

Les réactions d'oxydoréduction

Légende de la leçon

Vert : définitions

I. L'oxydant et le réducteur

1) Le nombre d'oxydation dans une espèce inorganique

Un **nombre d'oxydation** est le nombre de charges électriques élémentaires réelles ou fictives que porte un atome au sein d'une espèce chimique. On le note en chiffre romain.

Sa valeur :

- est **nulle** dans le cas d'un atome ou d'une molécule ne contenant qu'une sorte d'atome. Exemple : 0 pour l'élément aluminium dans Al, pour l'élément hydrogène dans H₂ ;
- est **égale à la charge** dans le cas d'un ion monoatomique. Exemple : - I pour l'élément chlore dans l'ion chlorure Cl⁻, + III pour l'élément aluminium dans l'ion aluminium Al³⁺ ;
- se **calcule** en considérant que l'élément :
- possède tous les électrons des liaisons chimiques établies avec les atomes moins électronégatifs que lui, ce qui se traduit donc pour lui par un gain d'électron(s) ;
- ne possède aucun des électrons des liaisons chimiques établies avec les atomes plus électronégatifs que lui, ce qui se traduit par une perte d'électron(s).

Exemples

- Dans CO₂, O = C = O, l'élément oxygène est plus électronégatif que l'élément carbone, on considère que l'oxygène a pris les deux électrons des liaisons chimiques : son nombre d'oxydation est donc - II, ce qui est le cas en général. La molécule étant neutre, la somme des nombres d'oxydation est nulle, ainsi n.o.(C) + 2 n.o.(O) = 0. Le nombre d'oxydation du carbone vaut donc IV car n.o.(C) = -2 n.o.(O) = + IV.
- Dans MnO₄⁻, l'élément oxygène, plus électronégatif que l'élément manganèse, a un nombre d'oxydation égal à - II. Il s'agit d'un ion, aussi la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge de l'ion -I. Ainsi, n.o.(Mn) + 4 n.o.(O) = -I. Le nombre d'oxydation du manganèse vaut donc VII car n.o.(Mn) = - I - 4 n.o.(O) = + VII.

- Dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, l'élément oxygène, plus électronégatif que l'élément chrome, a un nombre d'oxydation égal à -II. Il s'agit d'un ion, aussi la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge de l'ion - II. Ainsi $2 \text{n.o.}(\text{Cr}) + 7 \text{n.o.}(\text{O}) = - \text{II}$. Le nombre d'oxydation du chrome vaut donc VI car $\text{n.o.}(\text{Cr}) = \frac{1}{2} (- \text{II} - 7 \text{n.o.}(\text{O})) = + \text{VI}$.

Dans une réaction chimique d'oxydoréduction, on peut déterminer l'**oxydant** et le **réducteur** en prenant en compte les nombres d'oxydation. L'oxydant est l'espèce pour laquelle le nombre d'oxydation de l'élément chimique a la plus grande valeur et le réducteur, l'espèce pour laquelle le nombre d'oxydation a la plus petite valeur.

Exemple

Dans la réaction $2 \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, les valeurs des nombres d'oxydation sont :

- pour l'élément iode : -I dans I^- et 0 dans I_2 , donc l'oxydant est le diiode I_2 et le réducteur est l'ion iodure I^- ;
- pour l'élément oxygène : -I dans H_2O_2 (car la molécule s'écrit H-O-O-H : chaque atome d'oxygène ne peut prendre que l'électron de la liaison O-H mais pas celui de la liaison O-O) et -II dans H_2O , donc l'oxydant est l'eau oxygénée H_2O_2 et le réducteur est l'eau H_2O .

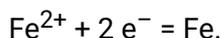
Il se produit une réaction entre l'oxydant - l'eau oxygénée H_2O_2 - et le réducteur - l'ion iodure I^- .

2) Définitions

Un **oxydant** est une espèce chimique capable de **capter** un ou plusieurs électrons en solution aqueuse. Quand l'oxydant a capté un ou plusieurs électrons, il est réduit.

