

Leçon n°5 : Oxydants et réducteurs (niveau lycée)

Corentin Lemaire

9 octobre 2020

Prérequis

- Classification périodique
- Électrodes
- Degré d'oxydation
- Chimie organique : aldéhydes

- Manip introductive : oxydation des métaux par acide chlorhydrique
- Vérification de la loi de Nernst avec du nitrate d'argent
- Électrolyse du chlorure de sodium
- Pile Daniell
- Corrosion différentielle dans des boîtes de Petri
- Liqueur de Fehling ou oxydation de l'éthanol par du dichromate de potassium

- Classe de réactions importante, qui peut changer les propriétés physico-chimiques de la matière, pour un même élément
- Réactions à la base de toute l'électrochimie, donc de nombreuses applications dans la vie de tous les jours, notamment pour le contrôle de l'électricité

Expérience introductive 1/2

Matériel

- 3 tubes à essai + bouchons (sur porte tubes)
- Copeaux de fer, de zinc et de cuivre
- Acide chlorhydrique ($\sim 1 \text{ mol/L}$)
- Soude (plus concentrée que l'acide)
- Pipette pasteur
- Briquet

Remarques expérimentales

- Utiliser les trois métaux sous la même forme
 - On peut aussi utiliser un tube à dégagement pour enflammer le dihydrogène
 - Éviter de laisser le bouchon pour la suite de la leçon
-
- Référence : D. Cachau-Herreillat, *Des expériences de la famille Réd-Ox*, 2ème édition, p187

Expérience introductive 2/2

Manipulation

- On prépare un tube avec du zinc, un tube avec du fer, un tube avec du fer.
- Pour la démonstration, on ajoute deux millilitres d'acide dans chaque tube.
- On montre les bulles dans les tube zinc et fer, il ne se passe rien dans le tube cuivre.
- On met en évidence la nature du gaz en approchant le briquet : il y a aboiement, il s'agit de dihydrogène.
- On ajoute de la soude pour caractériser les ions Zn^{2+} et Fe^{2+} . Il se forme un précipité, dans le cas du fer, le précipité se dissout dans un excès de soude.

Interprétation

- H^+ est devenu H_2 , Zn et Fe sont devenus Zn^{2+} et Fe^{2+} . Il est donc possible pour des espèces chimiques d'échanger des électrons (changement de degré d'oxydation).

Définitions

Un oxydant est une espèce capable de capter un ou plusieurs électron(s).

Un réducteur est une espèce capable de céder un ou plusieurs électron(s).

Le couple oxydant-réducteur, ce sont donc deux espèces chimiques liées par une relation de type :

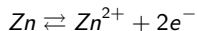


- L'oxydant est réduit
- Le réducteur est oxydé

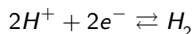
ou encore :

- Le degré d'oxydation de l'oxydant baisse
- Le degré d'oxydation du réducteur augmente

Par exemple :



ou



Zn et H_2 sont des réducteurs Zn^{2+} et H^{+} sont des oxydants

Par ailleurs, les alcalins comme le Sodium (Na) sont violemment réducteur et les halogènes (I_2 , Cl_2 , Br_2 par exemple) sont de bons oxydants. Ces propriétés s'expliquent par la positions de ces éléments dans la classification.

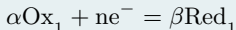
Le potentiel (électrique/d'électrode)

Il s'agit d'une grandeur thermodynamique :

- caractéristique de l'équilibre au sein d'un couple redox,
- mesurable grâce à une électrode, par rapport à une électrode de référence.

