

4. Réactions d'oxydoréduction

Mise en situation

Dans notre monde de plus en plus mobile et connecté, nos besoins de sources d'énergie portative ont poussé au développement des piles et des accumulateurs dont les performances ont considérablement progressé depuis l'invention de la première pile par Alessandro Volta en 1745. A l'origine, le scientifique italien avait procédé à un empilement de plaques de zinc, de cuivre et de cartons imbibés de solution ionique, ce qui a donné le nom de « pile » à l'ensemble.

Découverte bien avant qu'on lui trouve une quelconque utilité, la pile transforme l'énergie générée par une réaction chimique en énergie électrique et en énergie thermique (par effet Joule). Les piles occupent aujourd'hui une grande partie des appareils de notre quotidien et les recherches visent à les rendre plus efficaces, moins coûteuses et plus facilement recyclables.

Si les piles traditionnelles sur le modèle de Volta, appelées piles salines, sont de moins en moins utilisées, l'ère est surtout aux accumulateurs, qui fournissent l'énergie à nos voitures électriques, smartphones, tablettes et autres gadgets électroniques, et aux piles à combustible dont le développement pourrait véritablement changer notre manière de nous déplacer ou de nous alimenter en électricité.

Voyons donc dans ce chapitre quels types de réactions chimiques font fonctionner les piles salines et les autres applications de ces réactions nommées **oxydoréductions**.

Différentes sortes de piles

Les piles se classent en trois grandes familles : les piles **salines et alcalines**, les piles à **combustible** et les **accumulateurs**. Le point commun de ces trois familles est qu'elles sont le siège de réactions chimiques qui impliquent un transfert d'électron. Ces électrons vont être injectés dans des fils conducteurs où leur mouvement sera à l'origine du courant électrique.

Piles salines et alcalines

Dans ce type de piles, une réaction chimique se produit à chaque électrode et consomme les réactifs. **Lorsque ceux-ci sont épuisés, la pile cesse de fonctionner**, ce qui fait qu'elles sont à usage unique (même si certaines recherches tendent à montrer qu'il serait possible de renverser partiellement la réaction des piles alcalines). La différence entre piles salines et alcalines est liée au milieu ionique dans lequel se font les réactions : acide dans les piles salines et basiques dans les piles alcalines.

Historiquement, les piles salines ont été les premières piles électrochimiques fabriquées et on les trouve encore dans de nombreux domaines, dont les batteries des voitures aux moteurs à combustion. Les piles alcalines sont capables de délivrer une plus grande quantité d'énergie et ont une durée de vie plus longue que les piles salines.

Accumulateurs

Abusivement appelées piles « rechargeables », **ces piles accumulent l'énergie sous forme d'énergie chimique** et ne peuvent pas être ouvertes et « rechargées » en substances chimiques. lorsqu'elles sont branchées en générateur dans un circuit, elles l'alimentent avec des réactions très semblables à celles des piles salines et alcalines. Mais il est possible de brancher ces piles en tant que récepteur et d'inverser alors la réaction chimique interne. De ce fait les réactifs de la réaction initiale sont régénérés et la pile se « recharge » en énergie électrique qu'elle va accumuler sous forme d'énergie chimique. La réaction interne n'est toutefois jamais totalement réversible et une partie des actifs ne peuvent pas être régénérés. Selon leur type et leurs composition, il est possible de les 'recharger' entre 100 et 1000 fois. De nombreuses recherches sont menées dans ce domaine pour augmenter leur capacité d'accumulation d'énergie et leur nombre de cycles de recharge.

En laboratoire il a été démontré la faisabilité d'accumulateurs à nanotubes de carbone qui stockeraient directement les électrons à l'intérieur des nanotubes avant de les libérer en fonctionnement. Si cette découverte passait à l'étape industrielle il faudrait sans doute classer ces types de générateur dans une nouvelle catégorie car il n'y aurait plus de réaction chimique en jeu !

Piles à combustibles

Une pile à combustible est véritablement une pile « rechargeable » puisque **les réactifs** ne sont plus stockés de façon définitive dans l'enceinte de la pile mais **apportés de façon progressive depuis l'extérieur**. La plus célèbre des piles à combustible est la pile à hydrogène qui fonctionne avec de du dihydrogène et du dioxygène dans une réaction de synthèse qui va former de l'eau. La synthèse chimique n'est toutefois pas réalisée de façon directe, mais les molécules de dihydrogène vont passer dans des membranes qui vont séparer les électrons des atomes d'hydrogène de leur noyau avant de les envoyer dans le circuit électrique.

