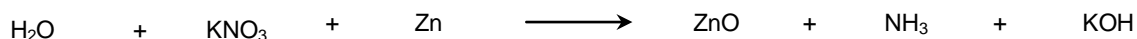
3) Ajouter des flèches pour montrer les transferts d'électrons :



4) Multiplier les coefficients pour équilibrer les transferts d'électrons :



5) Equilibrer les autres éléments :



Equilibrer une réaction d'oxydoréduction en milieu aqueux (eau = solvant)

En solution aqueuse, les sels sont dissociés (dans la mesure où ils sont solubles). De plus, les acides forts et les bases fortes sont protolysées. Equilibrer une telle réaction n'est donc pas toujours chose simple, et il faut respecter deux principes de base :

- 1) On équilibre *séparément* les deux demi-réactions
- 2) On introduit les espèces telles qu'elles *existent réellement* dans l'eau, en *tenant compte du milieu* (acide = riche en ions, neutre, basique = riche en ions

Illustrons la méthode par les deux problèmes suivants, en milieu respectivement acide et basique :

Problème 1 Lorsque l'on mélange une solution acide contenant des ions Mn^{2+} à une solution contenant des ions BiO_3^- , on observe la formation de permanganate MnO_4^- et de Bi^{3+} .

- 1) Choisir librement une des demi-réactions et y équilibrer l'élément impliqué :
- 2) Rajouter les éléments manquants : d'abord l'oxygène sous forme de H_2O , puis l'hydrogène sous forme de H^+ :
- 3) Equilibrer les charges (on peut se servir des d.o.) :
- 4) Idem pour l'autre demi-réaction !
- 5) Equilibrer oxydation et réduction pour respecter la condition « nombre d' e^- gagnés = nombre d' e^- perdus » :
- 6) Faire le bilan (simplification) et les vérifications d'usage.

Problème 2 Lorsque l'on mélange une solution contenant du $\text{Cr}(\text{OH})_3$ à une solution contenant de l'hypobromite OBr^- , on observe la formation de bromure et de chromate. Le milieu est initialement basique.

1) Choisir librement une des demi-réactions et y équilibrer l'élément impliqué :

2) Rajouter les éléments manquants : d'abord l'oxygène sous forme de H_2O , puis l'hydrogène sous forme de H^+ :

3) Corriger le milieu en neutralisant si nécessaire les ions H^+ avec des ions OH^- :

4) Equilibrer les charges (on peut se servir des d.o.) :

5) Idem pour l'autre demi-réaction !

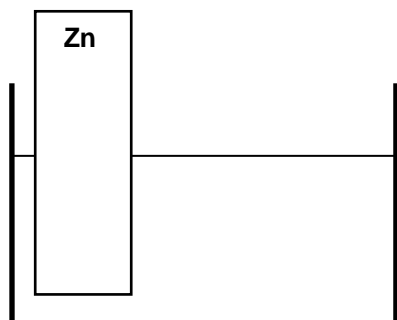
6) Equilibrer oxydation et réduction pour respecter la condition « nombre d' e^- gagnés = nombre d' e^- perdus » :

7) Faire le bilan (simplification) et les vérifications d'usage.

Savoir si une réaction est possible : échelle d'oxydoréduction

1^{ère} expérience

Plongeons une plaque de zinc dans une solution de sulfate de cuivre II 1.00 mol/L ^{a)} :



Observations :

1)

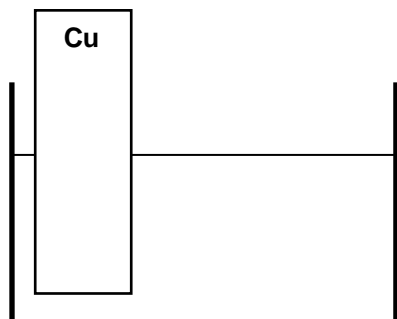
2)

On en déduit que le zinc s'oxyde / se réduit facilement / difficilement Zn est un bon oxydant / réducteur

On en déduit également que le cuivre II s'oxyde / se réduit facilement / difficilement Cu²⁺ est un bon oxydant / réducteur

2^{ème} expérience

Plongeons une plaque de cuivre dans une solution de sulfate de zinc II 1.00 mol/L ^{b)} :



Observations :

1)

2)