Loi de Nernst

Pour une réaction



$$E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)} = E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)}^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\frac{a_{\text{Ox}_1}^\alpha}{a_{\text{Red}_1}^\beta}\right) \quad (2)$$

$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0,059 \text{ V}$, l'équation de Nernst s'écrit souvent

$$E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)} = E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)}^0 + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{a_{\text{Ox}_1}^\alpha}{a_{\text{Red}_1}^\beta}\right) \quad (3)$$

Remarques sur la Loi de Nernst

- E et E^0 (potentiel standard) s'expriment en Volts (V)
- \mathcal{F} est la charge d'une mole d'électron, $\mathcal{F} = 96 \cdot 10^3 \text{ C/mol}$
- Il s'agit du potentiel à l'équilibre, donc à courant nul
- E^0 est à pH=0 (hors-programme mais important)

Vérification de la loi de Nernst 1/2

Matériel

- Voltmètre
- Electrode de référence (Ag/AgCl ou ECS)
- Electrode d'argent
- 5 solutions de nitrate d'argent (0,1 mol/L, 0,05 mol/L, 0,01 mol/L, 0,005 mol/L, 0,001 mol/L), éventuellement à faire sur place
- 5 béchers de 50 mL
- Regressi

Remarques expérimentales

- Bien noter le potentiel de l'électrode de référence
- On commence par mesurer le potentiel de la solution la plus diluée
- Attention à ne pas mettre en contact les ions chlorures de l'électrode de référence avec la solution d'argent (allonge à base de nitrate d'ammonium par exemple)
- On peut faire les dilutions avec du nitrate de potassium à 0,1 mol/L pour maintenir une force ionique constante

Vérification de la loi de Nernst 2/2

Manipulation

- Pour chaque solution on mesure le potentiel de l'électrode de platine
- Pour la démonstration, on mesurera un point supplémentaire
- Tracer sous regressi la courbe $E = f([Ag^+])$ et modéliser par une droite

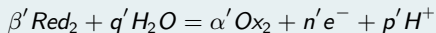
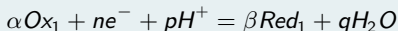
Interprétation

- Le couple mis en jeu est Ag^+/Ag , il n'échange qu'un seul électron (écrire l'équation au tableau), l'électrode est de première espèce
 - L'électrode de référence ECS ou $Ag/AgCl$ est de deuxième espèce
 - La droite est de pente $0,06 \text{ V}/(\text{mol/L})$ et d'ordonnée à l'origine $0,80 \text{ V}$
 - L'écart activité concentration est négligeable (hors-programme)
-
- Référence : D. Cachau-Herreillat, *Des expériences de la famille Réd-Ox*, 2ème édition, p227

Définitions

Il s'agit d'une réaction d'échange d'électron.

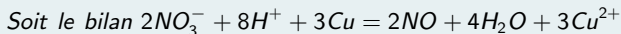
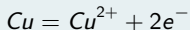
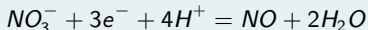
On peut la décomposer en deux demi-équations (en milieu acide) :



Pour le bilan, on égalise le nombre d'électrons

Exemple

On mélange du cuivre (Cu , impliqué dans le couple Cu^{2+}/Cu) et des ions nitrate (NO_3^- , dans le couple NO_3^-/NO)



Imaginons : dans un bécher, on mélange des ions cuivriques (Cu^{2+}), du cuivre métallique, des ions nitrate et du monoxyde d'azote dissous. Que se passe-t-il ? La réaction précédente se passe-t-elle dans le sens direct ou en sens inverse ?

On peut aussi séparer le couple du cuivre du couple de l'azote, dans deux béchers différents, reliés par un pont salin et un circuit électrique. D'après la loi de Nernst, le potentiel électrique de chaque bécher sera différent. Les électrons iront spontanément vers le bécher où le potentiel est le plus élevé : dans ce bécher, l'oxydant sera réduit (on parle d'une cathode).

Autrement dit, sur un axe de potentiels, la réaction spontanée se fait entre l'oxydant du couple le plus haut et le réducteur du couple le plus bas (règle du gamma).

Sur un axe de potentiels standards, on compare la force des différents oxydants.