Pile électrochimique

Une pile électrochimique transforme l'énergie chimique en énergie électrique, avec une partie de l'énergie transformée en chaleur par effet Joule.

Ces piles possèdent **deux électrodes conductrices** (métallique ou en graphite) au contact d'une **solution ionique** aqueuse ou gélifiée. A chaque électrode une réaction chimique va avoir lieu : **A l'une des électrodes un métal va donner des électrons, en faisant une borne négative (donneuse d'électrons) et à l'autre un ion métallique va capter des électrons, en faisant une borne positive (« aspirant » les électrons).**

Les électrons vont alors circuler dans le circuit électrique pour passer d'une borne à l'autre. Leur déplacement étant à l'origine du courant électrique.

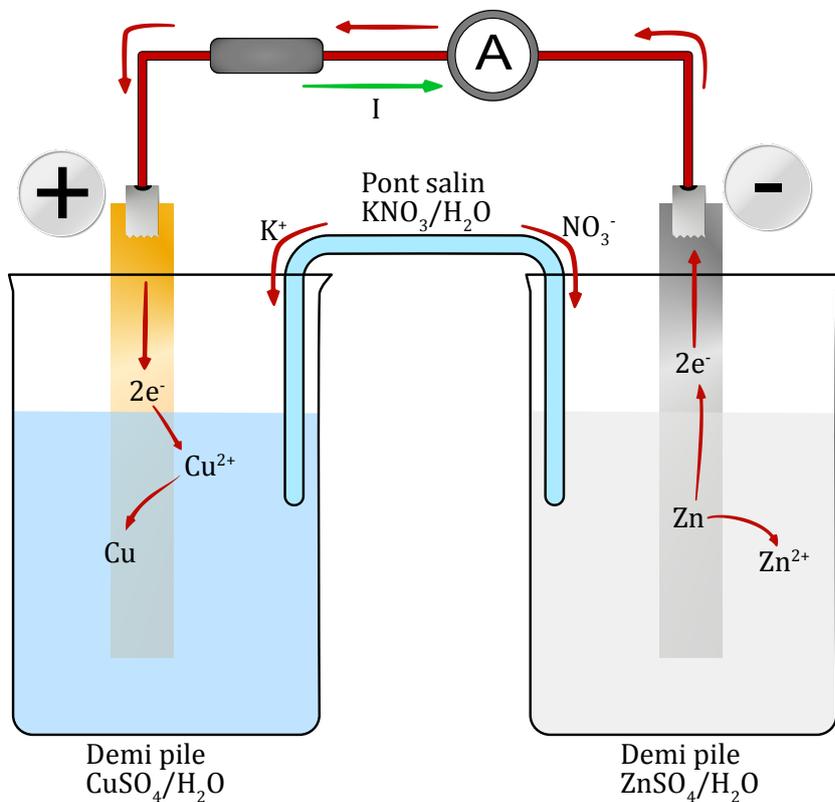
Si les deux électrodes plongent dans la même solution ionique, des réactions non voulues vont généralement limiter très fortement les réactions intéressantes pour le fonctionnement de la pile. On a donc l'habitude de séparer la pile en deux demi-piles reliées par un pont salin constitué d'une solution (souvent gélifiée) ionique dont les ions n'interviennent pas dans les réactions principales aux électrodes.

Prenons l'exemple de la pile Daniell, mise au point par le chimiste britannique John Daniell en 1836. Cette pile fonctionne sur le couple cuivre/zinc dans laquelle la demi-pile cuivre (on parle aussi de cellule électrochimique) constitue la borne positive de la pile et la demi-pile zinc la borne négative.

Ainsi les électrons vont circuler dans le circuit de la borne de zinc à la borne de cuivre alors que le sens du courant conventionnel ira de la borne de cuivre à la borne de zinc (ne pas oublier les cours de collège : le sens conventionnel du courant est le sens inverse des électrons dans un circuit électrique).

Le pont salin contient des ions positifs et négatifs qui vont se déplacer dans les solutions des deux demi-piles afin d'y équilibrer les charges au fur et à mesure de l'avancement des réactions aux électrodes.