On en déduit que le zinc II s'oxyde / se réduit facilement / difficilement Zn²⁺ est un mauvais oxydant / réducteur

On en déduit également que le cuivre s'oxyde / se réduit facilement / difficilement Cu est un mauvais oxydant / réducteur

Ainsi donc, un bon réducteur (.....) se transforme en un (.....), et un bon oxydant (.....) se transforme en un (.....). Comme pour les couples acide/base, les couples oxydant/réducteur ont été placés dans une échelle. ATTENTION : DANS LES TABLES NUMERIQUES, L'ECHELLE OXRED EST INVERSEE PAR RAPPORT A L'ECHELLE ACIDE/BASE.

^{a)} Le sulfate de cuivre II est dissous suite à la réaction :

^{b)} Le sulfate de zinc II est dissous suite à la réaction :

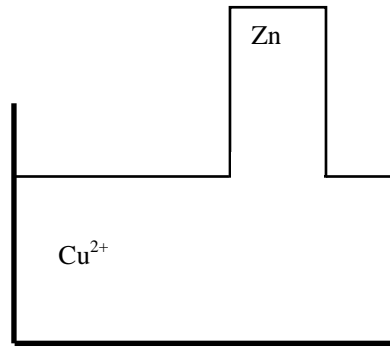


La table s'interprète facilement : si un bon oxydant est mis en contact avec un bon réducteur, une réaction a lieu. Cette réaction est complète :

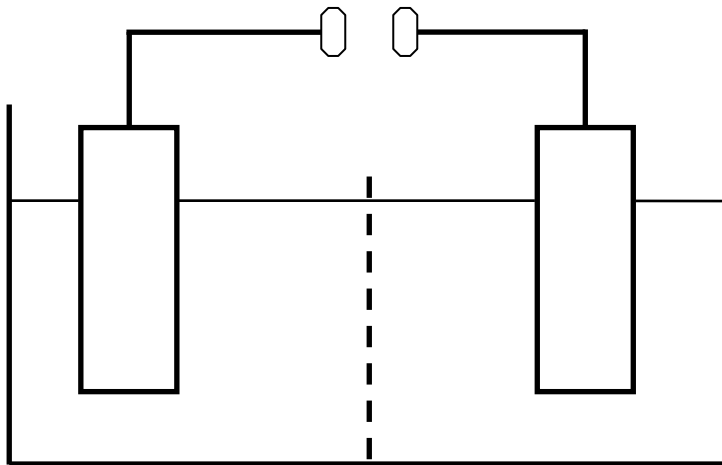
Par contre, si un mauvais oxydant est mis en contact avec un mauvais réducteur, aucune réaction ne se passe. Il n'y a même pas d'équilibre :

Les piles électriques

Un objet en métal réducteur tel que le zinc, plongé dans une solution de Cu^{2+} , se recouvre de cuivre à la suite d'une réaction d'oxydoréduction : Zn cède deux électrons à tous les ions Cu^{2+} qui entrent en contact avec sa surface. La solution s'enrichit alors en ions Zn^{2+} et s'appauvrit en ions Cu^{2+} .



Il est possible toutefois de contraindre les électrons à suivre un chemin passant par l'extérieur du dispositif réactionnel : il suffit d'empêcher le contact direct entre Zn et Cu^{2+} . Ainsi, on pourra bénéficier du courant électrique engendré et faire fonctionner un moteur (par exemple).



Deux compartiments d'un récipient sont séparés par une paroi poreuse (= semi-perméable). L'un contient une électrode de zinc plongée dans une solution de ZnSO_4 , l'autre une électrode de cuivre immergée dans une solution de CuSO_4 .

Zn en s'oxydant en Zn^{2+} libère des électrons qui s'accumulent sur l'électrode ; celle-ci acquiert donc une charge électrique

Cu^{2+} en se réduisant en Cu arrache des électrons à l'électrode de droite, qui s'appauvrit donc en charges négatives, et par conséquent acquiert une charge électrique

On obtient de la sorte une source de tension. Il suffit de relier les deux électrodes par un conducteur pour que naisse un courant *électronique*, circulant d'une électrode à l'autre au sein des métaux. En revanche, si les deux bornes ne sont pas reliées par un conducteur, la réaction chimique s'arrête aussitôt.

