

Chimie Analytique I: Chapitre 12

Les réactions redox

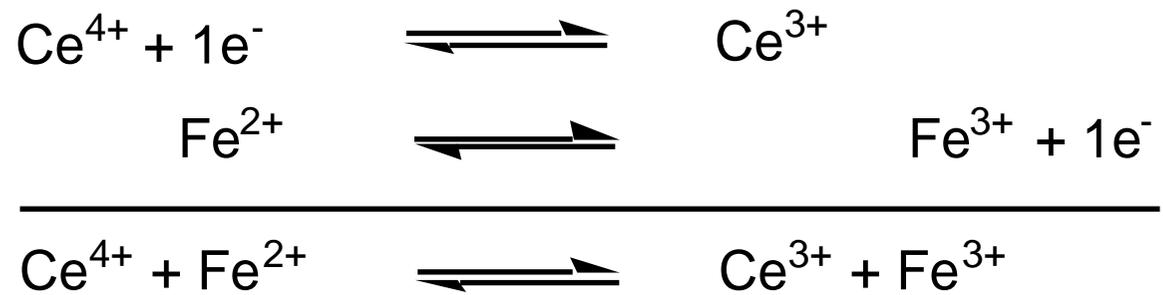
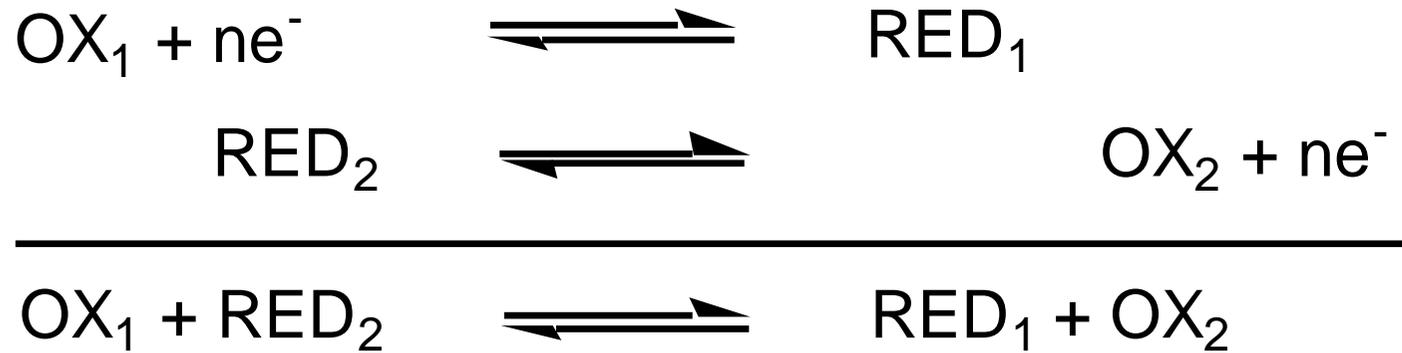
12.1 Préambule

Définition. Une réaction d'oxydo-réduction (ou redox) est une réaction qui implique un transfert d'électrons d'un réactif à un autre.

Un **oxydant** est un accepteur d'électrons.

Un **réducteur** est un donneur d'électrons.

Tout comme dans le cas des réactions acido-basiques, deux couples sont impliqués dans une réaction redox. On parle des deux **demi-réactions**.

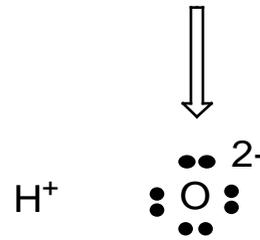
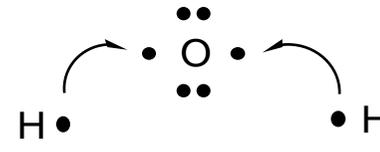
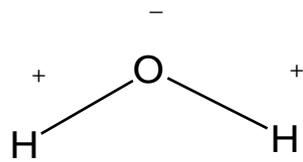


12.2 Equilibrage des réactions redox

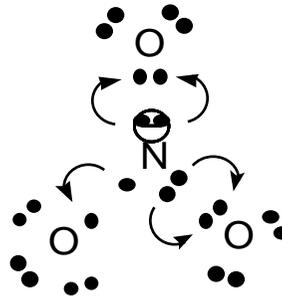
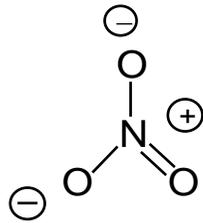
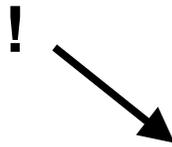
Toute réaction redox doit être équilibrée, c'est-à-dire que **le nombre d'atomes et d'électrons d'une part et d'autre d'une équation d'oxydo-réduction doit être constant.**

Afin d'équilibrer une réaction redox, il est indispensable de pouvoir déterminer le degré d'oxydation de tous les éléments impliqués dans une réaction redox.

