



L'oxydo-réduction

UN TRANSFERT D'ELECTRONS

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction chimique qui met en jeu un transfert d'électrons entre deux espèces chimiques. Cette réaction, dont on va expliquer le principe plus en détail, est en réalité très courante. Chacun a pu observer dans sa vie quotidienne les effets et les applications de l'oxydo-réduction : la corrosion, la rouille, les piles électriques, mais aussi les processus biologiques de production d'énergie dans le corps humain font intervenir des réactions d'oxydo-réduction. Du point de vue industriel, l'existence des réactions d'oxydo-réduction pose souvent problème et de nombreuses techniques pour éviter l'oxydation des métaux sont actuellement utilisées. Certains secteurs industriels, comme l'électrochimie ou encore la métallurgie et la sidérurgie fondent leur technologie sur la maîtrise de ces réactions.

QU'EST-CE QUE L'OXYDO-RÉDUCTION ?

QUELQUES DÉFINITIONS

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction chimique qui met en jeu un transfert d'électrons entre deux réactifs. L'espèce chimique qui reçoit les électrons est appelée oxydant tandis que l'espèce chimique qui cède les électrons est appelée réducteur. Une réaction d'oxydo-réduction met toujours en scène un oxydant (qui va se réduire au contact du réducteur) et un réducteur (qui va s'oxyder au contact de l'oxydant). Ceci est la définition générale d'une réaction d'oxydo-réduction. Pourtant, les termes d'« oxydation » et de « réduction » renvoient à des définitions plus anciennes et plus restreintes. Historiquement, à partir de la fin du ^{xiii}e siècle, les réactions d'oxydation étaient exclusivement

observées à partir d'oxydes, et mettaient en jeu la corrosion par l'oxygène – d'où le terme d'oxydation.

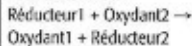
Le terme « réduction » provient du fait que le réactif subit une perte de masse et de volume après la réaction, il se trouve donc « réduit » en fin de réaction.

La définition de l'oxydo-réduction a été généralisée pour parvenir à la définition actuellement en vigueur au ^{xix}e siècle, où la découverte de l'électron et des modèles atomiques a permis d'établir des rapprochements entre les réactions classiques d'oxydo-réduction faisant intervenir de l'oxygène et d'autres réactions faisant intervenir un transfert d'électrons.

On représente en général une réaction d'oxydo-réduction sous la forme de deux demi-réactions, l'une représentant l'oxydation et l'autre la réduction :

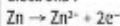
- Oxydation : Réducteur1 → Oxydant1 + électron(s)
- Réduction : Oxydant2 + électron(s) → Réducteur2

Une réaction d'oxydo-réduction est la combinaison simultanée d'une oxydation et d'une réduction, elle s'écrit donc ainsi :

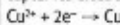


On appelle Réducteur1 et Oxydant2 les deux réactifs en présence.

Au contact de Oxydant2, Réducteur1 s'oxyde et devient lui-même un oxydant qu'on va appeler Oxydant1. À l'inverse, au contact de Réducteur1, Oxydant2 se réduit et devient lui-même un réducteur qu'on va appeler Réducteur2. Prenons l'exemple simple de l'oxydation du zinc par le cuivre. Le métal zinc s'oxyde en cédant des électrons :



Cette réaction s'accompagne d'une réduction de l'ion cuivre qui va capter les électrons :



Ces deux demi-réactions ne sont la plupart du temps que des écritures commodes pour comprendre la

réaction globale d'oxydo-réduction car les électrons ne se retrouvent jamais isolés et ne se détachent d'une espèce chimique que pour en rejoindre une autre.

C'est la combinaison de ces deux réactions qui correspond à l'oxydation du zinc par l'ion cuivre II, et par la même occasion à la réduction de l'ion cuivre II par le métal zinc :



LES POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION

Ainsi, chaque demi-réaction fait intervenir un couple d'espèces chimiques associées. Par exemple, dans notre cas, Réducteur1 et Oxydant1 forment un couple, tout comme Réducteur2 et Oxydant2. On appelle ce couple « couple oxydant réducteur », autrefois appelé « couple redox ». On écrit ce couple sous la forme Oxydant/Réducteur. Par exemple, le couple associé au cuivre est Cu^{2+}/Cu , et celui associé au zinc Zn^{2+}/Zn .

Lorsqu'on se trouve en présence de deux couples oxydant/réducteur, comment savoir quelle espèce chimique va se comporter en réducteur et quelle autre espèce chimique va se comporter en oxydant ? Les couples ont un pouvoir plus ou moins réducteur ou oxydant, et ce phénomène a été formalisé par la notion de potentiel d'oxydo-réduction.

