

Réactions d'oxydo-réduction

I Origine des concepts

Oxydation :

Le mot oxydation vient du grec ancien oxus qui signifie piquant, aigre, acide.

Expériences :

- 1 Mettre des clous en fer en contact avec de l'air très humide. La surface des clous prend une teinte orangée, celle de la rouille. Le fer est dit oxydé.



- 2 Verser une solution d'acide chlorhydrique sur un portail en fer et il devient rouillé à sa surface, ce qui peut être recherché d'un point de vue esthétique.



- 3 En présence d'air chargé d'humidité et de dioxyde de carbone, un toit en cuivre se couvre d'une couche d'oxyde, le carbonate de cuivre.



Toiture en cuivre non oxydée



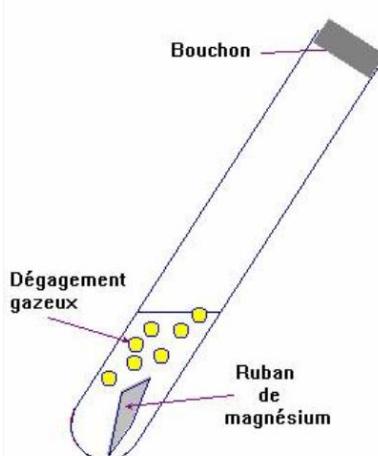
Toiture en cuivre oxydée



Patine en carbonate de cuivre du château de Frontenac (Québec)

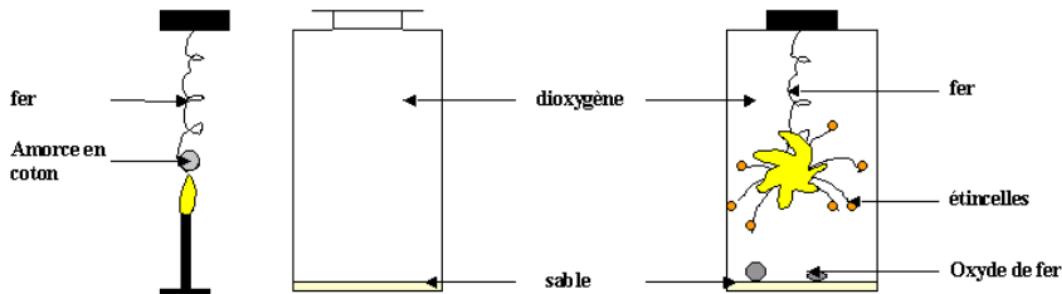
- 4 Mettre un ruban de 2 cm de magnésium dans un tube à essai, ajouter 2 mL de solution d'acide chlorhydrique et boucher le tube. Une effervescence apparaît, le magnésium disparaît dans la solution et un gaz s'en dégage.

Enlever le bouchon et approcher une allumette enflammée. Un « plop » sonore est émis, de la buée se forme sur les parois du tube. Un gaz générant de l'eau par combustion est né de la réaction chimique : le dihydrogène.



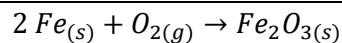
- 5 Expérience faite par Lavoisier :

Remplir un récipient en verre avec du dioxygène pur, puis y introduire un morceau de fil de fer préalablement rougi avec une amorce en coton. Le fer se consume totalement et des petites pépites d'un oxyde de fer apparaissent sur un lit de sable.



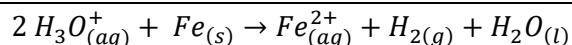
Explication moderne des expériences :

1 : La rouille est un processus complexe mettant en jeu le dioxygène comme réactifs et l'eau comme réactif intermédiaire. L'équation bilan est :



Cette réaction transforme le fer en un oxyde de fer, la rouille. La réaction est qualifiée d'oxydation du fer. Cela se traduit ici par la combinaison du fer avec l'oxygène via des liaisons covalentes.

2 : L'acidité d'une solution se traduit par la présence d'ions oxonium $H_3O_{(aq)}^+$ lesquels captent des électrons sur le fer selon la réaction :



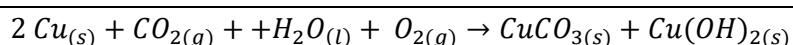
Là encore le processus conduisant à l'apparition de rouille est complexe faisant apparaître l'eau et le dioxygène de l'air comme réactifs. Ici, l'oxydation du fer consiste dans un premier temps à lui prendre deux électrons, puis dans un second temps à le lier de façon covalente à l'oxygène.