Quelle est la fonction de la paroi poreuse ? Si cette paroi était étanche, le fonctionnement de la pile enrichirait le compartiment de gauche en ions et aurait tendance à le chargertivement. Les charges ainsi accumulées empêcheraient les électrons de quitter le zinc, si bien que la pile ne pourrait pas marcher plus d'une fraction de seconde. De même, l'appauvrissement en ions dans le compartiment de droite empêcherait les électrons

d'arriver sur le cuivre. Si on supprimait la paroi entre les deux compartiments, les deux solutions se mélangeraient, l'oxydoréduction aurait bien lieu, mais comme vu dans la figure précédente, on ne pourrait pas utiliser le courant électrique. En revanche, en séparant les deux compartiments de la pile par une paroi "poreuse", on empêche le mélange des deux solutions et le contact direct entre Zn et Cu^{2+} , mais on permet toutefois aux ions de migrer au fur et à mesure de la réaction d'un compartiment à l'autre, et de maintenir ainsi l'équilibre des charges électriques. Au sein des solutions circule alors un courant *ionique*.

L'électrode de zinc s'oxyde : c'est une électrode, car elle est consommée lors de la réaction. L'électrode de cuivre ne sert qu'à établir le contact électrique avec l'électrolyte : on pourrait remplacer le cuivre par n'importe quel autre métal non réactif sans changer le fonctionnement de la pile. Toutefois, cette électrode augmente de masse puisque du cuivre s'y dépose : elle est donc aussi active. De même, on peut distinguer entre ions actifs : et ions inertes :

La tension mesurée aux bornes de la pile vaut :

Est-il possible de prévoir cette tension ? Oui, lorsqu'on calcule l'écart entre les potentiels normaux de réduction E_0 des couples incriminés :

Attention, les valeurs de E_0 dépendent de la concentration des espèces actives, de la température et de la pression (pour les gaz). Les valeurs tabulées correspondent à des conditions bien précises :

- concentration des ions actifs =
- température =
- pression =

Il existe des formules permettant de calculer les potentiels de réduction (ils ne sont plus *normaux*) pour des conditions différentes.

Exemples de quelques piles

Pile de Leclanché :

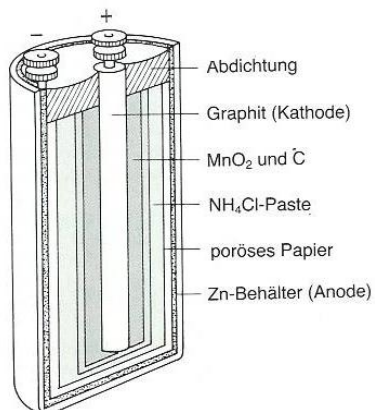
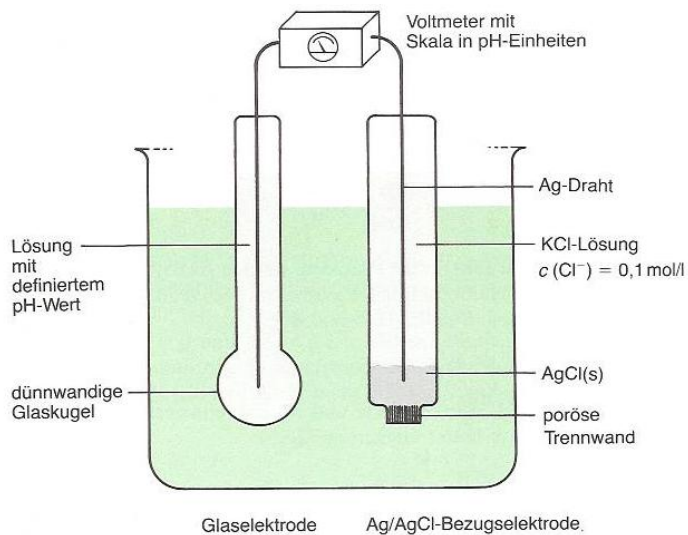
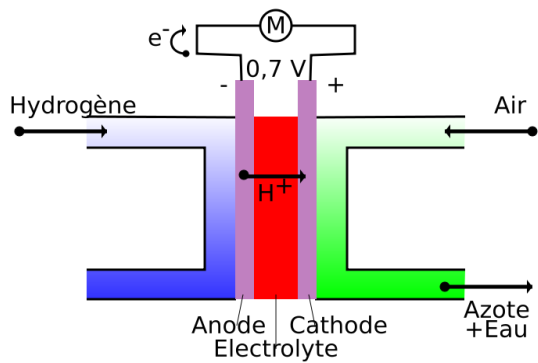