Il s'agit d'un système de classement des pouvoirs oxydants et réducteurs des espèces chimiques. C'est une grandeur empirique, exprimée en volt, et notée E.

La valeur du potentiel d'oxydo-réduction est fixée à partir d'une valeur standard nulle qui correspond au potentiel d'oxydo-réduction du couple H^+/H_2 .

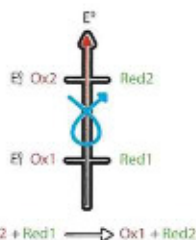
On représente généralement les couples oxydant/réducteur sur une échelle de potentiel d'oxydo-réduction, du moins oxydant au plus oxydant, et du plus réducteur au moins réducteur.

Plus le potentiel d'oxydo-réduction d'un couple est fort, plus l'oxydant est fort et plus le réducteur est faible.

Un potentiel d'oxydo-réduction positif signifie que l'oxydant du couple est plus oxydant que H^+ . Un potentiel d'oxydo-réduction négatif signifie que le réducteur du couple est plus réducteur que H_2 .

Cette échelle permet de prévoir aisément quelle espèce chimique va se comporter en oxydant ou en réducteur lorsqu'on se trouve en présence de deux couples oxydant/réducteur. Pour cela, on utilise la règle du gamma. Il s'agit de représenter les deux couples sur l'échelle verticale des potentiels d'oxydo-réduction en plaçant les

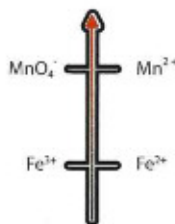
oxydants à gauche et les réducteurs à droite. On dessine la lettre gamma (γ) entre les 4 espèces chimiques, elle détermine alors quelles espèces vont réagir.



Le potentiel standard d'oxydo-réduction d'un couple est mesuré à l'aide d'une pile d'oxydo-réduction, composée de deux demi-piles dont l'une doit être constituée du couple H^+/H_2 dans les conditions standards (pH=0 et pression de 1 bar) et l'autre du couple dont on cherche à connaître le potentiel d'oxydo-réduction. On mesure la différence de potentiel aux bornes de la pile et c'est ce qui nous donne le potentiel d'oxydo-réduction. Voir un peu plus loin le fonctionnement d'une pile électrique.

UN EXEMPLE DE RÉACTION

Prenons par exemple les couples $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (de potentiel d'oxydo-réduction $E1=+0,77$) et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (de potentiel d'oxydo-réduction $E2=+1,51$). Nous cherchons à écrire la réaction qui va se produire lorsqu'on l'on met les deux couples en présence. En les plaçant sur l'échelle des potentiels d'oxydo-réduction, on obtient le schéma suivant :



C'est donc MnO_4^- qui joue le rôle d'oxydant et Fe^{2+} le rôle de réducteur.

On décompose la réaction en deux demi-réactions :

- Oxydation : $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^{-}$
- Réduction : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^{-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Dans le cas du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, il est nécessaire de faire intervenir les espèces chimiques H^+ et H_2O pour équilibrer l'équation chimique. Les deux demi-réactions doivent ensuite être combinées de telle sorte qu'il y ait le même nombre d'électrons échangés dans les 2

demi-réactions, ici 5 électrons. D'où la réaction d'oxydo-réduction totale : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Fe}^{3+}$

OÙ INTERVIENT L'OXYDO-RÉDUCTION ?

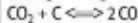
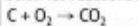
LA MÉTALLURGIE ET LA SIDÉRURGIE

L'oxydo-réduction trouve une grande application dans la métallurgie et la sidérurgie. En effet, les métaux, matériaux essentiels pour la civilisation humaine, se trouvent principalement sous forme d'oxydes sur Terre. Seuls les métaux précieux et en particulier l'or échappent à cette règle. Pour utiliser les métaux, il a donc fallu maîtriser la réaction d'oxydo-réduction qui transforme l'oxyde du métal en métal, c'est-à-dire réduire l'oxyde de métal. Comment fait-on par exemple pour obtenir du fer ?

Le fer se trouve dans la nature sous forme de d'oxyde de fer III (Fe_2O_3). Pour obtenir du fer industriellement, on utilise du monoxyde de carbone à haute température comme réducteur, dans un **haut fourneau**.



Le monoxyde de carbone (CO) est obtenu par combustion du coke, qui est un dérivé du charbon. La formation de monoxyde de carbone se déroule en deux étapes : le charbon (C) et l'oxygène (O_2) se combinent pour former du dioxyde de carbone (CO_2), puis la combinaison du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'oxygène (O_2) produit du monoxyde de carbone (CO), selon les réactions :



Ce monoxyde de carbone est injecté dans le bas du haut-fourneau à une température d'environ 1 100 °C, et remonte toute la colonne du haut-fourneau tandis que sa température diminue progressivement, jusqu'à environ 400 °C en sortie du fourneau.

