

Oxydants et réducteurs

Niveau : Lycée

Prérequis : réactions acides-bases, titrages, constante de réaction

Introduction

Dans cette leçon nous allons voir un autre type de réaction : les réactions d'oxydoréduction. Ce terme a été introduit par Lavoisier en 1772. Après la découverte de l'électron (Thomson en 1897) et l'introduction du modèle de Bohr (1913), les réactions chimiques sont réexaminées et une réaction d'oxydoréduction est alors définie comme mettant en jeu un transfert d'électrons. Aujourd'hui ce type de réaction est essentiel en chimie car il englobe un grand nombre de domaines : métallurgie, compréhension du phénomène de rouille, piles et batteries, santé...

I Définitions

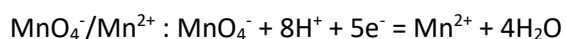
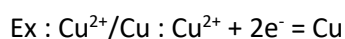
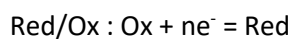
1) Couple oxydant/réducteur

Dans les réactions acidobasiques, il y a un échange de proton H^+ . Dans les réactions d'oxydoréduction, il y a un échange d'électrons. Or, un électron n'existe pas en solution. Une espèce libérera donc un électron si une autre espèce peut l'accepter.

réducteur : espèce susceptible de céder un électron

oxydant : espèce susceptible de capter un électron

On observe ainsi que ces deux définitions sont complémentaires : à tout oxydant correspond un réducteur conjugué (cf acide/base). On définit ainsi ce qu'on appelle un couple oxydant/réducteur, ou rédox, caractérisé formellement par ce qu'on appelle une demi-équation qui décrit l'échange d'électron effectué :



2) Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction de transfert d'électrons qui fait intervenir deux couples rédox, l'oxydant d'un couple capte l'électron que le réducteur de l'autre couple lui cède, il y a à la fois une réduction et une oxydation.

On considère les couples Fe^{2+}/Fe et Cu^{2+}/Cu

Manipulation 1

$Fe_{(aq)}^{2+} + Cu_{(s)} \rightarrow Fe_{(s)} + Cu_{(aq)}^{2+}$
 Copeaux de cuivre solide : $Cu_{(s)}$
 Solution de sel de Mohr : $Fe_{(aq)}^{2+}$
 Rien ne se passe

$Cu_{(aq)}^{2+} + Fe_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Fe_{(aq)}^{2+}$
 Paille de fer : $Fe_{(s)}$
 Solution de sulfate de cuivre : $Cu_{(aq)}^{2+}$
 Dépôt de cuivre sur la paille de fer

$Fe_{(aq)}^{2+} + Cu_{(s)} \rightarrow Fe_{(s)} + Cu_{(aq)}^{2+}$
 $Cu_{(aq)}^{2+} + Fe_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Fe_{(aq)}^{2+}$

$Cu_{(aq)}^{2+} + Fe_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Fe_{(aq)}^{2+}$
 Filtrage
 Test révélateur à la soude
 Formation d'un précipité vert → Présence de Fe^{2+}

