

Module 3.1 : Réactions d'oxydoréduction

Objectifs : - Reconnaître une réaction d'oxydoréduction et pouvoir équilibrer son équation,
- Maîtriser le vocabulaire relatif aux phénomènes d'oxydoréduction.

Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation (n.o.), correspond au nombre de charges et/ou de charges partielles portées par un atome. Le tableau périodique regroupe pour chaque élément les principaux nombres d'oxydation qu'il peut prendre, à l'exception du 0 qui n'est pas indiqué, mais qui est possible pour tous les éléments.

Pour déterminer les n.o. des atomes constituant une molécule à partir de sa formule brute, il suffit de suivre quelques règles simples :

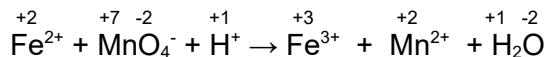
- 1) le n.o. d'un corps pur simple (formé d'un seul élément, ex : F₂, Au, Cu, P₅, etc.) vaut 0,
- 2) le n.o. d'un ion simple équivaut à la charge de celui-ci (ex : dans Au³⁺ n.o.(Au) = +3)
- 3) le n.o. de l'hydrogène vaut généralement +1, celui de l'oxygène -2 (sauf règles 1 et 2),
- 4) la somme des n.o. de tous les atomes d'un ion donne la charge du ion et
la somme des n.o. de tous les atomes d'une molécule donne 0.

Équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

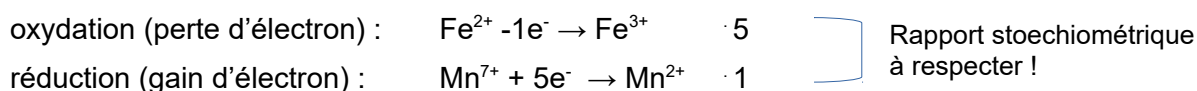
La réaction d'oxydoréduction correspond à un transfert d'électron(s), soit une perte d'électron(s), nommée oxydation, pour un élément et un gain d'électron(s), nommé réduction, pour un autre. Afin de respecter que rien ne se crée, rien ne se perd, tout se transforme, il y a lieu, lorsque l'on équilibre une réaction d'oxydoréduction, de vérifier qu'il y a autant d'électrons perdus que gagnés, et bien sûr, autant d'atomes de chaque élément avant et après réaction.

Par exemple, si l'on souhaite équilibrer la réaction : $\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

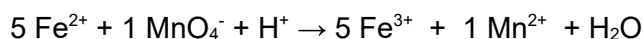
dans un premier temps, il faut identifier les éléments dont le n.o. change :



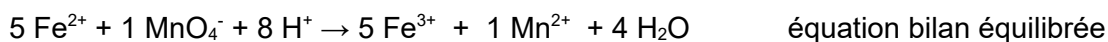
et écrire les équations partielles (ou demi-équations) de la perte et du gain d'électrons :



L'équilibrage de l'équation de réaction devra dans un premier temps prendre en compte le rapport stoechiométrique permettant de respecter le nombre d'électrons échangés :



puis la conservation du nombre d'atomes de chaque élément :



Notons que dans cet exemple, le manganèse (+7) est appelé oxydant car il provoque l'oxydation (subit la réduction), tandis que le fer (+2) est appelé réducteur car il provoque la réduction (subit l'oxydation).

Exercices

- 3.1.1. La réaction entre le magnésium et l'oxygène donne de l'oxyde de magnésium. Écrivez l'équation de cette réaction, identifiez l'oxydant et le réducteur.
- 3.1.2. Le cuivre élémentaire se transforme en oxyde de cuivre (II), ou vert de gris, en présence d'oxygène. Donnez les demi-équations de réduction et d'oxydation, identifiez l'oxydant et le réducteur et donnez l'équation globale de la réaction.
- 3.1.3. Équilibrez les équations et identifiez dans chaque cas l'oxydant et le réducteur :
- a) $\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$
 - b) $\text{SO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - c) $\text{KClO}_3 + \text{P}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2$
- 3.1.4. Équilibrez l'équation et identifiez l'oxydant et le réducteur :
- $$\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$$