Le principe général de la fabrication du fer consiste à charger l'oxyde de fer Fe_2O_3 dans la partie supérieure du fourneau, là où la température est la plus faible. L'oxyde de fer descend dans le fourneau sous l'effet de la gravité et rencontre des zones de températures de plus en plus élevées au fur et à mesure de sa descente.

Potentiel standards

(en volts)



+2,87



+2,07



+1,77



+1,52



+1,45



+1,36



+1,23



+1,05



+0,80



+0,76



+0,55



+0,345



0



-0,13



-0,28

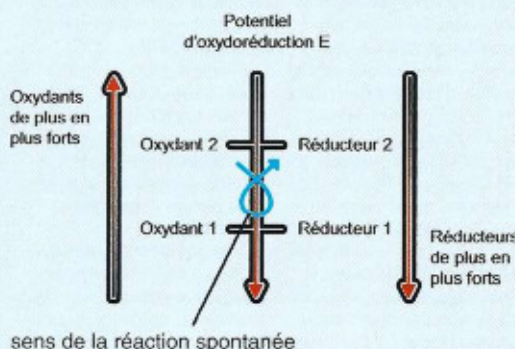


-0,44



-0,76

Échelle de potentiel redox



Le couple

H^+/H_2

0 V

Le potentiel de référence

Le processus se déroule en deux étapes : Fe_2O_3 est d'abord réduit en Fe_3O_4 à une température d'environ $500\text{ }^\circ\text{C}$ dans la partie supérieure du fourneau. Fe_3O_4 est un autre oxyde de fer, mais qui contient proportionnellement moins d'oxygène et plus de fer que Fe_2O_3 . Puis l'oxyde de fer Fe_3O_4 , descendu au milieu du haut-fourneau, dans des températures de $600\text{ à }900\text{ }^\circ\text{C}$, est de nouveau réduit par le monoxyde de carbone en un nouvel oxyde FeO . Nous n'avons toujours pas de fer, mais la proportion Fer/Oxygène a encore diminué. Enfin, dans la partie basse du fourneau, à une température d'environ $1000\text{ }^\circ\text{C}$, FeO est réduit par le monoxyde de carbone pour donner le fer Fe recherché.

Chacune des étapes de la formation du fer est une réaction d'oxydo-réduction. Elles sont écrites explicitement ici :

$$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Fe}_3\text{O}_4$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 3\text{FeO}$$

$$\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Fe}$$

LES PILES ÉLECTROCHIMIQUES

L'électrochimie est la science des transformations réciproques de l'énergie chimique et de l'énergie électrique. Elle traite en particulier des réactions d'oxydo-réduction.

La pile électrochimique est une des applications les plus immédiates de l'oxydo-réduction. En effet, par sa définition même, l'oxydo-réduction est une réaction qui met en jeu un transfert d'électron entre deux espèces chimiques. Si l'on sépare physiquement ces deux espèces chimiques en n'autorisant une interface que par un pont conducteur permettant le passage des ions et des électrons de l'une à l'autre des espèces chimiques, il y a alors circulation d'électrons, et donc de courant électrique : nous sommes en présence d'une pile électrique !

Plus précisément, une pile électrique est composée de deux compartiments séparés appelés demi-piles contenant un matériau conducteur et une solution dite électrolytique, c'est-à-dire contenant des ions mais électriquement neutre. Le matériau conducteur de la demi pile est appelé électrode. Elle est en général en métal ou en carbone. Chaque demi-pile contient un couple oxydant/réducteur, qui peut être sous forme de métal solide ou d'ion. Soient le couple est constitué d'un ion métallique dans la solution électrolytique et du métal

correspondant (l'électrode). Si on relie les électrodes de la pile par un ampèremètre, on observe le passage d'un courant électrique. Pour mieux comprendre, prenons l'exemple de la pile appelée pile Daniell qui utilise les couples Zn^{2+}/Zn (de potentiel d'oxydo-réduction $-0,76$) et Cu^{2+}/Cu (de potentiel d'oxydo-réduction $+0,34$).