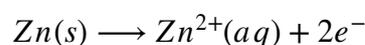
On comprend bien que cette réaction chimique va cesser lorsqu'il n'y aura plus de zinc métallique sur l'électrode de zinc ou plus d'ions cuivre dans la solution de sulfate de cuivre.



Réaction aux électrodes

A chaque électrode de la pile il va y avoir une réaction chimique différente. Restons sur l'exemple de la pile Daniell :

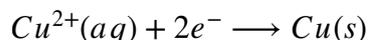
A la borne négative, le zinc métallique donne deux électrons pour devenir un ion zinc Zn^{2+} :



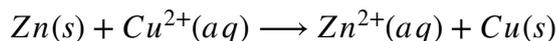
Ainsi la concentration en ions cuivre, positifs, va augmenter dans la solution, nécessitant un apport d'ions négatifs NO_3^- depuis le pont salin pour maintenir la

neutralité électrique de la solution. Dans le même temps, le métal de l'électrode disparaît progressivement.

A la borne positive, les ions cuivre de la solution de sulfate de cuivre vont capter les électrons pour passer à l'état métallique) :



On peut faire la bilan global des réactions se produisant aux deux électrodes de ce générateur électrochimique en rassemblant les réactions des deux demi-piles et en supprimant les électrons qui sont présents des deux côtés de la réaction :



Le sens de transfert des électrons dépend d'une grandeur nommée potentiel d'oxydoréduction. Chaque métal possède une valeur de potentiel d'oxydoréduction qui s'exprime en volt. Cette valeur peut être positive ou négative. Dans une pile, la demi-pile qui possède la plus grande valeur sera la borne positive de la pile.

Par exemple, avec un potentiel d'oxydoréduction de +0,34 V, le couple cuivre Cu^{2+}/Cu sera la borne positive face au couple zinc Zn^{2+}/Zn de potentiel -0,76 V. Mais le couple cuivre Cu^{2+}/Cu sera la borne négative d'une pile comprenant le couple argent Ag^{+}/Ag de potentiel +0,80 V.

Oxydant et réducteur

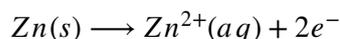
Les réactions d'échange d'électrons qui se produisent dans les piles sont appelées réactions d'oxydoréduction et ont une grande importance en chimie.

Elles mettent en jeu deux espèces : **les oxydants, notés Ox** et **les réducteurs, notés Red**. On nomme donc souvent ces réactions « réaction RedOx ».

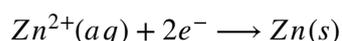
Un oxydant est une espèce chimique capable de capter des électrons (un ou plusieurs).

Un réducteur est une espèce chimique capable de céder des électrons (un ou plusieurs).

Ainsi, le métal zinc est un réducteur car il cède des électrons :



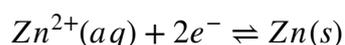
Tandis que l'ion zinc Zn^{2+} est un oxydant car il capte des électrons :



Couple oxydant/réducteur

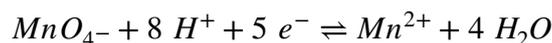
On parle donc de couple oxydant/réducteur (ou couple redox) car chaque oxydant à son réducteur conjugué (et inversement).

Il est donc possible de modéliser ce couple par sa **demi-équation d'oxydoréduction** dans laquelle la flèche sera à double sens pour bien indiquer que la réaction peut avoir lieu dans les deux sens :



Ces demi-équations doivent respecter les mêmes règles que toutes les équations-bilan, en particulier la conservation de la matière et des charges électriques.

Dans le cas d'une demi-équation plus compliquée, comme celle du couple MnO_4^-/Mn^{2+} , il sera judicieux de commencer par l'équilibre de la matière, en s'assurant qu'il y a le même nombre d'atomes de chaque sorte de part et d'autre de la flèche, avant d'équilibrer les charges. En effet, la présence des électrons seuls va simplifier cette dernière tâche :



Notez qu'il faut ici ajouter des **ions hydrogène H^+** pour équilibrer la réaction, ce qui indique aussi que celle-ci a **besoin d'un milieu acide** pour pouvoir s'effectuer.