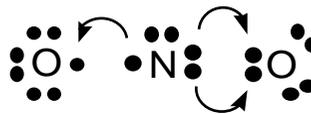
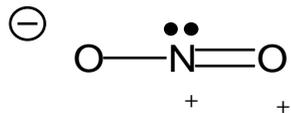
La détermination du **degré d'oxydation** d'un élément se base sur son électronégativité: si un élément électronégatif est lié à un élément moins électronégatif (électropositif), la liaison est polarisée, et par convention, on **attribue les deux électrons de la liaison à l'élément le plus électronégatif.**



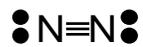
O(-II) ou O^{2-}
H(+I) ou H^+



N(+V)
O(-II)



N(+III)
O(-II)



N(O)

Afin d'équilibrer une réaction redox, il convient de décomposer celle-ci en deux demi-réactions (oxydation et réduction).

On tiendra compte:

- i) de la nature des espèces;
- ii) du bilan de masse;
- iii) du bilan électronique.

Dans ce dernier cas, il ne suffit pas d'égaliser les charges, mais le **nombre total d'électrons** doit être le même de part et d'autre de l'équation.

12.3 Illustration

Equilibrer la réaction redox entre le permanganate et le nitrite.
Cette réaction donne du Mn(II) et du nitrate.



a) oxydation.

i et ii) Nature des espèces et bilan de masse: l'oxygène du MnO_4^- est transformé en H_2O . Pour contrebalancer cette réaction, $4\text{H}_2\text{O}$ sont formés. Il faut donc ajouter 8H^+ à gauche.



iii) Bilan de charge: Mn(+VII) est réduit à Mn(+II), il faut donc ajouter **5e⁻** à gauche de la demi-réaction.