3 : La réaction d'oxydation du cuivre sur les toitures est également complexe, faisant intervenir l'eau et le dioxygène et elle conduit à un carbonate de cuivre de couleur verte pouvant être synthétisé en laboratoire.



Carbonate de cuivre synthétisé

Elle se résume en :

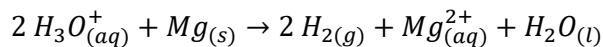


Ici, l'oxydation du cuivre consiste à le lier dans deux types de molécules de structure cristalline à des ions carbonate CO_3^{2-} et des ions hydroxyde HO^- via des liaisons de type ionique dans

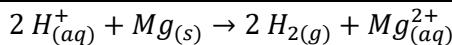
lesquelles le cuivre se trouve sous la forme d'ion cuivre II Cu^{2+} , ce qui correspond, là encore à une perte de deux électron par élément cuivre.

4 : Le magnésium disparaissant totalement, la réaction est totale et le magnésium est le réactif limitant.

Du dihydrogène se dégageant, ce dernier est un produit de la réaction qui provient donc d'une transformation des ions oxonium $H_3O_{(aq)}^+$ présents dans la solution d'acide chlorhydrique. Ces derniers doivent donc capter des électrons afin de produire du dihydrogène. Le magnésium fournit donc ces électrons et se transforme en ion magnésium $Mg_{(aq)}^{2+}$. On peut alors écrire et équilibrer la réaction :

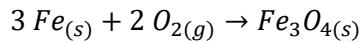


L'ion oxonium pouvant être noté sous forme plus condensée $H_{(aq)}^+$, cette équation s'écrit plus simplement :



Si on déshydrate la solution par chauffage , on récure un oxyde de magnésium, le chlorure de magnésium de formule $MgCl$. Là encore, dans ce dernier de forme cristalline le magnésium est sous forme d'ion Mg^{2+} . L'oxydation du magnésium se traduit donc par une perte de deux électron par élément magnésium.

5 : La réaction est totale car il ne reste plus de fer et elle s'écrit, sachant que l'oxyde obtenu est de formule Fe_3O_4 :



Ici, l'oxydation du fer se traduit par une combinaison de ce dernier à l'oxygène par liaison covalente.

Réduction

A l'âge de fer, les hommes se forgent des outils et des armes en fer en pratiquant la réduction du minerai de fer.

Principe :

Dans un four en argile réfractaire (souvent enterré) , on fait alterner des couches de minerai de fer concassé avec des couches de charbon de bois. On enflamme le charbon de bois avec un défaut d'air afin de rendre la combustion incomplète, ce qui génère du monoxyde de carbone CO . On obtient une sorte d'éponge de fer appelée **loupe**, que l'on peut ensuite travailler à la forge pour l'aplatir et fabriquer des objets ou armes.



Four à réduction de minerai de fer

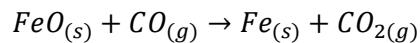


loupe de fer de bas fourneau

La loupe de fer ayant moins de masse que le minerai dont elle a été issue, le processus est appelée naturellement réduction.

Explication moderne de ce phénomène :

Le minerai de fer réagit avec le monoxyde de carbone pour donner du fer et un gaz qu'on peut identifier comme du dioxyde de carbone.



Le monoxyde de carbone ayant gagné un atome d'oxygène, on dit qu'il a été oxydé.

Ici la réduction du minerai de fer s'interprète comme le fait de libérer l'élément fer de sa liaison avec l'élément oxygène.

Observations générales sur les expériences décrites précédemment :

Etymologiquement, une oxydation est l'action d'un acide sur un métal. Elle conduit à la formation d'un nouvel élément issu de ce métal, un oxyde de ce métal. Mais le dioxygène conduit aussi, en se combinant avec un métal à un oxyde de métal. C'est ce qui a fait penser à tort à Lavoisier que le dioxygène était l'élément réactif des solutions acides et l'a conduit à le nommer oxygène, littéralement qui génère de l'oxydation ou encore qui génère l'action d'un acide. Voilà pourquoi de façon moderne, le concept d'oxydation ne va pas être limité à la combinaison avec l'oxygène mais étendu avec le concept de transfert d'électrons, mais pour cela, il va falloir en premier s'intéresser à la nature des liaisons chimiques et au très important concept de polarisation.