Réaction d'oxydo-réduction

Les réactions d'oxydoréduction sont très importantes en chimie. Nous avons déjà vu leur utilité pour expliquer le fonctionnement des piles, mais elles sont également utilisées en métallurgie, en biologie et dans bien d'autres domaines.

Comme nous l'avons vu avec les piles, **une réaction d'oxydoréduction est une réaction dans laquelle il y a un échange d'électrons entre un oxydant, qui capte des électrons et un réducteur qui en donne.** Au cours de cette réaction, l'oxydant de départ devient un réducteur après avoir capté des électrons et le réducteur devient un oxydant après en avoir cédé.

En dehors d'une demi-pile, où les électrons sont apportés directement par le circuit électrique, les réactions d'oxydoréduction mettent donc en jeu deux couples redox (réducteur/oxydant) qui se transfèrent les électrons l'un à l'autre.

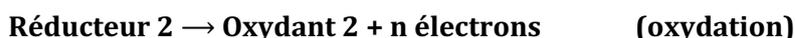
Dans le cas de la pile Daniell, zinc-cuivre, l'équation de la réaction est la suivante :



Il s'agit donc bien d'un transfert d'électrons du zinc au cuivre et c'est une réaction d'oxydoréduction. Celle-ci peut se faire dans une même solution, par contact directe ou par l'intermédiaire d'un circuit qui transfère les électrons.

Le zinc est le réducteur, car il cède les électrons, et le cuivre est un oxydant car il a capté les électrons.

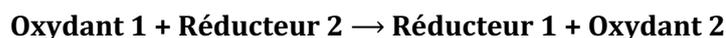
Les demi-équations de réaction d'une réaction d'oxydoréduction sont donc du type :



Quand la réaction donne un oxydant c'est une oxydation !

Quand la réaction donne un réducteur c'est une réduction !

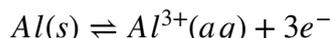
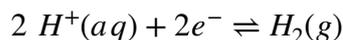
L'équation-bilan globale sera donc sous la forme suivante, en enlevant les électrons qui apparaissent de part et d'autre :



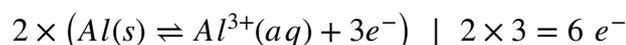
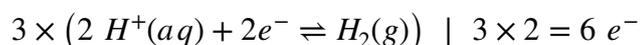
Pour réaliser cette équation-bilan globale **il faudra écrire et équilibrer les demi-équations** d'oxydoréduction puis, éventuellement, les multiplier par un **coefficient entier** approprié afin que le **même nombre d'électrons** soit échangé dans les deux demi-équations avant de les réunir.

Exemple : réaction de l'aluminium avec les ions hydrogène

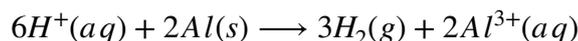
Cette réaction fait intervenir deux demi-réactions dans lesquelles l'ion hydrogène est l'oxydant (il capte des électrons) et l'aluminium le réducteur (il cède ses électrons) :



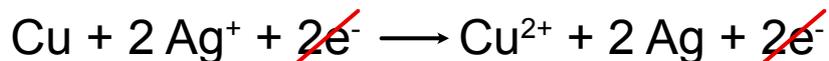
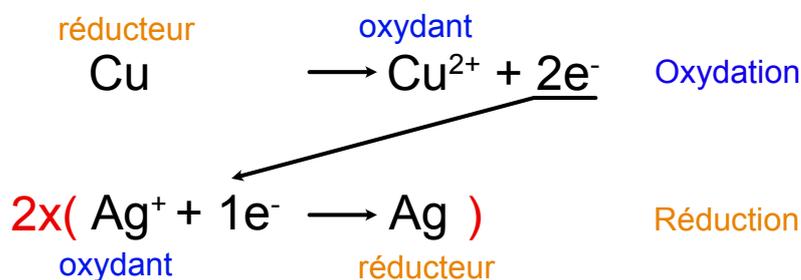
On voit ici que les ions hydrogène captent deux électrons alors que l'aluminium en cède trois. Il faut donc équilibrer au plus petit commun multiple qui correspond à un échange de six électrons :



D'où l'équation de réaction d'oxydoréduction finale suivante :



Ce qu'il faut retenir :



Quand la réaction donne un oxydant, c'est une oxydation

Quand la réaction donne un réducteur, c'est une réduction