

LC-05-Oxydants-Réducteurs (STL option Maths)

Maud

12 juin 2022

1 Pré-requis

-

Références

Table des matières

1	Pré-requis	1
2	Réaction d'oxydo-réduction	2
2.1	Oxydant et réducteur	2
2.2	Demi-équation électronique	3
2.3	Réaction d'oxydoréduction	4
3	Les piles	5
3.1	Definition	5
3.2	Mise en fonctionnement	5
3.3	Capacité d'une pile	6
4	Conclusion	6

Introduction

Remarques

Cette leçon peut être abordée de deux manières différentes en fonction de l'élément imposé... Soit un titrage "Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse" soit une pile "Réaliser une pile et étudier son fonctionnement". Nous allons proposer deux approches quand cela sera nécessaire pour distinguer les deux leçons.

Introduction pédagogique

Rappel première S

- couple redox
- écriture des équations bilans des réactions de redox
- présentation du fonctionnement d'une pile
- faire le lien avec la partie Energie : conversion et stockage

Ils ont déjà vu les équilibre et les titrages A/B en début d'année. Là c'est une leçon en fin d'année plutôt. "Afin de pouvoir étudier l'influence du milieu sur les espèces oxydantes ou réductrices présentes, les acquis sur les réactions acido-basiques et de précipitation-solubilisation en solution aqueuse sont réinvestis."

Objectifs pour les profs

- reconnaître oxydant/réducteur compliqué parce qu'il faut calculer le no c'est pas comme les réaction AB
- Equilibrer correctement les équations redox sans oublier d'atomes
- Insister sur l'absence d'électrons dans l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction
- Prendre conscience que les équations d'oxydoréductions évoluent dans un seul sens spontanément
- ox, red, no, équations doivent faire l'objet d'un TD et de travail en groupe plutôt que de donner de nombreux exemples pendant le cours

Objectifs pour les élèves

- savoir écrire les équations bilan des réactions d'oxydoréduction (en passant par les équations de demi-réactions)
- faire le lien avec les circuits électriques qu'ils ont déjà vus au collège
- Comprendre l'enjeu des piles en tant que moyen de conversion énergie chimique en énergie électrique
- voir les équation redox comme une nouvelle classe de réactions chimiques possibles qui s'ajoute aux réactions AB

Introduction générale

Vous avez déjà vue :

- la rouille ($4\text{Fe}_{(s)} + 3\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$)
- la photosynthèse
- la respiration [implique une succession de réactions chimiques, dont la plupart étant des réactions d'oxydoréduction]
- la fermentation lactique et la fermentation alcoolique (qui permettent la production d'énergie par les organismes, dont l'humain)
- l'élaboration des métaux à partir des minerais (métallurgie)
- la vinification, la transformation alcool en acide éthanoïque (vinaigre)
- l'alcootest

L'ensemble de ces phénomènes appartient à la même classes de réactions chimiques que l'on va étudier aujourd'hui : les réactions d'oxydoréduction. On va commencer par une manip' introductive pour mettre en évidence ce phénomène devant vous.

Manip' introductive

arbre de Diane [ici](#) OU Décoloration d'une solution de cuivre avec des copeaux de zinc

2 Réaction d'oxydo-réduction

2.1 Oxydant et réducteur

On a pu voir précédemment les réactions acide-base qui mettent en jeu l'échange de protons entre un donneur (l'acide) et l'accepteur (la base). Au lieu d'un transfert de protons, certaines réactions dites **d'oxydo-réduction** mettent en jeu un transfert d'électrons. On a alors :

- un **oxydant**, noté *Ox*, est une espèce chimique qui peut **capter** un ou plusieurs électrons
- un **réducteur**, noté *Red*, est une espèce chimique qui peut **céder** un ou plusieurs électrons