II Liaisons chimiques - polarisation

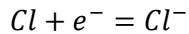
Il existe trois types de liaisons en chimie : la liaison ionique, la liaison covalente et la liaison de coordination.

Liaison ionique :

Dans un solide cristallin comme le chlorure de sodium (sel alimentaire) de formule $NaCl$, l'élément chlore Cl a capté un électron à l'élément sodium Na . Le cristal est donc formé d'ions

chlorure Cl^- et d'ions sodium Na^+ . La cohésion de l'édifice tient donc à des forces d'interactions électrostatiques.

Dans l'ion chlorure, on dit que l'élément chlore est réduit car il a gagné un électron et dans l'ion sodium, le sodium est oxydé car il a perdu un électron. On peut résumer cela par des demi-équations d'échange électronique :

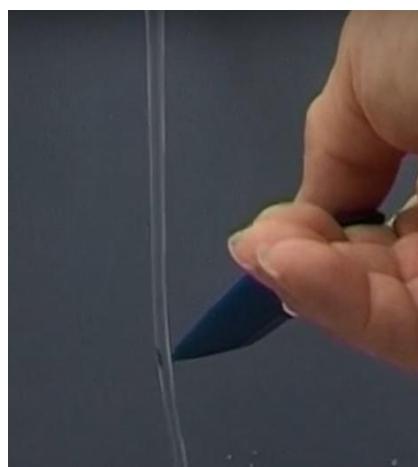


Liaison covalente :

Dans une molécule comme H_2O , les liaisons entre éléments hydrogène et élément oxygène sont covalentes, ce qui signifie que chaque élément apporte un électron pour former un doublet de liaison. Cependant ces électrons de liaisons sont statistiquement plus souvent présents près de l'oxygène que près d'un hydrogène, ce qui a l'effet d'un dipôle électrique.

Une expérience simple illustre ce fait :

Faire couler un mince filet d'eau d'un robinet et frotter un peigne en plastique avec de la laine. Approcher le peigne du filet d'eau, dents du côté du filet, et constater la déviation du filet.



Pour qualifier la capacité d'un élément à attirer vers lui les électrons d'un doublet de liaison, on mesure une grandeur physique appelée **électronégativité** de symbole χ (prononcer ki) sur une **échelle dite de Pauling**. Si la différence d'électronégativité entre deux éléments engagés dans une liaison covalente est supérieure à 0,4 alors on considère cette liaison comme étant polarisée.

Voici un tableau donnant l'électronégativité des éléments des 3 premières lignes du tableau périodique :

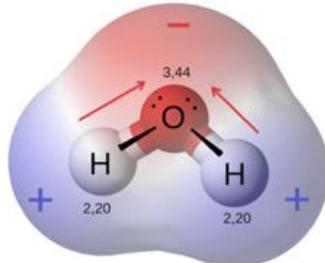
H 2,2											He
Li 0,98	Be 1,57										Ne
Na 0,93	Mg 1,31										Ar
B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98							
Al 1,61	Si 1,9	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16							

En affectant les doublets de liaisons à l'élément le plus électronégatif dans une telle liaison, on définit le degré d'oxydation des deux éléments concernés.

Exemple 1 : Pour la molécule d'eau

$$\chi(O) - \chi(H) = 3,44 - 2,2 = 1,24 > 0,4$$

Les deux liaisons covalentes hydrogène oxygène sont donc polarisées. On peut représenter la molécule d'eau ainsi :



Les nombres d'oxydation des éléments formant la molécule d'eau sont :

$$no(H) = +I \text{ (pour les deux éléments hydrogène)} \quad no(O) = -II$$

Exemple 2 : Pour la molécule de dioxyde de carbone :

$$\chi(O) - \chi(C) = 3,44 - 2,55 = 0,89 > 0,4$$

Les deux liaisons covalentes carbone oxygène sont donc polarisées et les nombres d'oxydation sont :

$$no(C) = +IV, \quad no(O) = -II \text{ (pour les deux éléments oxygène)}$$

Exemple 3 : Pour la molécule de méthane :

$$\chi(C) - \chi(H) = 2,55 - 2,2 = 0,35 < 0,4$$

Aucune des quatre liaisons covalentes carbone hydrogène n'est polarisée.