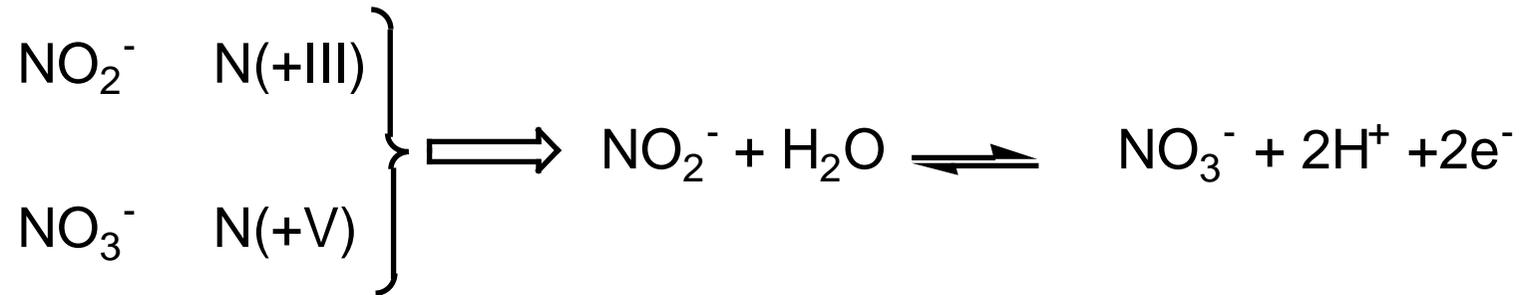


b) réduction

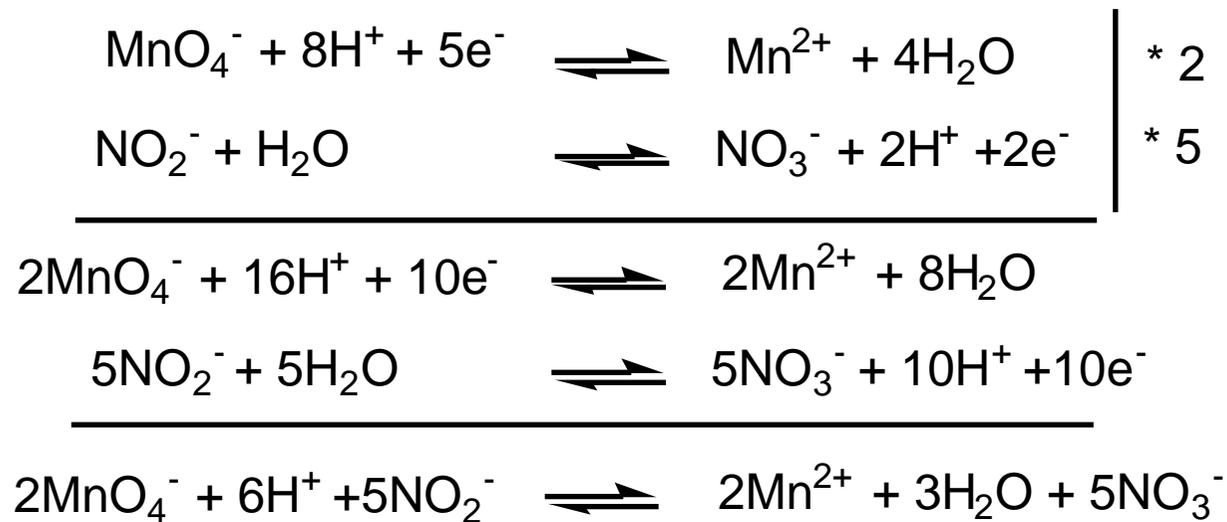
i) et ii) Nature des espèces et bilan de masse. Il manque un oxygène à gauche de la demi-réaction qui est fourni par H₂O. Deux H⁺ sont nécessaires à droite de la demi-réaction pour équilibrer celle-ci.



iii) bilan électronique.



Ayant équilibré les deux demi-réactionsséparément, il faut combiner celles-ci en les multipliant par des coefficients appropriés afin d'obtenir une équation redox globale.



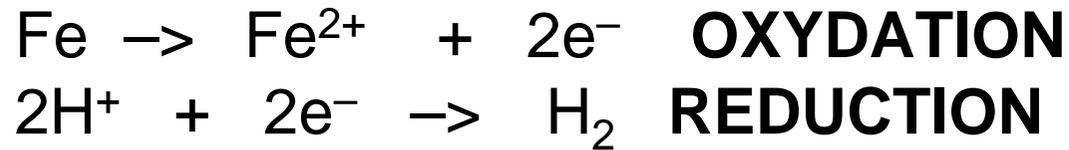
12.4 Les potentiels d'oxydo-réduction

Que se passe-t-il si un expérimentateur trempe une barre de fer de masse connue dans de l'eau? (Afin de simplifier la situation, considérons que l'expérience est effectuée en l'absence d'oxygène).

On observe un **dégagement de gaz** qui correspond à la formation d' **hydrogène moléculaire**. Après une semaine, l'expérimentateur détermine la masse de la barre de fer et constate une perte de masse.

Ces deux observations suggèrent que le fer métallique réagit avec des protons pour former de l'hydrogène moléculaire et du fer dissout à l'état Fe(II).

On peut donc écrire les deux demi-équations:



L'équation globale donne donc:



Comme toute réaction, les réactions redox sont des réactions d'équilibre pour lesquelles on peut établir une **constante d'équilibre K**:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2]}{[\text{H}^+]^2 [\text{Fe}]} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = 10^{14.7}$$

On constate que l'équilibre de cette réaction se situe à droite et que par conséquent, pour autant que l'on attende assez longtemps, tout le fer sera consommé. (Distinction cinétique–thermodynamique).

Question. Si l'on met deux composés susceptibles de donner une réaction redox, est-il possible de prédire dans quelle direction la réaction redox se produira?

Réponse. OUI. Pour ce faire, il faut introduire le concept de **potentiel redox E** pour chacune des demi–réactions et comparer celles-ci. Néanmoins, il est impossible de mesurer un potentiel électrique absolu, on mesure toujours une **différence de potentiel**.

Par conséquent, on définit une **demi-cellule de référence** à laquelle on attribue arbitrairement la valeur 0.0V. Ce système est l'électrode standard à hydrogène ESH (NHE en anglais).

12.5 L' électrode de référence ESH

L'électrode standard à hydrogène (ESH) est composée d'un conducteur métallique (un fil de platine possédant une grande surface de contact avec la solution) qui est immergé dans une solution de pH connu et constant. La solution est saturée par de l'hydrogène gazeux que l'on fait barboter à la surface de l'électrode à pression constante.