Exercices de renforcement

- 3.1.5. Le fer qui se transforme en rouille en présence d'oxygène forme notamment de l'oxyde de fer (III). Donnez les demi-équations de réduction et d'oxydation, identifiez l'oxydant et le réducteur et donnez l'équation globale de la réaction.
- 3.1.6. Équilibrez les équations et identifiez dans chaque cas l'oxydant et le réducteur :
- a) $\text{KI} + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + \text{NaCl} + \text{KOH}$
 - b) $\text{Sn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 3.1.7. Équilibrez l'équation et identifiez l'oxydant et le réducteur :
- $$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$$
- 3.1.8. Équilibrez l'équation et identifiez l'oxydant et le réducteur :
- $$\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{CuO}$$

Module 3.2 : Potentiel de réduction

- Objectifs :
- Exprimer un couple oxydant/réducteur
 - Prévoir les réactions d'oxydo-réduction spontanées

Couple Oxydant/Réducteur

Un couple Oxydant/Réducteur est constitué par l'ensemble formé par l'oxydant et le réducteur d'un seul et même élément. En effet, si l'on considère la demi-équation comme réversible, on observe que le produit de la réaction de l'oxydant est le réducteur et vice versa :

Ex : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ ici Cu^{2+} est oxydant

$\text{Cu}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ici Cu^0 est réducteur

couple oxydant/réducteur : $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$

On appelle demi-pile une entité constituée d'un couple Oxydant/Réducteur.

Potentiel de réduction standard

Il a pu être constaté que la spontanéité d'une réaction observable dans une demi-pile dépend de la deuxième demi-pile qui sera mise en présence. Par exemple, lorsque l'on met en présence la demi-pile $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ avec $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$, on observe que Cu^{2+} se réduit (et que Zn^0 s'oxyde). Par contre, lorsque l'on met en présence la demi-pile $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ avec Ag^+/Ag^0 , on observe que Cu^0 s'oxyde tandis que Ag^+ se réduit. Certains couples oxydant/réducteur ont donc un potentiel de réduction plus élevé que d'autres, ce qui leur permet de prendre des électrons à l'autre couple (et de réaliser une réduction).

En reliant deux demi-piles (voir module 3.3), il est possible de mesurer la différence de potentiel entre 2 couples oxydant/réducteur. Arbitrairement la valeur de 0 V a été fixée au couple H^+/H_2 . Ainsi, en comparant chaque couple avec celui de l'hydrogène aux conditions standards (pression de 1 atm pour les gaz, concentrations de 1 M pour les solutions), une échelle de potentiel de réduction (aussi appelé pouvoir oxydant) a pu être créée. On l'utilise pour prédire la spontanéité d'une réaction d'oxydo-réduction.

Oxydant (Fortement oxydant)	Réducteur	Potentiel de réduction V
F^+	F^-	2.87
MnO_2 (milieu acide)	Mn^{2+}	1.49
Au^{3+}	Au	1.42
Cl^+	Cl^-	1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (milieu acide)	Cr^{3+}	1.33
O_2 (milieu acide)	H_2O	1.23
NO_3^- (milieu acide)	NO	0.96
ClO^- (en : eau de Javel)	Cl^-	0.89
Ag^+	Ag	0.80
Fe^{3+}	Fe^{2+}	0.77
I^+	I^-	0.53
Cu^{2+}	Cu	0.34
SO_4^{2-}	H_2SO_3	0.20
H^+	H_2	0 (convention)
Fe^{2+}	Fe	-0.41
Zn^{2+}	Zn	-0.76
Mg^{2+}	Mg	-2.37
Na^+	Na	-2.71
(Fortement réducteur)		

Exemple 1 : Mise en présence de Mg^{2+}/Mg et Fe^{2+}/Fe

Le potentiel du couple Fe^{2+}/Fe étant supérieur à celui du couple Mg^{2+}/Mg , c'est le fer qui subira la réduction ($\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$) tandis que le magnésium subira l'oxydation ($\text{Mg} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$).

Exemple 2 : Mise en présence de Mg et Fe^{2+}

Le potentiel du couple Fe^{2+}/Fe étant supérieur à celui du couple Mg^{2+}/Mg , le fer présent subira la réduction ($\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$) tandis que le magnésium subira l'oxydation ($\text{Mg} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$).