Exemple

L'ion Fe^{2+} est un oxydant, il se transforme en fer métallique en captant 2 électrons :

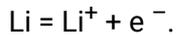


Quelques oxydants usuels : le dioxygène gazeux O_2 , le dichlore gazeux Cl_2 , le diiode I_2 en solution, l'eau oxygénée H_2O_2 en solution.

Un **réducteur** est une espèce chimique capable de **céder** un ou plusieurs électrons en solution aqueuse. Quand le réducteur a cédé un ou plusieurs électrons, il est oxydé.

Exemple

Le lithium métallique est réducteur, il se transforme en ion lithium en cédant un électron :



Quelques réducteurs usuels : le dihydrogène gazeux H_2 , l'ion fer (II) en solution.

3) Les couples oxydant/réducteur et la demi-réaction électronique

Un couple oxydant/réducteur comporte un oxydant Ox et un réducteur Réd. Une demi-équation électronique ou d'oxydoréduction lie les deux espèces chimiques :



Ox et Réd forment le couple oxydant/réducteur Ox/Réd.

Attention

La forme oxydante est toujours écrite en premier dans un couple oxydant réducteur ! On utilise un signe égal dans les demi-équations électroniques.

Exemple

En milieu acide : couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$.

La demi-équation électronique est : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + n \text{e}^- = \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$.

Il faut assurer la conservation de l'élément chrome. Or, à gauche, l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ contient 2 éléments chrome. Il en faut aussi 2 à droite, ce qui est obtenu en plaçant un coefficient 2 devant Cr^{3+} : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + n \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$.

Il faut assurer la conservation de l'élément oxygène. Or, à gauche, l'ion dichromate contient 7 éléments oxygène, il en faut donc 7 à droite sous forme d'eau :

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + n \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Ceci ajoute 14 hydrogènes à droite, qui doivent figurer à gauche sous forme de H^+ : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + n \text{e}^- + 14 \text{H}^+(\text{aq}) = 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Il reste à équilibrer la charge : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 6 \text{e}^- + 14 \text{H}^+(\text{aq}) = 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

4) La réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction se produit entre l'oxydant Ox_1 d'un couple Ox_1/Red_1 et le réducteur Réd_2 d'un autre couple $\text{Ox}_2/\text{Réd}_2$. Il y a **transfert d'électrons** :

- le réducteur 2 cède des électrons et est oxydé en oxydant 2 ;
- l'oxydant 1 capte les électrons cédés et est réduit en réducteur 1.

Le nombre d'électrons cédés par le réducteur 2 est **égal** au nombre d'électrons captés par l'oxydant 1, car les électrons ne peuvent pas exister à l'état libre en solution aqueuse.

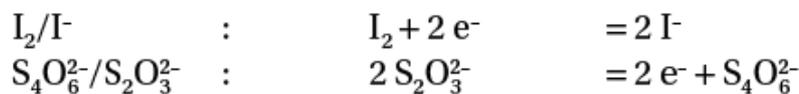
Exemple

La réaction entre le diiode I_2 et les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

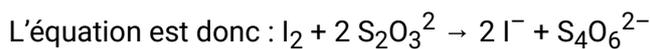
Il faut identifier les couples oxydant/réducteur mis en jeu et souligner les réactifs :



On écrit alors les demi-équations avec les réactifs à gauche :



On ajoute les deux demi-équations pour former l'équation. Comme chaque demi-équation nécessite deux électrons, ces électrons vont disparaître en faisant la somme :

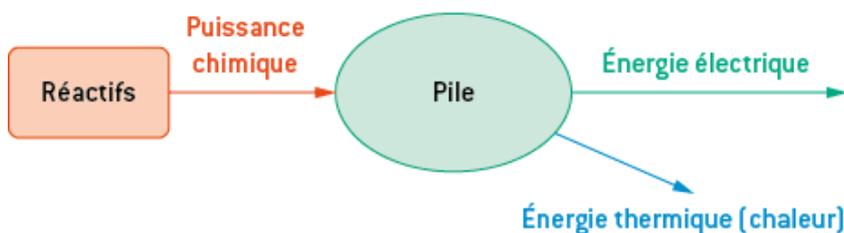


Cette équation signifie qu'il faut deux moles d'ions thiosulfate pour réagir avec une mole de diiode. On utilise une simple flèche si la réaction est totale.