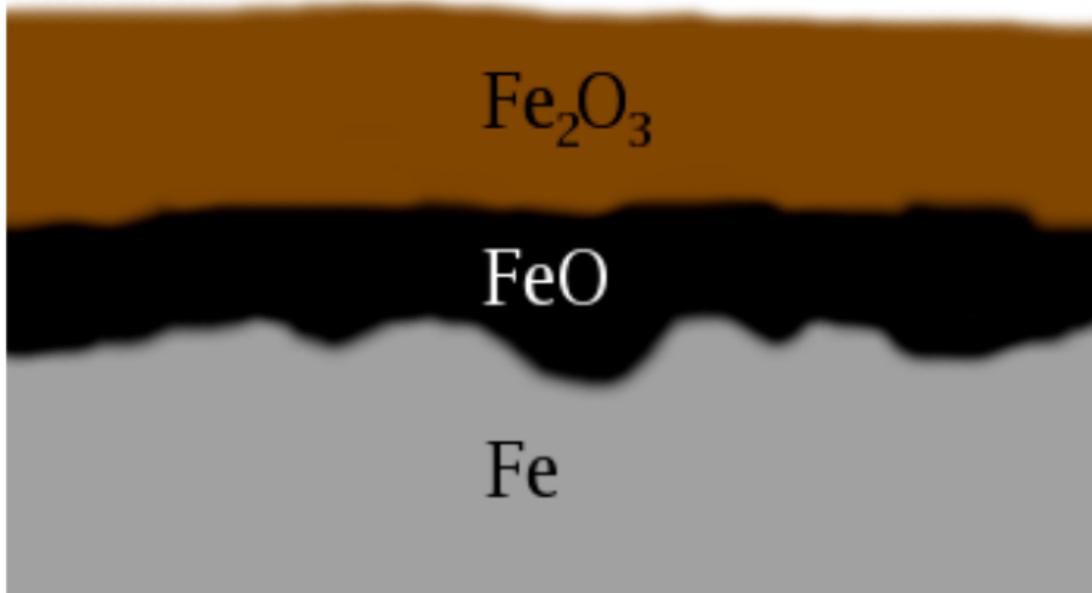


FIGURE 1 – Dépôt de rouille

Exemples : L'ion cuivre (II) Cu^{2+} peut capter deux électrons pour donner le cuivre Cu . L'ion Cu^{2+} est donc un oxydant. A l'inverse, le cuivre Cu peut céder deux électrons pour donner l'ion Cu^{2+} . Le cuivre Cu est donc un réducteur.

Remarque

Ici on adapte l'exemple avec que le Fer ou que le cuivre en fonction de la suite de la leçon (titrage : fer ; pile : cuivre).

Comme on vient de la voir dans l'exemple précédent, une même espèce chimique peut être présente sous différentes formes qui diffèrent par ce qu'on appelle leur **nombre d'oxydation**. Le **nombre d'oxydation**, noté NO, correspond au nombre d'électrons qu'un atome peut perdre ou capter lors d'une réaction chimique à partir de son état fondamental, c'est-à-dire l'état indiqué dans le tableau périodique. Ce nombre est sans unité et il est noté à la suite de l'élément en chiffres romains. On peut reprendre l'exemple précédent et donner le nombre d'oxydation des espèces évoquées.

Calculs des nombres d'oxydation : différents cas (slide)

- Charges réelles : Pour les ions monoatomiques, le nombre d'oxydation de l'élément est égal à la charge portée par l'ion (ex : du Cuivre).
- Charges fictives :
 - Pour les corps simples moléculaires, le nombre d'oxydation de l'élément est nul (exemple : dihydrogène H_2 n.o = 0)
 - Pour les corps composés moléculaires, la somme des nombres d'oxydation est nulle.
 - * Entre deux atomes, l'atome le plus électronégatif porte le nombre d'oxydation négatif et l'atome le moins électronégatif porte le nombre d'oxydation positif.
 - * Cas de O et H : l'élément oxygène élément très électronégatif a le plus souvent un n.o égal à II. Au contraire, l'élément hydrogène, peu électronégatif a souvent un n.o égal à +I (Exemple : dans la molécule d'eau : H_2O)
 - * Pour les ions polyatomiques, la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge portée par cet ion. (Exemple : ion hydroxyde HO^-)