Exemple 3 : Mise en présence de Mg^{2+} et Fe

Le potentiel du couple Fe^{2+}/Fe étant supérieur à celui du couple Mg^{2+}/Mg , c'est le fer qui devrait subir la réduction, or celui-ci se trouvant déjà dans sa forme réduite, aucune réaction ne sera observée.

Exercices

- 3.2.1. Le zinc métallique est-il attaqué par une solution d'acide chlorhydrique ?
- 3.2.2. Que se passe-t-il si on laisse tomber une pièce d'argent dans une solution de ZnCl_2 ?
- 3.2.3. Que se passe-t-il si on stocke de l'acide chlorhydrique dans un récipient en fer ?
- 3.2.4. Quelles seront les demi-équations des réactions d'oxydation et de réduction observées si l'on crée une pile à partir des demi-piles suivantes : H^+/H_2 et Cu^{2+}/Cu ? Donnez l'équation globale.

Exercices de renforcement

- 3.2.5. Le cuivre métallique est-il attaqué par une solution d'acide chlorhydrique ?
- 3.2.6. Le cuivre métallique est-il attaqué par une solution d'acide nitrique ?
- 3.2.7. Que se passe-t-il si on laisse tomber une pièce de zinc dans une solution de Ag^+ ?
- 3.2.8. Quelles seront les demi-équations des réactions d'oxydation et de réductions observées si l'on crée une pile à partir des demi-piles suivantes : Na^+/Na et Mg^{2+}/Mg ? Donnez l'équation globale.

Module 3.3 : Piles

- Objectifs :
- Comprendre le fonctionnement d'une pile et, notamment
 - Prévoir le sens de déplacement des électrons.

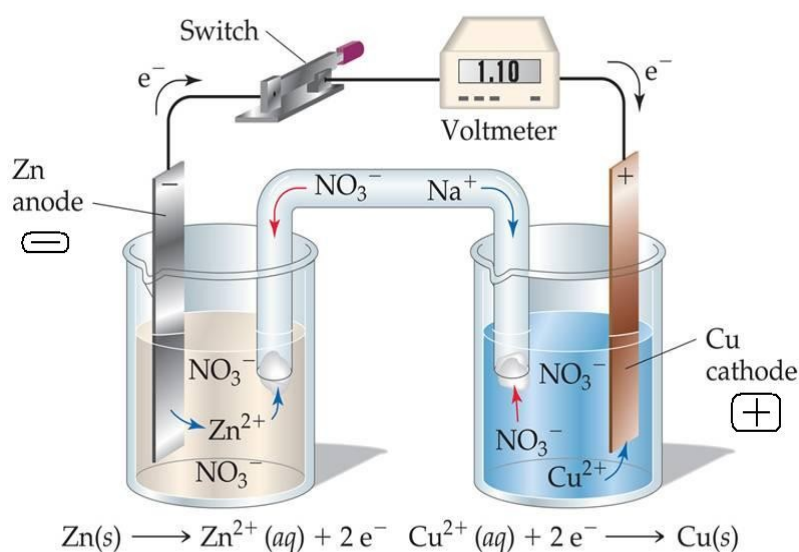
Structure de la pile

Le principe d'une pile est de séparer, lors d'une réaction redox spontanée, le lieu d'oxydation de celui de la réduction de façon à obliger les électrons à transiter par un fil électrique pour passer du réducteur à l'oxydant.

Le site de l'oxydation est appelé anode (car il attire les anions) et est représenté par le signe -, le site de la réduction est appelé cathode (attire les cations) et est représenté par le signe +.

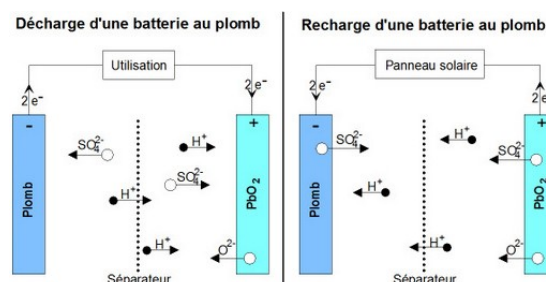
L'exemple ci-à droite est appelé la pile « Daniell », basée sur les couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu , où le zinc se s'oxyde et donne ses électrons, obligés de transiter par le fil électrique au Cu^{2+} situé dans l'autre demi-pile.

