

OXYDORÉDUCTION ET PILES

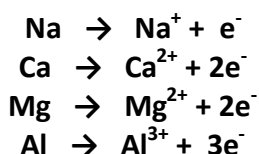
I. RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

1.1) L'OXYDATION ET LA RÉDUCTION

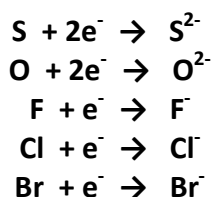
La valence, appelée aussi degré d'oxydation, est une force qui pousse les atomes à s'unir pour aboutir à une configuration électronique plus stable analogue à celle que l'on trouve chez les gaz rares: structure électronique à huit électrons périphériques. Les liens chimiques qui en résultent sont de deux types:

- La covalence, qui est une mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, entre deux atomes dont la différence d'électronégativité est inférieure à 1,7.
- L'électrovalence (liaison ionique) qui est un transfert d'électrons d'un atome électropositif à un atome électronégatif.

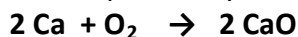
Les éléments qui sont situés à gauche du tableau périodique sont électropositifs: ce sont des donneurs d'électrons. Ils ont tendance à perdre un ou plusieurs électrons pour devenir stables chimiquement. Un élément qui perd un ou plusieurs électrons pour devenir stable chimiquement s'oxyde.



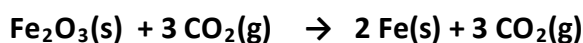
Les éléments qui sont situés à droite du tableau périodique sont électronégatifs: ce sont des accepteurs d'électrons. Ils ont tendance à gagner un ou plusieurs électrons pour devenir stables chimiquement. Un élément qui gagne un ou plusieurs électrons pour devenir stable chimiquement se réduit.



En métallurgie un élément s'oxyde s'il fixe de l'oxygène. C'est le cas du calcium qui fixe facilement l'oxygène. Le calcium est un RÉDUCTEUR car il peut s'oxyder facilement.



La réaction de réduction est l'inverse de la réaction d'oxydation. Dans la réaction suivante, le trioxyde de fer subit une réaction de réduction pour donner du fer. Le trioxyde de fer est un OXYDANT, car il se réduit.



1.2) DÉFINITION DE L'OXYDORÉDUCTION

On peut diviser les réactions chimiques en deux catégories:

□ Les **réactions qui se font sans changement du degré d'oxydation**: les réactions de neutralisation et de précipitation par exemple.

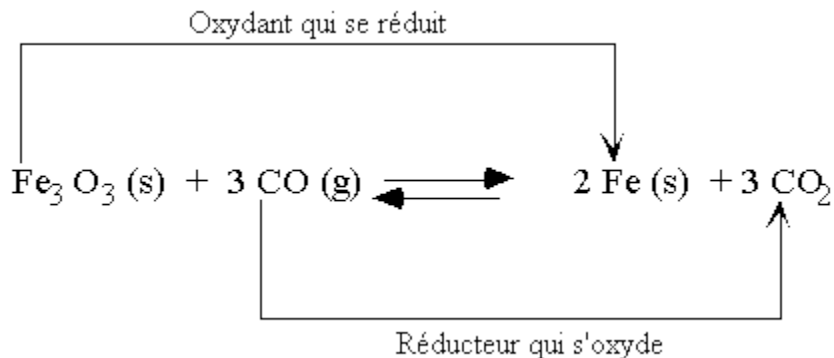
□ Les **réactions qui se font avec changement du degré d'oxydation**: les **RÉACTIONS d'OXYDORÉDUCTION**. Citons comme exemples les réactions de combustion ou plus généralement les réactions entre un oxydant et un réducteur, ainsi que l'action d'un acide sur un métal.

Une réaction d'OXYDORÉDUCTION est la combinaison de deux réactions: **l'oxydation d'un réducteur et la réduction d'un oxydant**.