La réaction qui se produit à l'électrode est



A l'aide de cette demi-cellule de référence, on peut déterminer le **potentiel redox de n'importe quelle demi-cellule**. Dans ce but, on construit une cellule électrochimique composée d'une électrode standard à hydrogène ESH qui est couplée à une demi-cellule dont on désire déterminer le potentiel.

Un voltmètre de résistance infinie permet de déterminer le sens du courant ainsi que son potentiel.

Le sens du courant permet de déterminer si l'ESH agit en tant qu'oxidant ou en tant que réducteur.

12.6 Mesures de potentiels redox

Définitions. Le **potentiel d'oxydo-réduction** est celui qu'affiche le voltmètre si l'on accroche une demi-cellule (dont le potentiel est à déterminer) à sa borne positive et l'ESH à sa borne négative.

Le **potentiel standard d'électrode E^0** d'une demi-réaction est défini comme celui qui s'établit lorsque les activités de tous les réactifs et produits sont unitaires (solutés, gaz et corps purs). On parle de condition normale lorsque la température est fixée à 25°C.

Illustration. Déterminer le potentiel redox du couple Ag/Ag⁺.

On construit une pile composée d'une électrode standard à hydrogène qu'on relie à l'aide d'un voltmètre et d'une lamelle en argent trempée dans une solution dont l'activité est 1.00M en Ag⁺.

Le voltmètre indique **+0.799V**.

Afin d'utiliser ce système comme source d'énergie, il faut compenser la création de charge générée par la réaction redox.

En effet, en l'absence d'une telle compensation, des charges opposées se créent dans chacune des demi-cellules.

La méthode la plus courante consiste à relier les deux demi-cellules électrochimiques par une jonction électrolytique (pont salin contenant une solution saturée en KCl, mais qui empêche les ions H^+ et Ag^+ de diffuser d'une demi-cellule à l'autre.)