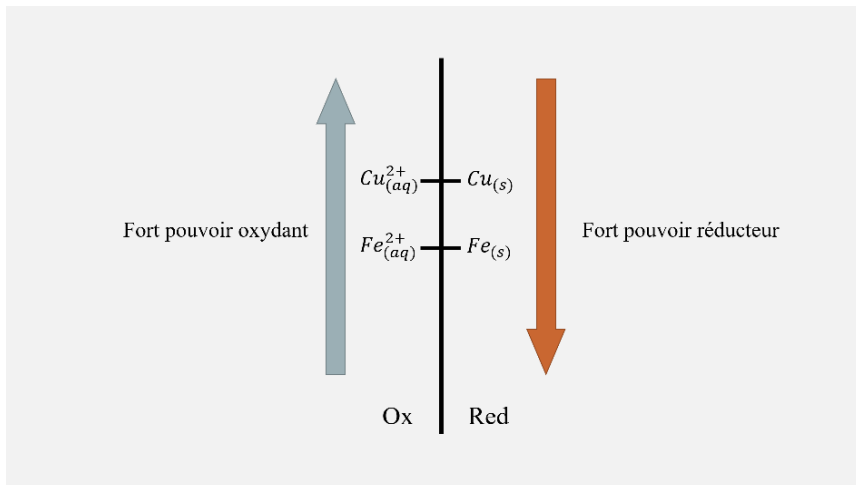
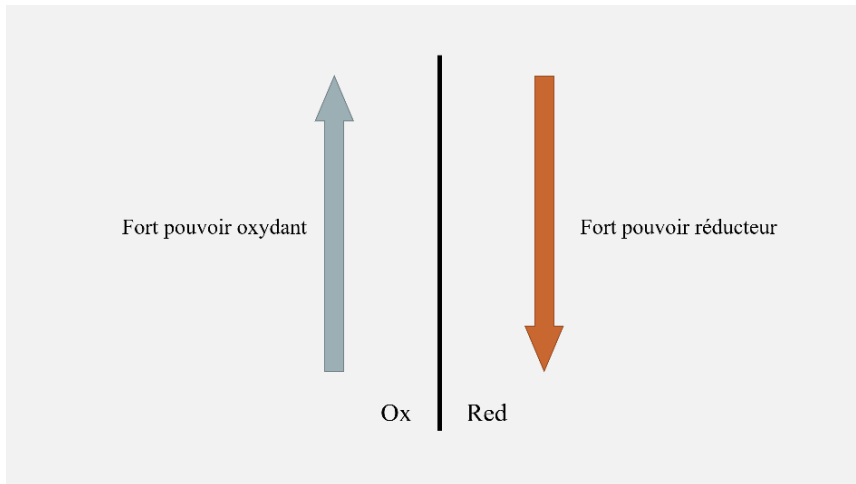
Expérience : On prépare 4 fioles, 2 contenant une solution de fer (II) et 2 contenant une solution de cuivre (II). On place des copeaux de cuivre dans une fiole contenant le fer (II) et de la paille de fer dans une fiole contenant le cuivre (II), on agite. On observe l'apparition d'une couleur cuivrée sur la paille de fer mais rien dans l'autre fiole. On verse quelques gouttes de soude (1 mol.L^{-1}) dans les 2 autres fioles, on voit l'apparition d'un précipité vert dans la fiole contenant le fer (II). On filtre la fiole contenant la paille de fer et on ajoute quelques gouttes de soude, on observe l'apparition d'un précipité vert. Il y a donc bien eu une réaction avec le cuivre (II) et il s'est formé du fer (II).

On a donc une réaction qui se fait dans un sens, mais pas dans l'autre, la question est : pourquoi ?

II Potentiel d'oxydoréduction

On va ainsi chercher à évaluer quantitativement chacun des couples rédox en fonction de leur pouvoir oxydant/réducteur. La première chose que l'on remarque c'est que exactement comme pour les couples acido-basiques, où plus un acide est fort plus sa base conjuguée est faible, plus un oxydant est fort plus son réducteur conjugué est faible. Ainsi on peut placer chaque couple sur une double échelle

qui va nous permettre de prédire la tendance du couple. Tentons déjà de placer les deux couples que l'on vient d'étudier à partir de nos observations :



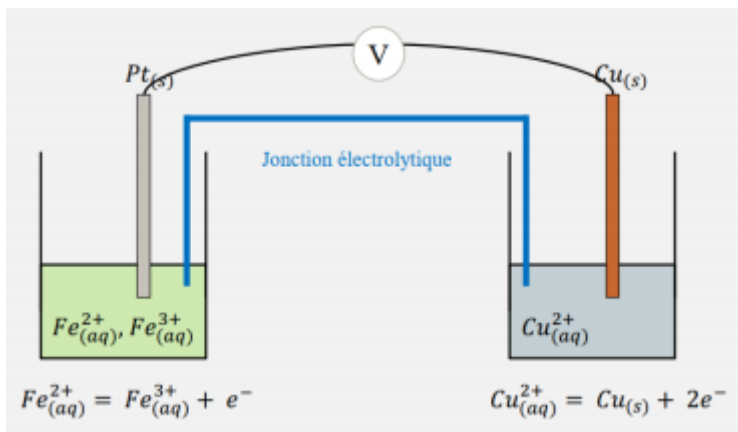
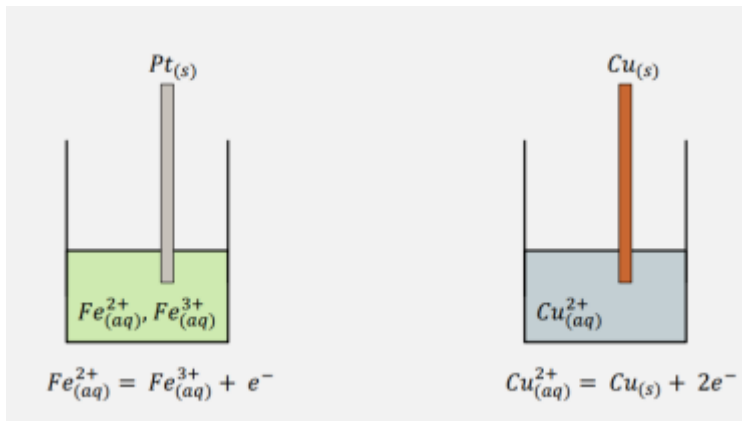
En effet, on a vu que la réaction favorisée était celle où le cuivre intervient en tant qu'oxydant, donc le cuivre est meilleur oxydant que le fer.