II. Les piles

Initialement, le nom de « **pile** » désignait un empilement de rondelles de deux métaux différents en contact grâce à une solution ionique conduisant le courant, appelée électrolyte. Aujourd'hui, on appelle « pile » un générateur électrochimique monobloc constitué d'un seul élément, non rechargeable.

Une pile est un convertisseur d'énergie comme le montre le schéma ci-dessous.

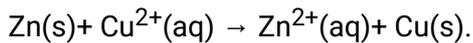


1) Le fonctionnement d'une pile

a) Le transfert direct d'électrons

Si on plonge une lame métallique de zinc dans un bécher contenant une solution d'ions cuivre Cu^{2+} (aq), la lame se couvre progressivement de cuivre métallique et la solution se décolore. Deux couples oxydant/réducteur interviennent : $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$ et $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$.

Une réaction d'oxydoréduction se produit entre le zinc et les ions cuivre selon :



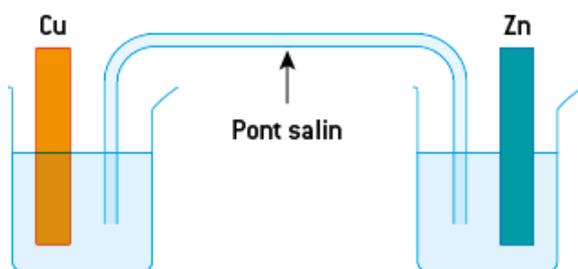
Un **transfert d'électrons** se produit directement entre le zinc et les ions cuivre.

b) La constitution d'une pile au laboratoire

Il est possible de réaliser un transfert d'électrons, de manière indirecte, en réalisant une **pile**.

La pile permettant de reproduire la réaction précédente comporte :

- deux compartiments, appelés **demi-piles**, contenant une solution ionique d'un ion métallique dans laquelle trempe une électrode métallique du même métal ;
- un **pont salin** permettant la circulation des ions entre les deux demi-piles. Ce pont salin est constitué d'une solution ionique gélifiée placée dans un tube en U ou d'un simple papier imbibé d'une solution ionique. Les ions présents dans le pont salin assurent la continuité électrique entre les deux solutions : des électrons ne pourraient pas passer directement. Cette pile met en jeu les deux couples $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu(s)}$ et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn(s)}$.



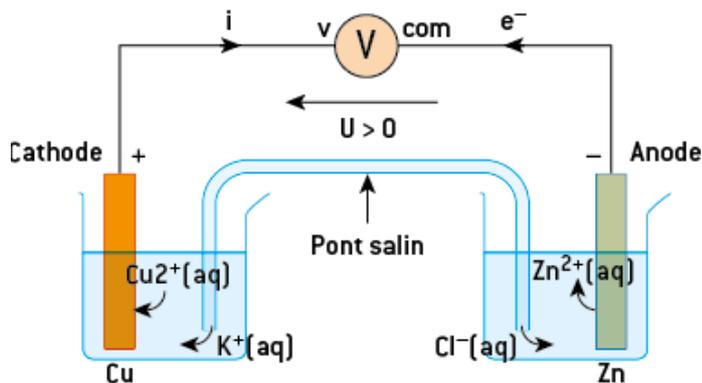
2) L'utilisation d'un appareil de mesure

Pour que le courant circule, la pile est connectée à un circuit électrique. Les électrons doivent alors circuler dans les fils électriques du circuit.

a) La mesure de la tension électrique

La tension aux bornes de la pile est mesurée à l'aide d'un voltmètre numérique placé en dérivation en mode continu. La tension électrique U_{AB} est mesurée en reliant la borne « V » du voltmètre en A et la borne « com » en B. On obtient alors directement la polarité de la pile étudiée.

Si la tension mesurée est positive, alors la borne « V » du voltmètre est connectée à la borne positive de la pile, la **cathode**, et la borne « com » est connectée à la borne négative de la pile, l'**anode** : la tension entre la borne positive et la borne négative de la pile est positive.