Liaison de coordination

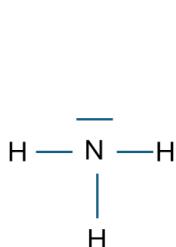
C'est une liaison obtenue par transfert d'un doublet non liant d'électron d'un élément à un autre élément .

On la représente par une flèche .

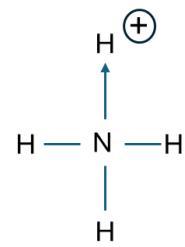
Exemple 1 : cas de l'ion ammonium, obtenu à partir de l'ammoniac de formule NH_3 .

$$\chi(N) - \chi(H) = 3,04 - 2,2 = 0,84 > 0,4$$

Les trois liaisons covalentes dans la molécule d'ammoniac et les quatre dans l'ion ammonium sont polarisées



ammoniac



ion ammonium

On a donc pour les deux espèces, pour chaque élément hydrogène $no(H) = -I$ et pour l'élément azote $no(N) = -III$. A noter que la somme des nombres d'oxydation des éléments donne la charge globale de l'édifice.

Exemple 2 : cas du monoxyde de carbone



$$no(C) = +II, \quad no(O) = -II$$

II Définition moderne de l'oxydation et de la réduction- réaction d'oxydo-réduction

Un élément est oxydé s'il a perdu, par ionisation ou par polarisation de liaison covalente un ou plusieurs électrons. On dit dans ce cas qu'il a subi une oxydation.

Un élément est réduit s'il a cédé, par ionisation ou par polarisation de liaison covalente un ou plusieurs électrons. On dit dans ce cas qu'il a subi une réduction.

Dans une réaction chimique où un élément est oxydé, un autre est forcément réduit et vice versa. Une telle réaction est qualifiée de **réaction d'oxydo-réduction**. Elle met en jeu deux couples (**oxydant, réducteur**) qualifiés de **couples redox**.

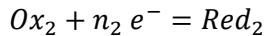
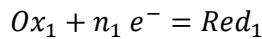
Exemples :

Dans la réaction du magnésium avec l'ion oxonium, les deux couples sont (Mg^{2+}, Mg) et (H^+, H_2)

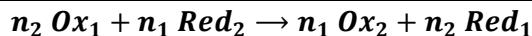
Dans la réaction du minerai de fer avec le monoxyde de carbone, les deux couples sont (FeO, Fe) et (CO_2, CO)

Forme générale d'une réaction d'oxydoréduction :

Etant donné deux couples redox (Ox_1, Red_1) et (Ox_2, Red_2) dont les demi-équations d'échange électronique sont de la forme :



et tels qu'une réaction spontanée ait lieu entre Ox_1 et Red_2 alors, l'équation bilan de cette réaction s'obtient en éliminant les électrons entre les deux équations, ce qui lorsque n_1 et n_2 sont premiers entre eux s'obtient en multipliant la première par n_2 et la seconde par n_1 ce qui donne :



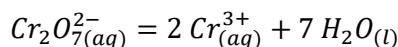
Cas particuliers :

Il arrive que les demi équations mettent en œuvre plus d'espèces, comme dans l'éthylotest mettant en œuvre une réaction entre du dichromate de potassium et des vapeurs d'éthanol. Les couples mis en jeu sont ($Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}$) et (CH_3COOH, CH_3CH_2OH).

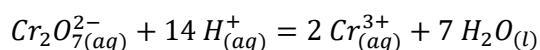
L'écriture des demi-équations demande plus d'étapes :

Pour le premier couple :

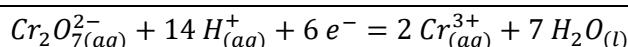
D'abord, il faut assurer la conservation des éléments. La présence de l'élément O dans l'ion dichromate nécessite de mettre dans le second membre une espèce possédant cet élément et comme cela se déroule en solution aqueuse, on ajoute H_2O et on équilibre. Cela donne



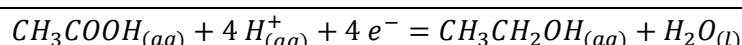
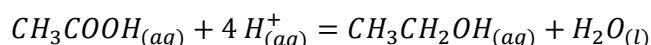
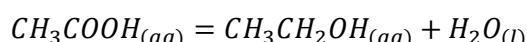
Cependant, ayant fait apparaître l'élément H , il faut remettre dans le membre de gauche une espèce où figure cet élément. On met pour cela l'ion oxonium $H^+(aq)$ et on équilibre à nouveau les éléments :



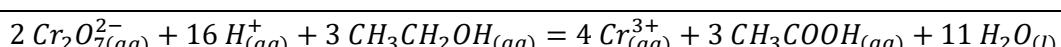
On termine en ajoutant des électrons afin d'équilibrer les charges.