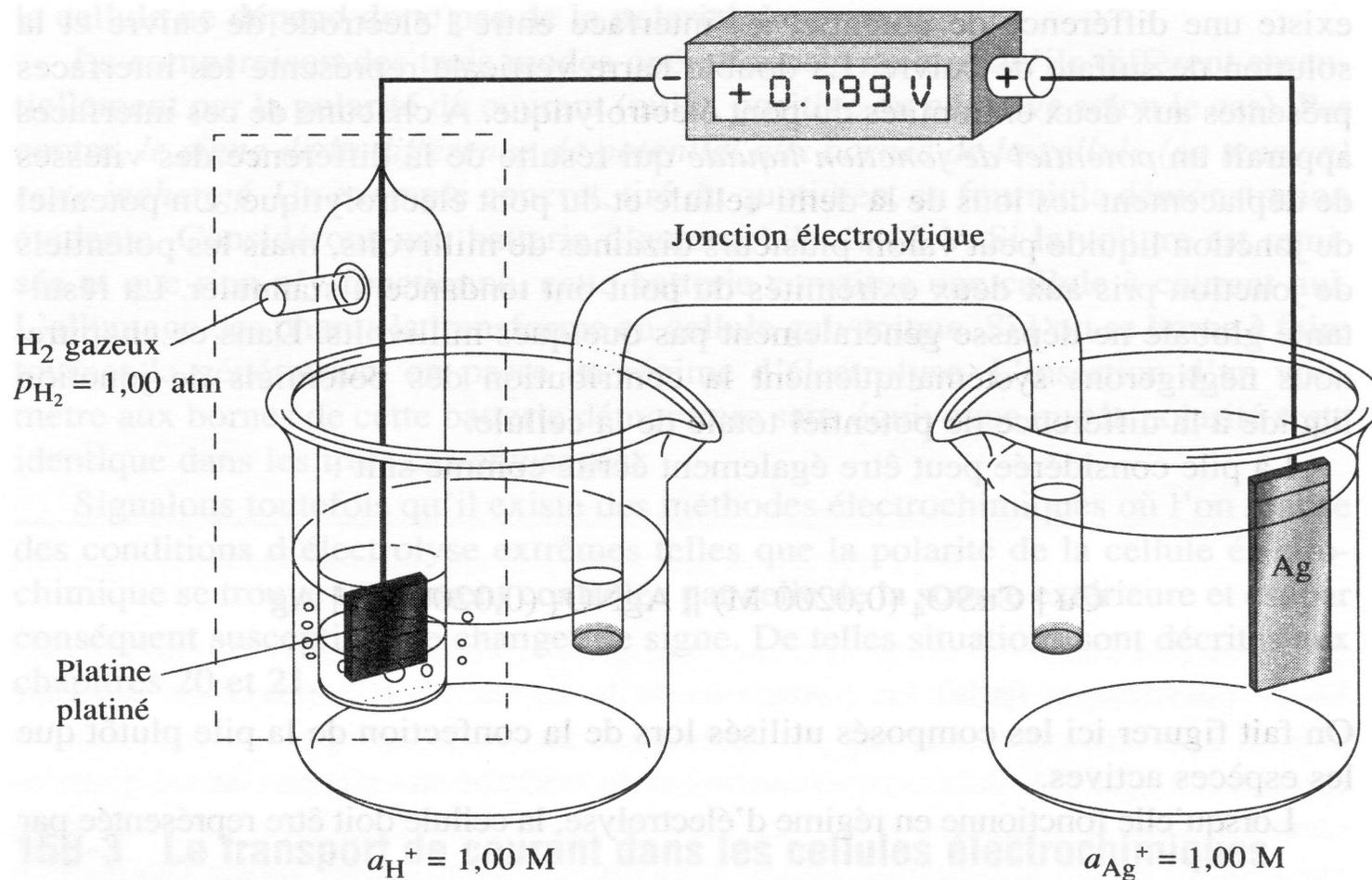


Figure 15-6

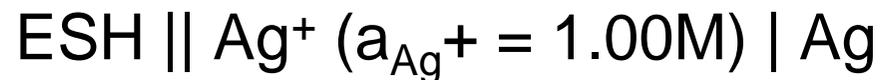
Une électrode standard à hydrogène (encadré) utilisée pour la mesure du potentiel standard d'oxydo-réduction de la demi-réaction $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$.

Une chaîne électrochimique est une notation abrégée qui donne une description complète de la cellule électrochimique. Elle inclut la nature des électrodes, la nature et la concentration des deux couples rédox impliqués.

Illustration.



$$\text{pH} = 0!$$



$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.799\text{V}$$

12.7 Cellules électrochimiques

Une cellule électrochimique peut fonctionner de 3 manières différentes:

i) à courant nul (ce qui permet de déterminer le potentiel redox d'une des demi-cellules).

Dans ces conditions, les couples redox qui livrent un électron à l'ESH ont un **potentiel NEGATIF** et ont une action réductrice envers l'ESH.

Les couples redox qui ont un potentiel **POSITIF** ont une action oxydante envers l'ESH.

ii) en mode pile.

iii) en mode électrolyse.