2.2 Demi-équation électronique

Définition

Un couple oxydant/réducteur est formé des espèces dites conjuguées Ox (Oxydant) et Red (Réducteur). Ces 2 espèces ont un élément en commun. L'espèce dont l'élément en question a le nombre d'oxydation le plus élevé est l'oxydant, l'autre espèce est le réducteur

A tout oxydant est associé un réducteur, reliés par la **demi-équation électronique** : $Ox + n e^- = Red$ où n correspond au nombre d'électrons échangés. L'oxydant et le réducteur, **reliés par cette demi-équation électronique**, forment alors un couple oxydant / réducteur, noté Ox / Red. Exemple du cuivre ou du fer.

Attention

La notion d'oxydant ou de réducteur est toujours relative à un couple ! En effet l'oxydant d'un couple peut être le réducteur d'un autre et vice et versa. Exemple ci dessus avec les couples Fe^{2+}/Fe et Fe^{3+}/Fe^{2+} .

- $Fe^{2+}(aq) = Fe^{3+}(aq) + e^-$
- $Fe^{2+}(aq) + 2e^- = Fe(s)$
- $\underbrace{Fe^{2+}}_{II} = \underbrace{Fe^{3+}}_{III} + e^-$
- $\underbrace{Fe^{2+}}_{II} + 2e^- = \underbrace{Fe}_0$
- $Cl_2(g) + 2e^- = 2Cl^-(aq)$

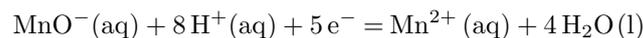
On peut donner une petite liste en slide.

Comment faire lorsque le couple oxydant/ réducteur fait intervenir d'autres atomes que l'élément dont le nombre d'oxydation change. Prenons l'exemple du couple $MnO^-(aq)/Mn^{2+}(aq)$ (ion permanganate $MnO^-(aq)$ et l'ion manganèse (II) $Mn^{2+}(aq)$ forment un couple oxydant / réducteur).

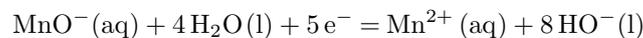
Comment équilibrer une équation redox ?

- Identifier le couple redox, écrire les deux partenaires du couple en ajustant la stoechiométrie pour l'élément qui intervient dans le couple redox (ie qui n'est ni H ni O) ;
- calculer le nombre d'oxydation de chaque élément puis la différence entre les deux et ajouter le nombre d'électrons correspondant à la différence du coté de l'oxydant comme le montre l'expression générale d'une demi-équation redox (attention tenir compte de la stoechiométrie)
- On assure la conservation de l'élément O en rajoutant des molécules d'eau
- On assure la conservation de l'élément H et la conservation de la charge en rajoutant des ions H^+

→ On a équilibré notre demi-équation en milieu **ACIDE**. On obtient avec l'exemple précédent la demi équation redox suivante :



HP Dans le cas où l'étude se passe dans un milieu basique : on équilibre tout d'abord l'équation de la manière précédente (donc en milieu acide) puis on ajoute autant que nécessaire l'autoprotolyse de l'eau pour remplacer les H^+ réactifs en HO^- . On a en milieu basique l'équation précédente qui donne :



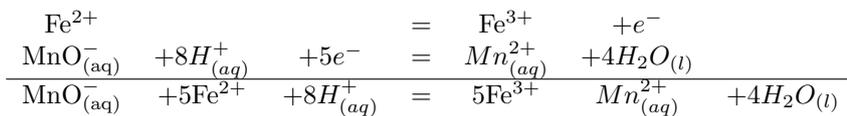
Transition

Cependant une réaction selon une seule demi-équation électronique est impossible : un électron ne peut se retrouver seul dans le milieu, sinon on ne respecte pas la neutralité globale de la matière. Comment passer d'un NO à un autre alors ? Selon la loi de la conservation de la matière, les électrons ne peuvent être ni perdus ni créés. Ainsi, les électrons acceptés par atome lors de la demi-réaction de réduction doivent provenir d'un autre atome qui les a donnés lors d'une demi-réaction d'oxydation.