Pour le second couple, on fait pareil :



L'équation bilan s'en déduit en éliminant les électrons , en multipliant par 2 la première et par 3 la seconde :



III Réactions spontanées d'oxydoréduction – piles électrochimiques

a) Réactions spontanées

Expérience : Action des ions cuivre II sur du zinc et action des ions zinc II sur du cuivre.

Dans un premier bêcher, plonger une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre

Dans un second bêcher, plonger une lame de cuivre dans une solution de sulfate de zinc.

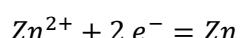
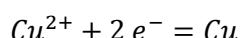
Observations :

La lame de zinc disparaît totalement tandis que la couleur bleue de la solution initiale disparaît et devient transparente. Un dépôt de cuivre apparaît sur les parois du bêcher. Rien ne se passe dans le bêcher où se trouve la lame de cuivre (voir photos ci-dessous)

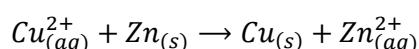


Interprétation :

Une réaction spontanée d'oxydo-réduction a lieu entre l'ion cuivre II et le zinc mettant en œuvre les couples redox (Cu^{2+}, Cu) et (Zn^{2+}, Zn) de demi-équations :



L'équation bilan est donc :



La réaction inverse ne se fait pas. On est donc bien en présence d'une réaction totale.

b) Pile électrochimique

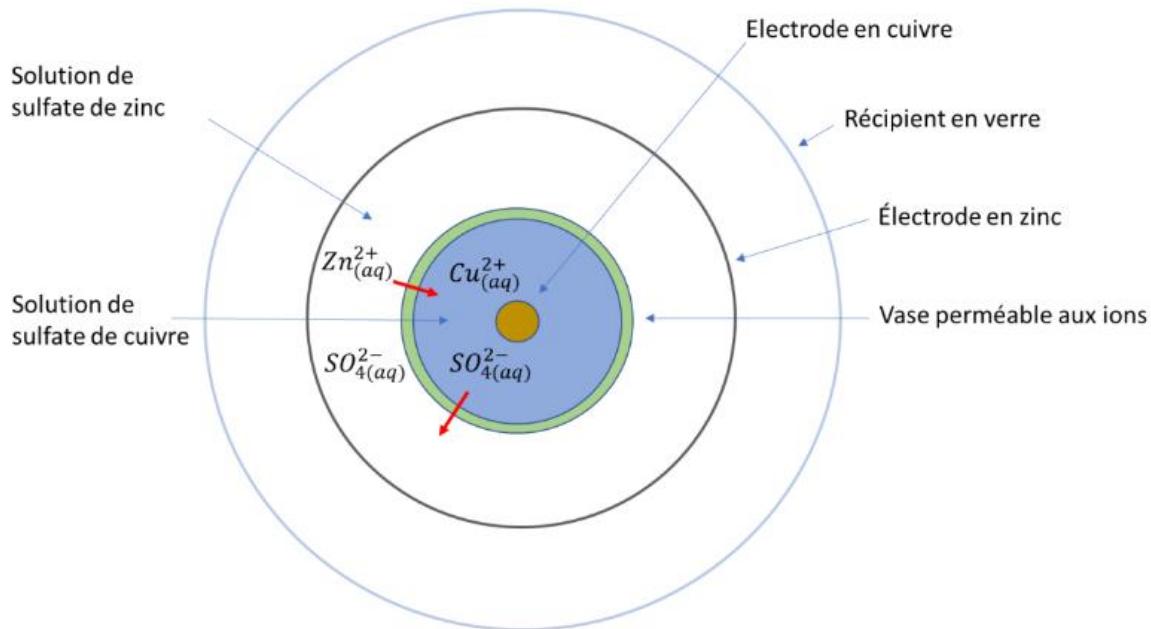
Une pile électrochimique exploite la force qui fait transférer des électrons de façon spontanée dans une réaction d'oxydoréduction, mais en obligeant les électrons transférés à passer au préalable par un circuit pour former un courant électrique.