Abb. 20.11
Das Leclanché-Element

Electrode pH :

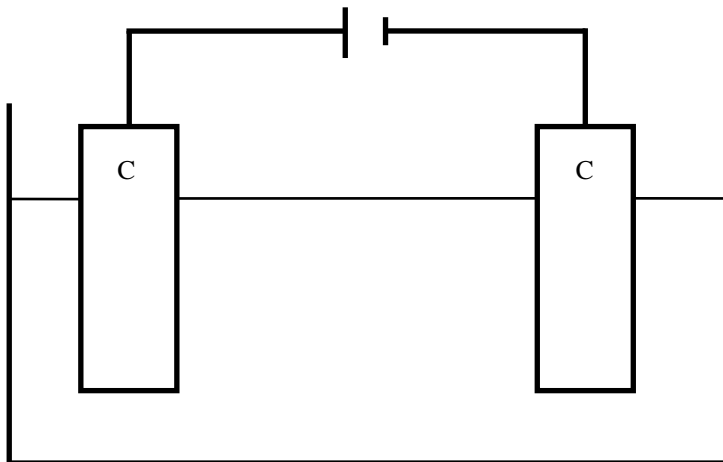


Pile à combustible :



L'électrolyse

Faisons passer un courant continu à travers une solution d'acide sulfurique :



L'électrode positive attire les ions et l'électrode négative attire les ions
..... . Ce phénomène est appelé « migration ionique ».

Dès qu'elles entrent en contact avec les électrodes, certaines espèces sont susceptibles de se réduire ou de s'oxyder :

Règle générale :

- Quand plusieurs espèces chimiques sont oxydables, c'est l'espèce chimique la plus facile à oxyder (= le réducteur le plus fort) qui est oxydée en premier.
- Quand plusieurs espèces chimiques sont réductibles, c'est l'espèce chimique la plus facile à réduire (= l'oxydant le plus fort) qui est réduite en premier.

L'équation bilan fait croire à tort que seule l'eau est nécessaire à la réaction. En réalité, la présence d'un électrolyte est indispensable pour assurer la conductivité de la solution.

Il existe cependant des exceptions à cette règle, notamment lorsque la réaction prévue par la règle est trop lente dans les conditions de l'expérience. Les molécules H_2O ou les ions H^+ ou OH^- réagiront à la place des espèces prévues.

Quelques ions non déchargeables en solution aqueuse :

cations : Li^+ Cs^+ Rb^+ K^+ Na^+ Mg^{2+} Sr^{2+} Ba^{2+} Be^{2+} Al^{3+} les molécules d'eau sont réduites à leur place

anions : F^- SO_4^{2-} NO_3^- CO_3^{2-} PO_4^{3-} les molécules d'eau sont oxydées à leur place

Quelques ions déchargeables en solution aqueuse :

cations : Mn^{2+} Zn^{2+} Cr^{3+} Fe^{2+} Cd^{2+} Co^{2+} Ni^{2+} Sn^{2+} Pb^{2+} Sb^{3+} As^{3+} Bi^{3+} Cu^{2+} en solution concentrée

H^+ Ag^+ Hg^{2+} Pt^{2+} Au^{3+} en solution diluée ou concentrée

anions : OH^- Cl^- Br^- I^- HCOO^- CH_3COO^- en solution concentrée.

La masse du produit formé est calculée par la loi de Faraday (p. 221 du Formulaires et Tables) :

Remarque : Lors de l'électrolyse de sels fondus, tous les ions sont évidemment déchargeables. Mais la réaction est souvent imprévisible, étant donné que la table des couples redox est inutilisable. Ainsi la fabrication de l'aluminium à partir de son minerai, la bauxite, qui contient essentiellement de l'alumine Al_2O_3 : la bauxite fondant vers $2000\text{ }^\circ\text{C}$, on abaisse sa température de fusion à quelque $1000\text{ }^\circ\text{C}$ en y ajoutant de la cryolithe Na_3AlF_6 . Mais c'est bel et bien l'alumine qui s'électrolyse !