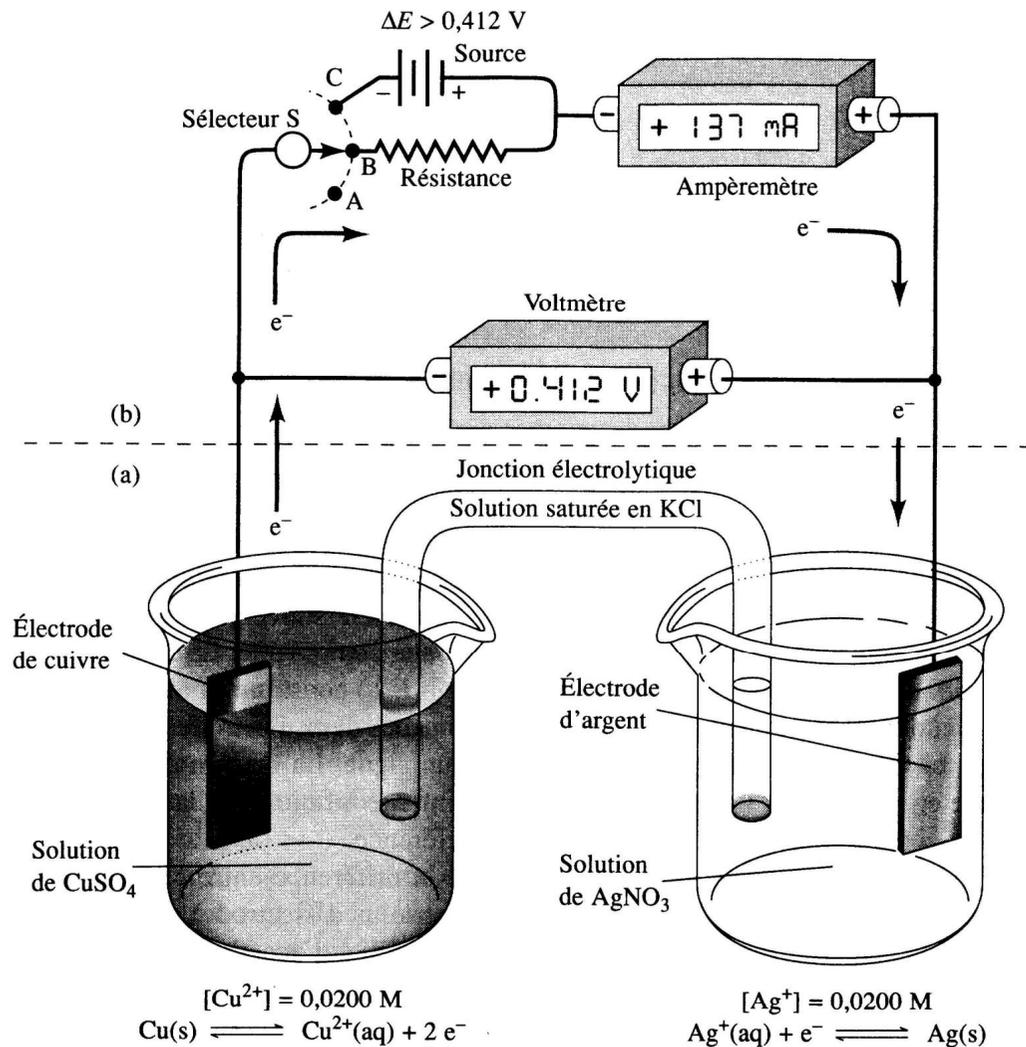


Figure 15-4

Une cellule électrochimique couplée à un circuit extérieur permettant les 3 modes de fonctionnement. Position du sélecteur S-A : courant nul, S-B : pile, S-C : électrolyse. Illustration du mode "pile".

Un voltmètre possède une résistance infinie et ne consomme pas de courant.

La valeur affichée sur le voltmètre est POSITIVE si le potentiel appliqué à la borne + est le plus positif: les électrons circulent du - vers le +.

Un ampèremètre mesure l'intensité du courant sans le perturber car sa résistance est quasi nulle. Lorsque le signe est positif, les électrons circulent du - vers le +.

Convention. ON PLACE TOUJOURS LA BORNE POSITIVE A DROITE (POUR UN VOLTMETRE ET/OU UN AMPEREMETRE).

Définition. La **cathode** est l'électrode où se produit la **réduction**; l'**anode** est l'électrode où se produit l'**oxydation**.

CAT-RED; AN-OX

Par conséquent, les électrodes inversent leurs rôles suivant le mode de fonctionnement: électrolyse ou pile.

En mode PILE, la cathode est la borne positive et l'anode est la borne négative **CA +/-**.

Exemple

Pt, H₂ (p = 1 atm) | H⁺ (a_{H⁺} = 1.00M) || Cd²⁺ (a_{Cd²⁺} = 1.00M) | Cd.

ESH || Cd²⁺ (a_{Cd²⁺} = 1.00M) | Cd

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0.403 \text{ V.}$$

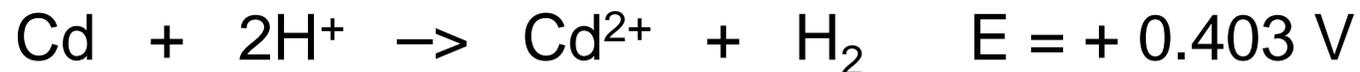
En plaçant le couple Cd^{2+}/Cd à la borne positive, on observe un potentiel sur le voltmètre qui est **négalif**. Ceci implique que la réaction n'est pas spontanée. Pour avoir une réaction spontanée, il faut inverser les pôles, c-à-d, il faut placer l'électrode de Cd à l'anode, la borne négative où se produit l'oxydation.



OXYDATION : ANODE



REDUCTION : CATHODE



12.8 Convention de signe

Le signe et la valeur du potentiel d'électrode propre à une demi-cellule sont ceux qu'affichent un voltmètre dont la borne négative est connectée à une électrode standard à hydrogène ESH.