Constante d'équilibre

Pour la réaction $Ox_1 + Red_2 = Ox_2 + Red_1$, on peut montrer que :

$$K^0(T) = 10^{\frac{n}{0,06}(E_1^0 - E_2^0)}$$

Pistes de démonstration (hors programme) :

- 1 Egalité des potentiels de Nernst à l'équilibre et $Q_r = K^0$
- 2 Pour la demi-réaction en sens réduction :
 - $\Delta_{1/2}G^0 = -n\mathcal{F}E_{Ox/Red}^0$
 - $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$

La particularité des réactions d'oxydo-réduction est qu'il est assez facile de forcer une réaction dans le sens non-favorisé par la constante. Il faut pour cela imposer une différence de potentiel qui va forcer le déplacement des électrons dans le sens voulu.

Électrolyse du Chlorure de Sodium 1/2

Matériel

- Cuve à électrolyse + générateur
 - Petits tubes de récupération du gaz
 - Solution saturée de NaCl ($\sim 0,5$ L)
 - Phenolphtaléine
 - Solution d'indigo
 - Briquet
- Référence : J.-F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq, *Chimie Expérimentale*, 1. Chimie générale, p176

Électrolyse du Chlorure de Sodium 2/2

Manipulation

- Préparer la cuve à électrolyse : brancher le générateur, remplir la cuve de solution, ajouter quelques gouttes de phenolphthaléine, remplir et positionner les tubes de récupération du gaz
- Lancer l'électrolyse sous 5V (les surtensions sont faibles)
- A la fin de l'électrolyse, approcher un briquet du tube cathodique (pôle coloré en rose, borne - du générateur ou encore là où il y a le plus de gaz) pour caractériser H_2
- Introduire quelques gouttes de bleu d'indigo dans le tube anodique, Cl_2 doit décolorer la solution

Interprétation

- A l'anode, on oxyde les ions chlorures en dichlore, qui vient se fixer sur une double liaison du bleu d'indigo
- A la cathode, on réduit l'eau en H_2 en formant des ions hydroxyde, qui colore la phenolphthaléine
- Il y a moins de gaz à l'anode car Cl_2 est plus soluble dans l'eau que H_2

L'application la plus évidente de l'électrochimie est la conversion d'énergie chimique en énergie électrique, par exemple dans une pile.

Définition : une pile est un système constitué de deux compartiments séparés contenant chacun un couple redox et une électrode (qui peut ou non intervenir dans le couple), et reliés par un pont salin. Les deux électrodes sont à des potentiels différents, ce qui permet, lorsqu'un circuit électrique relie les deux électrodes, de faire circuler des électrons dans le circuit.

Exemple : la pile Daniell, voir J.-F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq, *Chimie Expérimentale, 1. Chimie générale*, p191.

Remarque : on peut aussi parler de pile de concentrations.

Le potentiel du couple Fe^{2+}/Fe ($E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44 \text{ V}$) rend les infrastructures en fer sensible à la corrosion. Une des méthodes de protection est la protection cathodique, qui consiste à accoler au système en fer un système fait d'un élément plus facile à oxyder, comme le zinc ($E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ V}$) ou le magnésium ($E_{Mg^{2+}/Mg}^0 = -2,37 \text{ V}$).

Manip : voir D. Cachau-Herreillat, *Des expériences de la famille Réd-Ox*, 2ème édition, p171

Les réactions d'oxydo-réduction interviennent dans de nombreux dosages, en chimie inorganique comme en chimie organique. Deux méthodes sont au(x) programme(s) :

- la liqueur de Fehling qui permet de mettre en évidence et de doser les aldéhydes
- l'oxydation de l'éthanol par les ions dichromate qui est utilisée dans les alcootests.

Manip : Pour la liqueur de Fehling, voir D. Cachau-Herreillat, *Des expériences de la famille Réd-Ox*, 2ème édition, p424

- L'oxydo-réduction repose sur l'échange d'électron, contrôlé ou pas
- L'électrochimie comporte de nombreuses applications dans le domaine énergétique (stockage et conversion d'énergie)
- Il y a également de nombreuses applications dans le domaine biologique, par exemple la photosynthèse