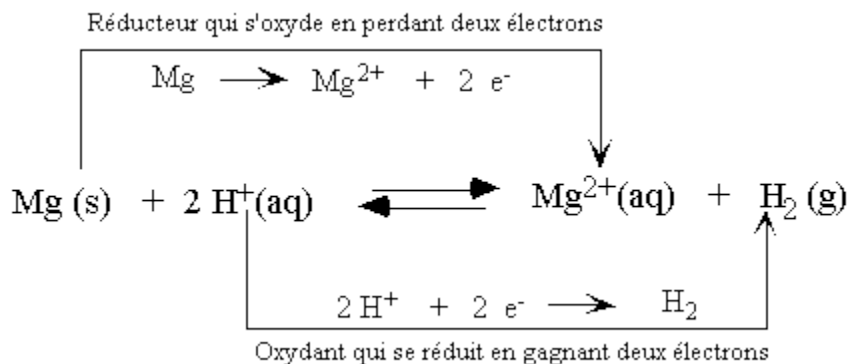
L'équation générale d'une réaction d'OXYDORÉDUCTION est donc :



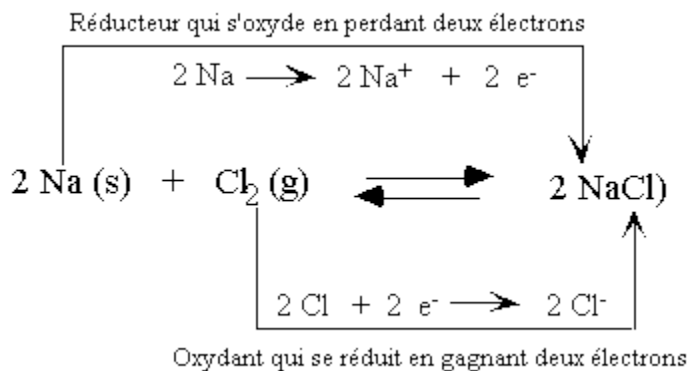
Réduction du trioxyde de fer: l'oxydant est le trioxyde de fer et le réducteur est le monoxyde de carbone.



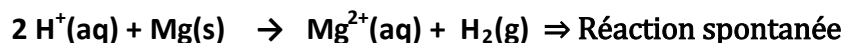
Action d'un acide sur le magnésium: l'oxydant est l'ion hydrogène (le proton) et le réducteur est le magnésium.



Réaction entre le sodium et le dichlore: l'oxydant est le dichlore et le réducteur est le sodium.



Une réaction d'oxydoréduction est spontanée si et seulement si l'oxydant se situe au dessus du réducteur dans un tableau de demi-réaction d'oxydoréduction. C'est le cas de la réaction des ions hydrogène (oxydant) sur le magnésium. Dans le cas contraire, la réaction ne se fera pas. Ainsi les ions hydrogène ne réagissent pas avec le cuivre. On peut utiliser un contenant en cuivre pour transporter de l'acide chlorhydrique.



Nous pouvons en déduire que les protons (H^+) ont un pouvoir oxydant supérieur à celui des ions magnésium (Mg^{2+}) et inférieur à celui des ions cuivriques (Cu^{2+}). En d'autres termes les ions magnésium (Mg^{2+}) constituent le meilleur réducteur.

1.3) LES ÉTATS D'OXYDATION ET LES DEGRÉS D'OXYDATION

Pour expliquer l'oxydation et la réduction, les chimistes ont élaboré un système, celui de l'état d'oxydation d'un atome dans une entité (molécule, ions, etc.), qui se définit comme la charge électrique nette apparente que porterait cet atome porterait si les paires d'électrons des liens covalents appartenaient à l'atome le plus électronégatif. Le degré d'oxydation est le nombre qui correspond à cet état d'oxydation.

Voici les règles qui permettent de trouver les nombres d'oxydation:

Tous les atomes des éléments ont un degré d'oxydation nul (Cl dans Cl_2).

L'hydrogène dans les composés a généralement un nombre d'oxydation égal à +1 (H dans HCl). Cependant l'hydrogène a pour degré d'oxydation -1, quand il est relié à un élément plus électropositif que lui (H dans LiH).

L'oxygène dans les composés a généralement pour degré d'oxydation -2 (O dans H_2O).