Inversement, si la tension mesurée est négative, alors la borne « V » du voltmètre est connectée à la borne négative de la pile et la borne « com » est connectée à la borne positive de la pile : la tension entre la borne négative et la borne positive de la pile est négative.

b) La mesure de l'intensité électrique

On utilise le sens conventionnel du courant pour orienter un circuit : le courant parcourt le circuit, à l'extérieur du générateur, de la borne positive à la borne négative.

L'**intensité** du courant s'exprime en **ampère** de symbole **A**.

L'intensité du courant électrique se mesure à l'aide d'un ampèremètre numérique, branché en série en mode continu dans la branche étudiée. L'intensité du courant a la même valeur en tout point d'un circuit en série ou d'une branche.

L'indication lue est positive si le courant électrique arrive sur la borne « A » de l'ampèremètre.

Si la valeur lue est négative, c'est que le courant traverse l'ampèremètre de la borne « com » à la borne « A ». L'utilisation d'un ampèremètre permet donc de déterminer facilement quelle est la borne positive de la pile.

Attention

Il faut toujours prendre le calibre le plus élevé de l'ampèremètre ou du voltmètre avant de réaliser les mesures

c) La polarité d'une pile : mise en évidence des réactifs

Si l'on connecte l'électrode de cuivre à la borne volt du voltmètre et l'électrode de zinc à la borne « com », on mesure une tension positive.

L'**oxydation** se fait sur l'électrode d'où sont issus les électrons, l'anode, donc la **borne négative**. La **réduction** se produit sur l'autre électrode, la **cathode**, qui reçoit les électrons, donc la **borne positive**.

Cette pile comporte deux demi-piles contenant les couples $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$.

L'**oxydation** a lieu sur l'électrode négative. Il y a oxydation du réducteur du couple, donc oxydation du zinc selon l'équation : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$.

La **réduction** a lieu sur l'électrode positive de cuivre, il y a donc réduction des ions Cu^{2+} , ce qui conduit à un dépôt de cuivre métallique sur cette électrode selon l'équation : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$.

La réaction globale se produisant dans la pile est donc :



C'est la **même réaction** que celle qui s'effectue spontanément entre une lame métallique de zinc et des ions cuivre en solution. La pile permet d'utiliser une partie de l'énergie chimique transformée en énergie électrique.

La transformation chimique correspond à la réaction entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple. La réaction ne se fait pas directement entre les deux espèces (c'est pour cela que le transfert est indirect), sinon on ne pourrait pas extraire d'énergie électrique de cette réaction.

Dans le pont salin, les cations se déplacent dans le même sens que celui du courant alors que les anions se déplacent dans le même sens que les électrons.

3) La quantité d'électricité disponible

Une pile transfère de l'énergie électrique au circuit. Il faut pouvoir établir un lien entre les quantités de réactifs mises en jeu et la quantité d'électricité qui va circuler.

La **constante de Faraday (F)** est la charge portée par une mole de charge élémentaire :

$$1 \text{ F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}.$$

La **charge électrique Q** est liée à la quantité d'électrons ayant circulé dans le circuit électrique.

Q : charge en coulomb (C)

Q = n_e × F n_e : quantité d'électrons ayant circulé en mole (mol)

F : constante de Faraday en coulomb par mol (C.mol⁻¹)

Pour pouvoir établir un lien entre les quantités de charge débitées par la pile et les quantités de réactifs consommés, il faut prendre en compte les demi-réactions.

Pour la pile précédente, on a $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$. Il faut deux fois plus d'électrons que d'ions cuivre, donc $n_{\text{e}^-} = 2 n_{\text{Cu}^{2+}}$.

Exemple

On dispose d'une pile pour laquelle l'ion cuivre (II) serait le réactif limitant avec une quantité initiale $n_{\text{Cu}^{2+}} = 0,020 \text{ mol}$. Cette pile peut donc mettre en jeu une quantité d'électrons $n_{\text{e}^-} = 2 n_{\text{Cu}^{2+}} = 0,040 \text{ mol}$. La capacité théorique $Q = n_{\text{e}^-} \times F = 0,040 \times 96\,500 = 3,9 \times 10^3 \text{ C}$.