Si le potentiel d'électrode est positif, la cellule se comporte spontanément comme une pile ayant l'**ESH pour anode**:



Le système étudié subit un processus de réduction.

LE SIGNE D'UN POTENTIEL REDOX INDIQUE DANS QUEL SENS LA DEMI-REACTION QUI S'Y RAPPORTE PROCEDE SPONTANEMENT LORSQU'ELLE EST COUPLEE A UNE ESH.

12.9 L'équation de Nernst

Toutes les réactions que nous avons considérées ont utilisé des systèmes avec une activité unitaire.

Le principe de Le Châtelier prédit que la concentration (ainsi que la température et la pression) ont un effet sur la position de l'équilibre de toute réaction et donc d'une réaction redox (Walther Nernst (Deutschland), Prix Nobel en 1920).

Envisageons l'équilibre suivant:



Toujours mettre les électrons à gauche de l'équation.

$$K = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[red]}{[ox]}$$

ssi

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[red]}{[ox]}$$

ou

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

Equation de Nernst

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Equation Haselbalch-Henderson

12.10 Exemples d'applications



$$E = E^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Bien que l'on devrait utiliser les activités, on prend le plus souvent les concentrations!



$$E = E^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^{+}]^2}$$

Puisqu'il s'agit d'un gaz dissout, on utilise la pression partielle de H_2 dissout dans H_2O , soit ca. 10^{-3}M



$$E = E_2^0 + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]} - E_1^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]}$$

ssi

$$E = E_2^0 - E_1^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{ox}_2] [\text{red}_1]}{[\text{red}_2] [\text{ox}_1]}$$



A priori, il n'est pas possible de prédire quelle est l'anode et quelle est la cathode: on suppose que le Ni est oxydé...

Dès lors



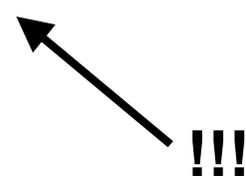
$$E = E_2^0 - E_1^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{ox}_2] [\text{red}_1]}{[\text{red}_2] [\text{ox}_1]}$$

remplaçons

$$E = E_{\text{Cl}^- / \text{Cl}_2}^0 - E_{\text{Ni} / \text{Ni}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Cl}_2] [\text{Ni}]}{[\text{Ni}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2}$$

Le signe obtenu pour la force électromotrice (>0) nous donne raison: le nickel est oxydé et le chlore est réduit. Par conséquent, le nickel est l'anode et le platine la cathode.



$$E = E^0 - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$


La force électromotrice dépend très fortement du pH.

12.11 Variation du potentiel en fonction d'une réaction d'équilibre

Diverses réactions d'équilibre influencent la concentration d'un ou plusieurs réactifs impliqués dans une réaction redox.

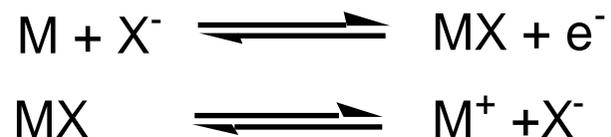
Ceci a pour effet indirect d'influencer le potentiel redox de la réaction considérée.

Les réactions les plus courantes qui influencent le potentiel redox sont:

- i) une précipitation due à un produit de solubilité minime;
- ii) une réaction acide-base;
- iii) une formation de complexes.

i) Précipitation.

Envisageons la formation de chlorure d'argent par réaction entre l'argent métallique et les ions chlorures:



$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{1} \log[M^+] = E^\circ + 0.06 \log K_{PS} - 0.06 \log[X^-]$$

$$= E^\circ - 0.06 pK_{PS} - 0.06 \log[X^-]$$

Illustration



$$E = 0.8 - 0.06 \cdot 9.8 - 0.06 \log[\text{Cl}^-]$$

$$E^\circ = 0.800V - 0.588V = 0.212V$$

ii) Réaction acido-basique.

Une fois de plus, c'est le principe de Le Châtelier qui permet de rationaliser l'effet du pH sur une réaction redox, pour autant que des H^+ soient impliqués dans la réaction. L'équilibre est déplacé de manière à minimiser l'effet du pH.

Règle générale:

Si des ions H^+ sont impliqués dans une équation redox,

un **oxydant** est plus fort si le milieu est plus acide

un **réducteur** est plus fort plus le milieu est basique.

Illustrations

L'eau oxygénée H₂O₂



Les conditions basiques favorisent cette réaction



Les conditions acides favorisent cette réaction