Cependant L'oxygène a pour degré d'oxydation -1 dans les peroxydes (Na_2O_2 par exemple) et + 2 dans le composé OF_2 .)

□ Tous les ions monoatomiques ont un degré d'oxydation égal à leurs charges: + 1 pour Na^+ , -2 pour O^{2-} .

□ La somme des degrés d'oxydation des atomes d'une molécule est nulle.

□ La somme des degrés d'oxydation des atomes d'un ion polyatomique est égale à sa charge.

Quel est le nombre d'oxydation de S dans SO_4^{2-} et dans SO_3^{2-} ?

- Pour SO_4^{2-} : $x - 8 = -2 \Rightarrow x = 6$
- Pour SO_3^{2-} : $x - 6 = -2 \Rightarrow x = 4$

S est plus oxydé dans SO_4^{2-}

Quel est le nombre d'oxydation de N dans HNO_3 et dans HNO_2 ?

- Pour HNO_3 : $x + 1 - 6 = 0 \Rightarrow x = 5$
- Pour HNO_2 : $x + 1 - 4 = 0 \Rightarrow x = 3$

N est plus oxydé dans HNO_3

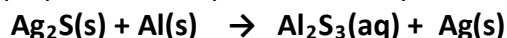
Quel est le nombre d'oxydation de C dans CO_2 et dans C_2H_2 ?

- Pour CO_2 : $x - 4 = 0 \Rightarrow x = 4$
- Pour C_2H_2 : $2x + 2 = 0 \Rightarrow x = -1$

C est plus oxydé dans CO_2

1.4) COMMENT ÉQUILIBRER LES RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION?

Les degrés d'oxydation permettent d'équilibrer facilement les équations d'oxydoréduction. La règle à appliquer est très simple: la diminution du degré d'oxydation de l'oxydant qui se réduit doit être égale à l'augmentation du degré d'oxydation du réducteur qui s'oxyde. La méthode consistera à réaliser les étapes que nous appliquerons à l'équation non équilibrée suivante:

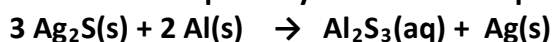


1. Identifier dans les réactifs l'élément oxydant, celui dont le degré d'oxydation diminue et l'élément réducteur, celui dont le degré d'oxydation augmente.

□ Le degré d'oxydation de l'argent passe de + 1 à 0: c'est l'oxydant qui se réduit en captant 1 électron : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

□ Le degré d'oxydation de l'aluminium passe de + 0 à 3: c'est le réducteur qui s'oxyde en libérant 3 électrons : $\text{Al} + \text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$

2. Faire en sorte que le nombre d'électrons captés par l'oxydant qui se réduit (Ag) soit égal au nombre d'électrons perdus par le réducteur qui s'oxyde: 6 électrons pour 3 Ag_2S_3 et pour 2 Al:



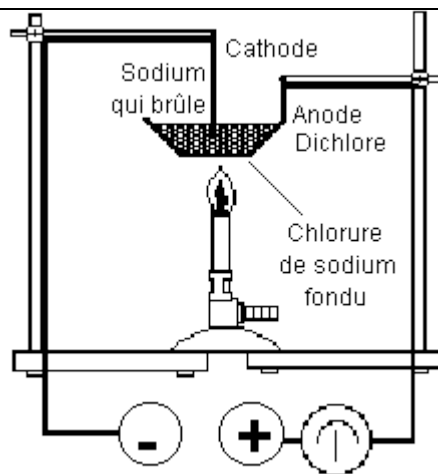
3. Équilibre les molécules de produits.