1) Demi-piles

Au cours d'une réaction d'oxydoréduction il y a un échange d'électrons, or la circulation d'électrons induit un courant électrique. Mais on ne peut pas quantifier cet échange avec un appareil de mesure, il faut donc introduire un métal conducteur à la surface duquel les électrons peuvent circuler. Son rôle sera alors de collecter les électrons et relier tout cela à un circuit dont on peut mesurer les grandeurs caractéristiques avec les outils classiques de l'électronique.

Une demi-pile est constituée des deux espèces d'un couple rédox et d'un conducteur, qu'on appelle électrode par extension qui assure la jonction avec un circuit extérieur. Toutes les espèces de la demi-équation sont présentes. Si le réducteur est solide, il peut être utilisé comme conducteur.

Ex :

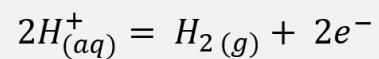
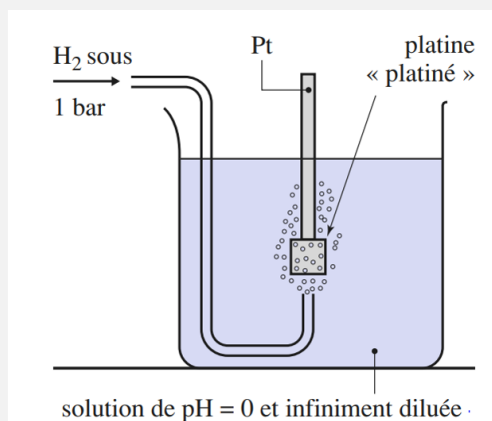


Si on mesure une tension entre deux points, cela signifie que ces deux points ont un potentiel différent. Ainsi chaque demi-pile possède son propre potentiel.

2) Potentiel d'oxydoréduction

Pour définir proprement ce potentiel on commence par choisir une demi-pile de référence pour laquelle on va fixer le potentiel à 0 : l'électrode standard à hydrogène.

Définition : Electrode de platine plongée dans une solution de pH = 0 se comportant comme une solution infiniment diluée entourée de H₂ gazeux à 1 bar.



Demi-pile fictive : pas réalisable en pratique

Cette électrode est irréalisable en pratique, car une solution infiniment diluée ne peut avoir un pH nul (1 mol.L^{-1}). De plus on assimile H_2 à un gaz parfait, ce qui n'est pas possible sous une pression de 1 bar.

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple rédox est la tension mesurée entre la demi-pile de ce couple et l'ESH, $E_{\text{ESH}} = 0 \text{ V}$. Ce potentiel peut dépendre de la température, de la pression, de la concentration... On définit alors une grandeur de référence : le potentiel standard, qui est le potentiel d'oxydoréduction dans les conditions standard (1 mol.L^{-1} quelle que soit l'espèce, une pression de 1 bar, une température de 25°C).

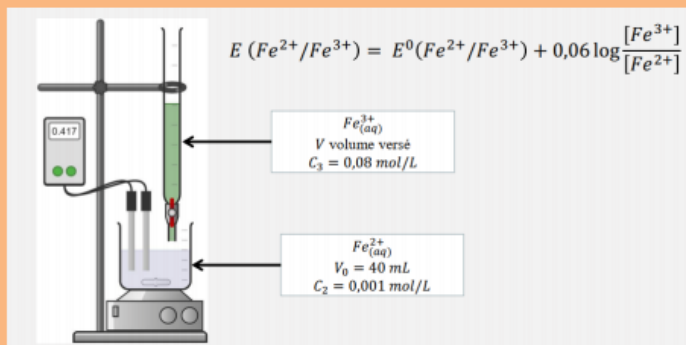
Formule de Nernst : $E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^0(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right)$, n est le nombre d'e⁻ échangés