Il s'agit d'une demi-pile constituée d'une électrode de cuivre plongée dans une solution de Cu^{2+} , reliée par un pont salin à une deuxième demi-pile constituée d'une électrode de zinc plongée dans une solution de Zn^{2+} . Quand on relie les deux demi-piles à une résistance en série avec un ampèremètre, on observe le passage d'un courant. On observe aussi que l'électrode de zinc est attaquée et disparaît progressivement. Dans le même temps, des dépôts de cuivre se forment sur l'électrode en cuivre. Que s'est-il donc passé ?

En utilisant la règle du gamma expliquée plus haut, on pouvait prédire que l'ion Cu^{2+} allait réagir avec Zn pour former l'ion Zn^{2+} et le métal Cu . La réaction d'oxydo-réduction finale est la combinaison de deux demi-réactions :

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

La réaction globale est la suivante :

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$$

On a donc bien disparition progressive du zinc et apparition de cuivre. La réaction s'arrête quand le métal zinc a complètement disparu.

Les électrons circulent de la demi pile Zn^{2+}/Zn à la demi-pile Cu^{2+}/Cu . Le courant, dont le sens est l'opposé du sens de circulation des électrons, circule donc de la demi-pile Cu^{2+}/Cu à la demi-pile Zn^{2+}/Zn . L'électrode de cuivre constitue donc la borne positive de la pile électrochimique tandis que l'électrode de zinc constitue la borne négative de la pile.

Les piles vendues sur le marché



utilisent le même principe, avec des couples oxydant/réducteur différents

selon l'utilisation que l'on en fait. Par son principe même, les piles électrochimiques ne sont pas rechargeables car il y a disparition progressive des réactifs. Ce qu'on appelle pile rechargeable est en réalité un accumulateur, qui fonctionne sur un principe légèrement différent. Il est important de noter que l'expérience décrite ci-dessus a permis de fabriquer du métal cuivre à partir de l'ion cuivre. C'est ce qu'on appelle une électrosynthèse. En pratique, l'obtention de métaux par électrosynthèse est utilisée dans l'industrie pour la fabrication de l'aluminium.

LA CORROSION DES MÉTAUX

Qu'est ce que c'est ? Pourquoi apparaît-elle ? et où ?

La corrosion est l'altération et la dégradation progressive d'un matériau, qui peut aller jusqu'à sa destruction, suite à une action chimique (et non mécanique) exercée à sa surface par le milieu ambiant. Ce phénomène est un problème important dans l'industrie car il peut être à l'origine de la rupture de pièces. Il touche principalement les métaux et le béton, mais pas seulement car la corrosion existe aussi pour les polymères ou les céramiques. La corrosion est fréquemment observée sur les statues de cuivre, qui se colorent en vert sous l'action de l'air, ou sur les pièces de fer ou d'acier qui se rouillent. En réalité, les conséquences de la corrosion peuvent être plus ou moins nuisibles selon la nature de l'oxyde de métal. La rouille du fer ou de l'acier



est friable et poreuse et l'oxydation se répand alors en profondeur dans toute la pièce métallique, ce qui la fragilise. Au contraire, le chrome a la particularité d'avoir un oxyde qui forme une couche protectrice, étanche et transparente qui protège le métal, d'où sa réputation d'être inoxydable.

La vitesse et l'emplacement de la corrosion dépendent de divers facteurs, dont notamment la façon dont la pièce a été usinée et si elle est fabriquée dans un métal uniforme. Le phénomène de corrosion a tendance à s'accroître dans des zones de contact entre des métaux de compositions différentes ou dans des interstices. Il arrive fréquemment que la jonction de deux pièces fabriquées dans des alliages différents subisse une corrosion accélérée. Par exemple, on observe souvent de la corrosion à la jonction entre un écrou et une vis. Le phénomène de corrosion a un impact économique important puisqu'on estime le coût de la corrosion en France à environ 4 % de son PIB.

Comment éviter la corrosion ?

Il existe différentes techniques de protection contre la corrosion faisant intervenir deux méthodes différentes : le traitement de surface et la protection cathodique.

• Parmi les techniques de traitement de surfaces, plusieurs possibilités sont offertes.

- L'isolation par revêtement étanche de peinture et de vernis.

- La protection par un métal résistant à l'oxydation, et qui est moins réducteur que le métal à protéger (généralement le fer). C'est le cas du chrome. Les aciers chromés ont cependant un inconvénient majeur car en cas de rayure dans le revêtement, le métal qu'on cherchait à protéger s'oxyde très rapidement.

- La protection par un métal plus réducteur que le métal à protéger mais dont les oxydes sont étanches. Le fer galvanisé, c'est-à-dire recouvert par une pellicule de zinc, en est un exemple.