Une des premières piles a été avoir mise au point est la pile de Volta, également basée sur les couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu . Il s'agissait de rondelles de cuivre et de zinc séparées par des rondelles de feutrine imbibées d'acide et interconnectées (empilement de piles en série, voir page de titre).



Réaction inverse

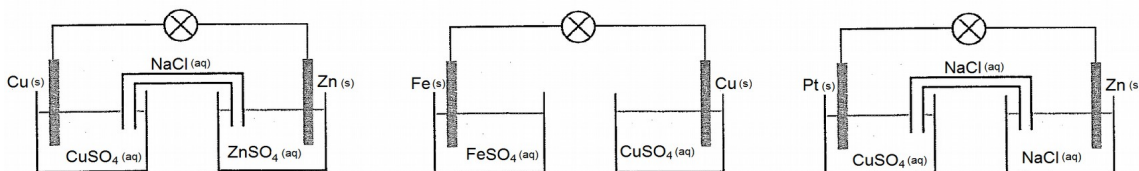
Il est possible de forcer une réaction d'oxydoréduction à se faire dans le sens non-spontané, en appliquant un courant électrique dont le potentiel minimal est celui qui serait observé lors du fonctionnement de la pile. Ce type de réactions non spontanées s'appelle électrolyse. Ainsi, les batteries rechargeables fonctionnent comme pile lorsqu'elles travaillent mais comme une cellule électrolytique lorsqu'on les recharge.



L'électrolyse est également un phénomène utilisé pour produire des métaux à partir d'un minerai les contenant sous forme de composés ioniques. En faisant passer un courant électrique, ils sont réduits sous leur forme métallique. Ce procédé peut également être utilisé pour le placage de bijoux.

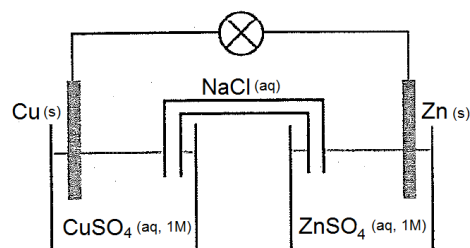
Exercices

- 3.3.1. Soit les trois schémas de montage ci-dessous. Indiquez quelles sont les piles fonctionnelles et détaillez les réactions qui y ont lieu. Expliquez pourquoi la ou les autres ne le sont pas.



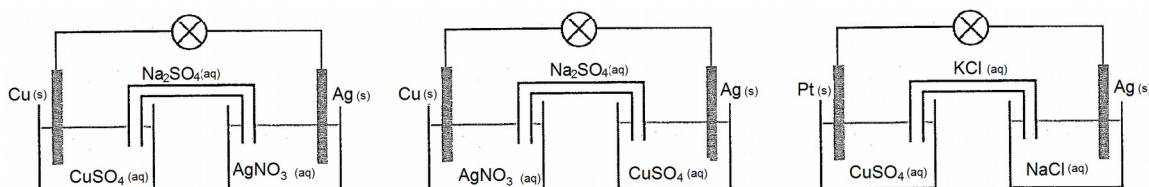
- 3.3.2. Dessinez une pile constituée d'une demi-pile AgCl/Ag et CuCl_2/Cu . Donnez les équations à chacune des électrodes et nommez celles-ci.

- 3.3.3. Calculez la différence de potentiel qui pourra être mesurée sur la pile ci-à droite aux conditions standards.



Exercices de renforcement

- 3.3.4. Soit les trois schémas de montage ci-dessous. Indiquez quelles sont les piles fonctionnelles et détaillez les réactions qui y ont lieu. Expliquez pourquoi la ou les autres ne le sont pas.



- 3.3.5. Dessinez une pile constituée d'une demi-pile MgSO_4/Mg et CuSO_4/Cu . Donnez les équations à chacune des électrodes, l'équation globale de réaction ainsi que le nom des oxydant et réducteur.

- 3.3.6. Calculez la différence de potentiel qui pourra être mesurée sur la pile ci-à droite aux conditions standards.