A 25°C , $\frac{RT \ln(10)}{F} = 0,06 \text{ V}$

Expérience : vérification de la loi de Nernst

Préparer les solutions de fer (II) et fer (III) (environ 0,04g de sel de Mohr et 2,1g d'alun de fer) de 100mL

Manipulation : Vérification de la loi de Nernst



Matériel :

- Acide sulfurique à 1 mol/L
- Sel de Mohr (solide)
- Alun ferrique ammoniacal (solide)

Protocole : Préparer soi même les solutions de fer (II) et (III) diluées à partir des solides correspondant. Lors des dilutions il faut rajouter au moins 20 mL d'acide sulfurique jusqu'à être à pH très faible (environ à 1) pour être sûr d'être dans les domaines de prédominance du Fe^{2+} et du Fe^{3+} et surtout hors du domaine d'existence des précipités/complexes $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, Fe_2O_3 (cf diagramme E-pH du fer) et compléter avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre les concentrations que j'ai indiquées ci-dessus. Attention il faut bien suivre ces concentrations au delà la solution de Fer (III) est saturée, et en deçà on a pas un assez gros rapport pour avoir une forte variation. Les valeurs du Cachau sont bof on a testé plusieurs concentrations avant de choisir celles-là.

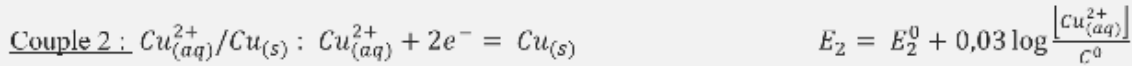
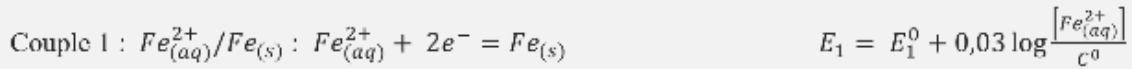
On mesure le potentiel en fonction de $\log \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right)$

3) Lien avec la constante d'équilibre

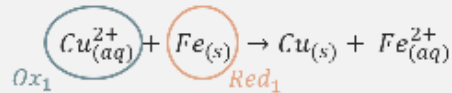
Maintenant qu'on s'est donné un nouvel outil pour caractériser les différents couples rédox on va voir comment cet outil va nous permettre de répondre à la question qu'on s'était posée, à savoir comment prédire si une réaction d'oxydoréduction peut avoir lieu spontanément. Pour cela, on va relier les potentiels rédox à la constante d'équilibre.

La constante d'équilibre s'écrit : $K^0 = 10^{\frac{n(E_2^0 - E_1^0)}{0,06}}$, avec n le nombre d'électrons échangés.

Démonstration pour le fer et le cuivre.



On fait intervenir le couple (2) par son oxydant et le couple (1) par son réducteur :



Calcul de la constante d'équilibre :

$$K^0 = \frac{[Fe_{(aq)}^{2+}]_{\hat{e}q}}{[Cu_{(aq)}^{2+}]_{\hat{e}q}}$$

Or à l'équilibre $E_1 = E_2$ donc après calcul :

$$K^0 = 10^{\frac{E_2^0 - E_1^0}{0,03}}$$

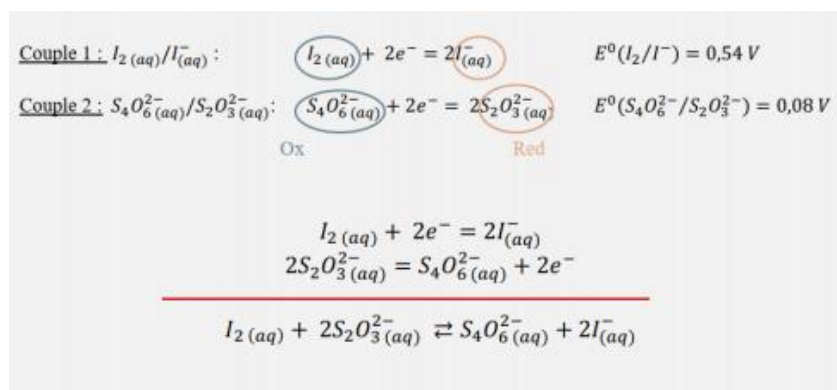
Ici, $K^0 = 9,3 \cdot 10^{19} \gg 1$, la réaction qui a lieu est donc bien celle observée.