Comme le zinc est plus réducteur que le fer, c'est lui qui va s'oxyder en priorité dans le cas où le fer serait en contact avec le milieu ambiant. Pour les techniques de traitement de la surface par un autre métal, différents procédés existent, parmi lesquels la chromatisation, la phosphatation, la galvanisation. Le choix du procédé dépend du métal, de la pièce à protéger et de son utilisation.

• La deuxième méthode consiste à mettre au contact du matériau à protéger, une pièce protectrice qui va s'oxyder à la place du métal qu'on cherche à protéger : c'est ce qu'on appelle la protection cathodique. Cette méthode est largement utilisée pour la protection des pièces en contact constant avec de l'eau, donc notamment des navires, des piles métalliques des jetées, des canalisations d'eau ou encore des structures en bétons armés.

Le principe de la protection cathodique se comprend aisément à l'aide des potentiels d'oxydo-réduction. L'espèce chimique généralement responsable de la plupart des réactions d'oxydo-réduction est l'oxygène, contenue dans l'air ou dans l'eau. C'est donc au couple O_2 / H_2O , de potentiel d'oxydo-réduction égal à $+1,23\text{ V}$ qu'il faut s'intéresser.

Pour protéger du fer, on utilise généralement une protection cathodique avec des anodes sacrificielles en zinc, aluminium, ou manganèse. Regardons l'échelle des potentiels d'oxydo-réduction pour mieux comprendre :

O_2	H_2O	$+1,23$
Fe^{2+}	Fe	$-0,44$
Zn^{2+}	Zn	$-0,76$
Mn^{2+}	Mn	$-1,18$
Al^{3+}	Al	$-1,60$

En appliquant la règle du gamma expliquée plus haut, on voit que le fer, en présence d'oxygène, va s'oxyder en ions Fe^{2+} . Cependant, lorsque le fer est mis en contact avec une pièce de zinc, d'aluminium ou de manganèse, ce n'est pas la réaction d'oxydation du fer qui se déroule en priorité. En effet, le zinc, l'aluminium et le manganèse ont tous les trois la particularité d'avoir des potentiels d'oxydo-réduction plus faibles que le fer, ils sont donc plus oxydables. L'oxygène va corroder en priorité la pièce en zinc, aluminium ou manganèse qui est en contact avec le fer jusqu'à ce que la pièce ait disparu. Quand les anodes sacrificielles auront été entièrement corrodées, l'oxygène va

commencer à s'attaquer au fer. Une protection cathodique se remplace donc régulièrement.

Le fer et l'acier étant des métaux particulièrement oxydables, qu'est-ce qui se cache derrière le terme d'acier inoxydable ? Comment explique-t-on qu'un acier, c'est-à-dire un alliage essentiellement à base de fer avec une faible quantité de carbone, ne puisse pas s'oxyder ?

En réalité, ce qu'on appelle **acier inoxydable** est un acier qui contient



un pourcentage de nickel et de chrome variable selon les utilisations que l'on veut en faire. Ce matériau, très largement utilisé dans l'industrie, a une très grande résistance à la corrosion. Les propriétés de résistance à la corrosion sont essentiellement dues au chrome qui se corrode en formant une mince couche protectrice transparente et qui est donc considéré comme inoxydable. Cependant, comme tous les métaux, l'acier inoxydable, malgré son nom, est oxydable sous certaines conditions.

ET ENCORE ...

La fabrication de métaux, les piles électrochimiques, la corrosion ne sont pas les seuls domaines faisant intervenir des réactions d'oxydo-réduction. Dans le corps humain aussi, la respiration cellulaire, c'est-à-dire la production d'énergie des cellules sous forme de glucides, est une réaction d'oxydo-réduction.

Les réactions de combustion sont un type de réactions d'oxydo-réduction qui dégagent de la chaleur. Une réaction de combustion ne se produit que si un oxydant (le comburant) et un réducteur (le combustible) se trouvent en présence, et seulement si on leur soumet une énergie d'activation suffisante. Par exemple, dans le cas d'un feu de cheminée, l'oxydant (le



comburant) est l'oxygène contenu dans l'air tandis que le réducteur (le combustible) va être le bois ou le charbon, c'est-à-dire globalement du carbone. La flamme d'une allumette apporte l'énergie suffisante pour provoquer la réaction.

L'eau de javel doit ses propriétés désinfectantes et décolorantes au caractère oxydant de l'ion hypochlorite ClO^- , qui tue microbes et bactéries. L'eau oxygénée a également des propriétés puissamment oxydantes, ce qui explique ses propriétés antiseptiques.

Les exemples de réactions d'oxydo-réduction dans la vie quotidienne foisonnent, et c'est bien ce qui donne à l'étude de ces réactions tout leur intérêt.

La pile Daniell