2.3 Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est la réaction entre un oxydant d'un couple 1 avec le réducteur d'un couple 2 donnant l'oxydant du couple 2 et le réducteur du couple 1. Elle est modélisée par une **équation de réaction d'oxydoréduction**. Cette équation est la combinaison linéaire des deux demi-équations des deux couples considérés.

Exemple :



Les électrons ne possèdent qu'une très faible durée de vie en solution aqueuse : le transfert en solution est assuré par l'intermédiaire d'ions qui entre en collision ou au niveau de l'interface métal/solution. C'est pour cela que les électrons ne peuvent pas intervenir dans l'équation bilan de la réaction.

Cette équation est équilibrée puisque la somme des charges (soit 0) est identique sur chacun des deux côtés du système.

Agent	Échange d'électrons	Demi-réaction	L'atome est...
Réducteur	Il perd des électrons.	Oxydation	Oxydé
Oxydant	Il gagne des électrons.	Réduction	Réduit

Transition

Transition 2 : Une solution contenant les deux espèces d'un couple rédox définit un potentiel. Or, en cours de physique, on a déjà pu évoquer qu'une différence de potentiel entre deux zones de l'espace pouvait engendrer un déplacement d'électrons des plus hauts vers les plus bas potentiels. C'est le principe des piles que nous allons voir dans la suite.

3 Les piles

3.1 Définition

Définition

Une **pile** est un dispositif susceptible de fournir de l'énergie électrique (circulation d'électrons) à un circuit interne. Elle est constituée de **deux demi-piles** contenant chacun les deux membres du couple oxydant/réducteur. Dans une demi-pile, il s'agit de la réduction de l'espèce chimique d'intérêt qui capte des électrons. Cette demi-pile représente la cathode (pôle +). De la même manière, la demi-pile dans laquelle la réaction qui a lieu est l'oxydation du couple considéré est appelée l'anode (pôle -).

3.2 Mise en fonctionnement

Pile Daniell

Présenter les 2 demies piles Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn

- Les lier par un fil conducteur SANS PONT SALIN avec une lampe ou un ampèremètre (pour mettre en évidence un courant lorsqu'il y en a un).
- Imaginer la réaction et mettre en évidence le problème d'accumulation de charge.
- Ajouter un pont salin pour assurer l'équilibre des charges, et voir que cette fois le courant circule.

Expérience

- Présenter la ddp et en déduire le sens de circulation des électrons.
- Comparer à la réaction attendue
- Vérifier le sens de circulation du courant en mettant une résistance en série de la pile.

On branche un voltmètre entre les deux demi-piles, on montre qu'il y a bien une différence de potentiel entre les deux. On définit alors la tension à vide.

On fait un schéma bien grand au tableau ou on modélise les points suivants :

- 2 demi-piles et ce qu'il y a dedans
- ddp donc polarité

- mouvement des électrons
- sens du courant
- demi-équation à chaque borne d'après le sens des électrons
- noms des bornes de la pile
- mouvement des ions dans le pont salin d'après le sens des électrons et l'électroneutralité

3.3 Capacité d'une pile

Le transfert d'électrons a lieu tant qu'il existe une différence de potentiel entre les deux demi-piles. La pile est considérée usée lorsqu'il n'y a plus de courant qui circule car la différence de potentiel entre les deux demi-piles est nulle. C'est ainsi que l'on a défini **la capacité d'une pile**, elle s'exprime en coulomb. Cette dernière correspond à la quantité d'électricité qui a circulé dans le circuit extérieur entre le début du fonctionnement de la pile et son équilibre.