III Application au titrage

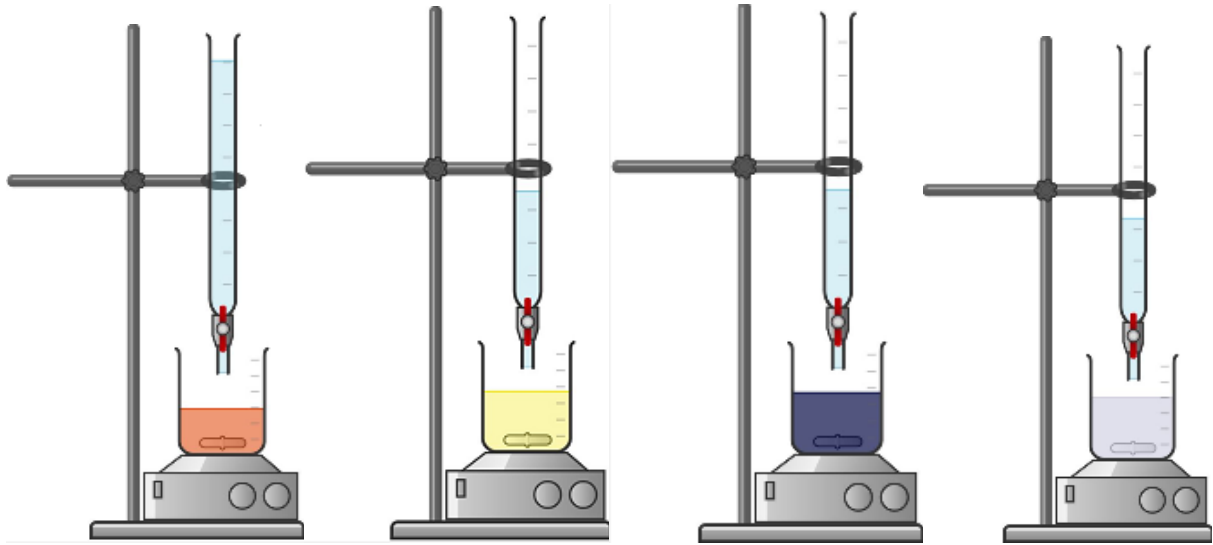
Un antiseptique est un produit permettant, par réaction d'oxydoréduction au niveau des tissus vivants, d'éliminer les micro-organismes ou inactiver les virus. Ainsi les antiseptiques contiennent un oxydant qu'on appelle principe actif. La bétadine est constituée à 10% de polyvidone iodée qui est un complexe constitué d'un polymère sur lequel se greffe des molécules de diiode I_2 . On a vu en première partie que le diiode intervenait dans un couple rédox en tant qu'oxydant, le principe actif de la bétadine est donc le diiode. Au fur et à mesure de son utilisation la polyvidone libère les molécules de I_2 .

Sur un flacon de bétadine on lit "10 pourcents de polyvidone iodée". On va utiliser le fait que le diiode soit un oxydant pour doser une solution de bétadine par réaction d'oxydoréduction afin de vérifier la valeur de concentration indiquée par le fabricant.

Expérience : titrage



On prélève 10mL de bétadine que l'on titre par une solution de thiosulfate à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute du thiodène juste avant l'équivalence car il forme un complexe stable avec une infime partie de diiode qui colore la solution en bleu foncé. A l'équivalence, la solution devient incolore.



Conclusion

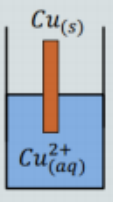
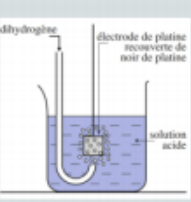
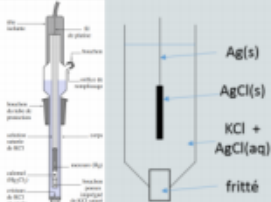
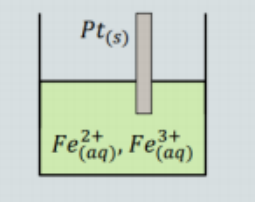
Nous venons de voir des réactions dont la constante d'équilibre est très grande, ce qui signifie qu'elles sont thermodynamiquement possibles. Pourtant il existe des réactions avec une constante élevée mais qui ne se font pas. Ces réactions sont dites cinétiquement bloquées, c'est notamment le cas lorsqu'on plonge une plaque de plomb dans une solution de HCl, si on met en contact un fil de platine, la réaction se fait. On voit donc que si on veut réaliser des réactions d'oxydoréduction, que ce soit pour fabriquer des piles ou préparer des antiseptiques, il va falloir prendre en compte d'autres facteurs et développer d'autres outils.