II. L'ÉLECTROLYSE ET PILES

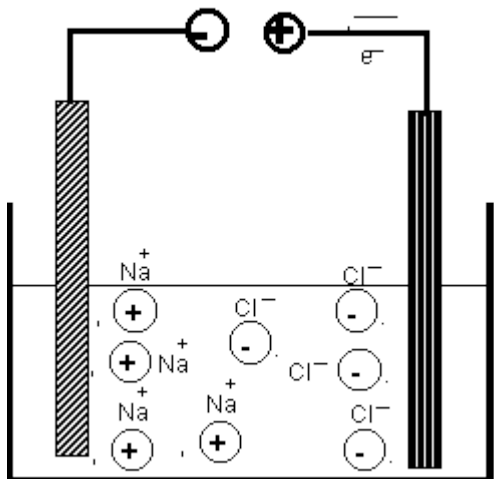
2.1) ÉLECTROLYSE DU CHLORURE DE SODIUM

On réalise l'électrolyse du chlorure de sodium fondu à 801 ° C. On place le chlorure de sodium dans une capsule en fonte et on chauffe avec un bec Mecker. La capsule de fonte est reliée au pôle positif et sert donc d'anode. Une tige centrale en fer plonge dans le chlorure de sodium fondu et est reliée au pôle négatif; elle sert de cathode. On observe la formation de sodium au voisinage de la cathode et un dégagement de dichlore au voisinage de l'anode.



Le chlorure de sodium est formé des ions sodium (Na^+) et des ions chlorure (Cl^-) qui vibrent autour de la position d'équilibre dans un cristal cubique. Lorsqu'on chauffe l'agitation permet de les séparer, de telle sorte que les ions deviennent libres de se mouvoir.

Cette électrolyse est une réaction d'oxydoréduction, puisqu'il se produit simultanément une réaction d'oxydation à l'anode et une réaction de réduction à la cathode.

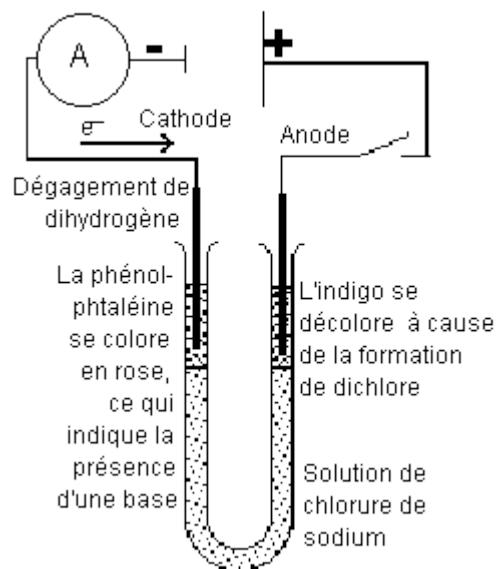


Les cations (Na^+) sont attirés par la cathode chargée négativement. Ils captent un électron et se transforment en atomes de sodium (réaction de réduction) : $2 \text{Na}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Na}$

Les anions (Cl^-) sont attirés par l'anode chargée positivement. Ils libèrent un électron et se transforment en atomes de chlore. Puis deux atomes de chlore se réunissent pour donner la molécule de dichlore qui se dégage (réaction d'oxydation) : $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

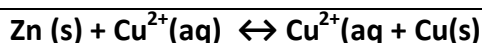
Les électrons libérés à l'anode parcourent le circuit électrique extérieur et sont captés à la cathode par des ions Na^+ .

Lorsqu'on électrolyse une solution aqueuse de chlorure de sodium, on obtient des résultats légèrement différents. Réalisons l'expérience suivante. On place dans un tube en U une solution aqueuse de chlorure de sodium et on y plonge deux électrodes en graphite. Du côté de la cathode on verse un peu d'indigo, et du côté de l'anode on verse quelques gouttes de phénolphtaléine et on fait passer le courant. A l'anode l'indigo se décolore, à cause de la présence de dichlore. A la cathode il se dégage du dihydrogène et il se forme de l'hydroxyde de sodium qui colore en rose la phénolphtaléine.



1.6) LES PILES ÉLECTROCHIMIQUES

Une **cellule électrochimique** est obtenue en plongeant un morceau de zinc dans une solution de CuSO_4 : le zinc se recouvre de cuivre et les ions zinc formés passent dans la solution.



Lorsque deux électrodes et leurs solutions respectives sont associées, elles constituent une pile électrochimique ou pile Voltaïque.