Idéalement, on laisse débiter la pile avec une résistance et un ampèremètre. On mesure l'intensité le temps de la décharge et le temps que cela a mis pour qu'elle se décharge.

Remarque

On peut peut-être faire un calcul de rendement (faradique mais sans le dire). On connaît la capacité de la pile, calculé ci-dessus, on calcule théoriquement la quantité d'électricité de la pile en connaissant les concentrations des espèces à l'instant initial. (ils voient le rendement dans la partie "énergie : conversion et transfert" en terminale stl mais c'est probablement un cours qu'ils voient après celui là d'après le BO mais on peut quand même en parler je pense.)

4 Conclusion

L'étude de la constitution et du fonctionnement d'une pile permet de faire le lien avec la partie « Énergie : conversions et transferts » qui présente la pile comme un outil de stockage d'énergie.

[Extrait du programme sur "énergie : conversion et transfert"]

L'objectif de cette partie du programme est de **sensibiliser les élèves aux enjeux associés à l'énergie** (*ici le stockage de l'énergie*). Ils ont déjà appréhendé les notions de chaîne et de forme d'énergie au collège. L'approche énergétique des systèmes leur permet de croiser différents domaines de la physique-chimie. L'étude est limitée aux domaines de la mécanique, de la chimie, de l'électricité et des ondes électromagnétiques. L'objectif est de conduire l'élève à effectuer des bilans énergétiques qualitatifs et quantitatifs ou à **estimer l'énergie disponible** dans un système donné. Les piles permettent de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique utilisables pour stocker et fournir de l'électricité. Elles fournissent un moyen simple pour transporter de l'énergie à petite échelle. Mais il faut remarquer que le recyclage des piles reste un enjeu majeur dans leur utilisation.

Pour aller plus loin

- Biopiles
- Parce qu'au-delà de la simple volonté de limiter les impacts sur l'environnement et tout risque de pollution, la valorisation des piles et des petites batteries représente de véritables gisements de matériaux à forte valeur ajoutée. Chaque année, ce sont près de 33 000 tonnes de piles et accumulateurs qui sont utilisés, et cela représente 10 000 tonnes de zinc et 8 000 tonnes de fer et nickel à récupérer. Ces produits issus du recyclage sont réinjectés dans beaucoup d'industries, et permettent par conséquent d'y donner une seconde vie.

BO

Oxydant, réducteur, nombre d'oxydation.	- Déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce inorganique.
Couple oxydant / réducteur (redox). Équations de demi-réaction.	- Identifier l'oxydant et le réducteur dans une réaction donnée à l'aide du nombre d'oxydation. - Définir l'oxydant et le réducteur d'un couple redox, dans le cadre du modèle par transfert d'électrons. - Écrire une équation de demi-réaction.
Réaction d'oxydo-réduction.	- Citer et donner la formule de quelques oxydants ou réducteurs usuels, gazeux (dihydrogène, dioxygène, dichlore) ou en solution aqueuse (diiodure, eau oxygénée, ion fer(II)). - Écrire l'équation d'une réaction d'oxydo-réduction en milieu acide.
Demi-pile, pile, pont salin.	- Représenter une pile comme l'association de deux demi-piles reliées par un pont salin. Préciser la polarité, le nom de chaque électrode, le sens de déplacement des électrons, du courant et des ions (y compris dans le pont salin).
Anode, cathode.	- Écrire l'équation de la réaction modélisant le fonctionnement de la pile à partir de la polarité de la pile et des couples redox impliqués.
Quantité d'électricité.	- Déterminer la quantité d'électricité disponible dans une pile à partir des quantités de matière initiales. Capacité expérimentale : - Réaliser une pile et mesurer la tension pour identifier l'anode et la cathode, l'oxydant et le réducteur.

FIGURE 2 – stl