Bibliographie

- H Prépa
- Des expériences de la famille rédox, Cachau
- Électrochimie : des concepts aux applications, Miomandre (Scholarvox)

Questions

- Quels sont les différents types d'électrodes ?

Electrode de première espèce		Electrode de deuxième espèce	Electrode de troisième espèce
Métal M plongeant dans une solution de ses cations M^{n+}	Lame de Pt platiné dans une solution contenant soit Ox soit Red, le conjugué étant un gaz barbotant dans la solution	Métal M en contact avec un composé ionique peu soluble contenant l'un de ses ions formant ainsi la demi-pile $MxAy(s)/M$ - Electrode au calomel saturé - Electrode de chlorure d'argent	Métal inerte plongé dans une solution contenant les espèces Ox et Red du couple
			

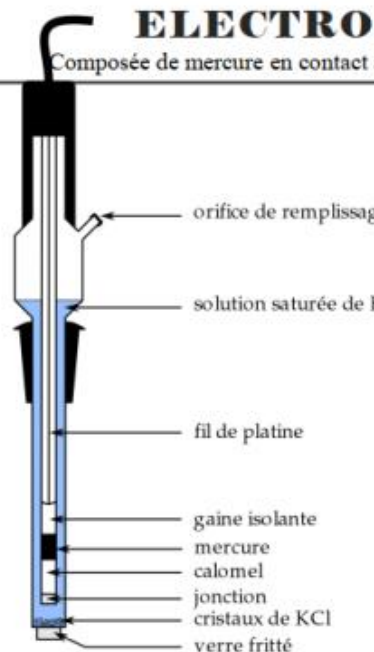
- Autres exemples de désinfectants et antiseptiques, et leurs principes actifs ?

Couple	Désinfectants ou antiseptiques	Demi-équation d'oxydoréduction
I_2/I^-	Bétadine	$I_2(aq) + 2e^- = 2I^-_{(aq)}$
H_2O_2/H_2O	Eau oxygénée	$H_2O_2(aq) + 2H^+_{(aq)} + 2e^- = 2H_2O(l)$
O_2/H_2O_2	Eau oxygénée	$O_2(aq) + 2H^+_{(aq)} + 2e^- = H_2O_2(aq)$
ClO^-/Cl^-	Eau de Javel et Dakin	$ClO^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- = Cl^-_{(aq)} + H_2O(l)$
MnO_4^-/Mn^{2+}	Dakin	$MnO_4^-_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 5e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O(l)$

- Qu'est-ce que l'ECS ? Comment fixer le potentiel ?

ELECTRODE AU CALOMEL SATURÉ

Composée de mercure en contact avec du calomel lui-même en équilibre avec une solution saturée de KCl



Demi-pile qui met en jeu le couple $Hg_2^{2+}_{(aq)}/Hg(l)$ avec une électrode de platine : $Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$

Or ions Hg_2^{2+} proviennent de la dissolution du calomel Hg_2Cl_2 : $Hg_2^{2+} + 2Cl^- = 2Hg_2Cl_2$

Equation bilan : $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- = 2Hg(l) + 2Cl^-_{(aq)}$
Et d'après la formule de Nernst le potentiel s'écrit :

$$E(Hg_2Cl_2/Hg) = E^0(Hg_2Cl_2/Hg) + 0,03 \ln \frac{C^{0,2}}{[Cl^-]^2}$$

Or les ions chlorures eux-mêmes proviennent de la solution de KCl saturée : $KCl(s) = K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

Or la solution étant saturée on a : $K_s(KCl) = 7 = \frac{[Cl^-]^2}{C^{0,2}}$

Ce qui fixe la concentration en Cl- et par la même, le potentiel de la demi pile : $E(Hg_2Cl_2/Hg) = E^0(Hg_2Cl_2/Hg) - 0,03 \ln K_s(KCl) = 0,24 V$

- Pourquoi l'eau de javel n'est pas stable dans le temps ?
 ➔ Les ions ClO^- agissent en tant qu'oxydant, ils sont réduits par l'eau.