Principe avec les couples redox (Cu^{2+}, Cu) et (Zn^{2+}, Zn) : la pile Daniell (1836)

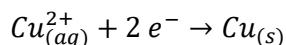


Pile Daniell réalisée en laboratoire

Vue de dessus du dispositif :

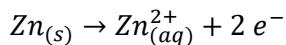


Les ions $Cu_{(aq)}^{2+}$ de la solution de sulfate de cuivre captent des électrons sur l'électrode de cuivre et s'intègrent au réseau cristallin du cuivre sous forme d'atome de cuivre $Cu_{(s)}$ selon la réaction :

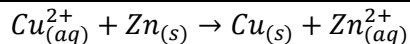


Le déséquilibre ainsi produit génère une onde de transfert d'électrons qui se propage quasi-instantanément d'un atome de cuivre à son voisin puis aux atomes du circuit conducteur jusqu'à l'électrode de zinc. Quand l'onde parvient à cette dernière, les atomes de zinc en contact avec la solution de sulfate de cuivre se voient privés d'électrons libres qui les maintiennent dans le

réseau cristallin. Ils sont donc projetés dans la solution sous forme d'ions zinc $Zn_{(aq)}^{2+}$ selon la réaction :



Le bilan de ces deux actions se résume en une seule équation , dite équation bilan :



C'est la même équation que dans la réaction spontanée décrite précédemment de la lame de zinc plongée dans une solution de sulfate de cuivre. Sauf, qu'ici, l'ion cuivre ne prélève pas directement ses électrons sur le zinc mais via le circuit électrique, ce qui permet la production d'un courant électrique continu.

Avantages d'une pile Daniell :

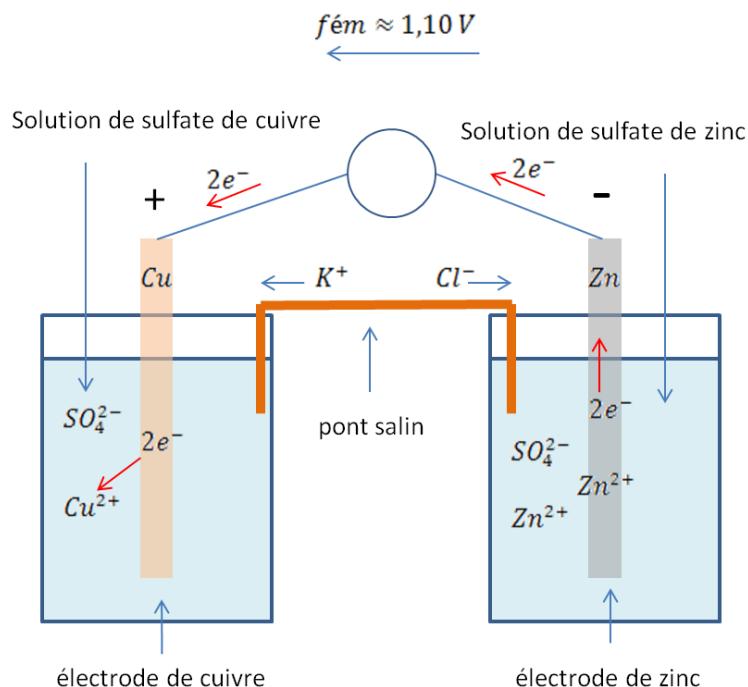
La tension produite par une pile Daniell est très stable contrairement à la pile de Volta qu'elle est venue remplacer (1,10 V) ce qui était une condition nécessaire pour alimenter les systèmes de télégraphie en courant stable.

Inconvénients de la pile Daniell :

La résistance interne de cette pile est très importante (plusieurs centaines d'ohms mesurés). Cet inconvénient sera résolu avec l'invention en 1877 par l'ingénieur Leclanché de la pile saline qui porta son nom mettant en œuvre des oxyde de manganèse et du zinc

Remarque :

On peut réaliser en laboratoire pour des questions plus pratiques une pile Daniell avec deux demi-piles mettant en œuvre les deux couples redox, reliées par un pont salin de chlorure de potassium gélifié dans un gel d'Agar agar.



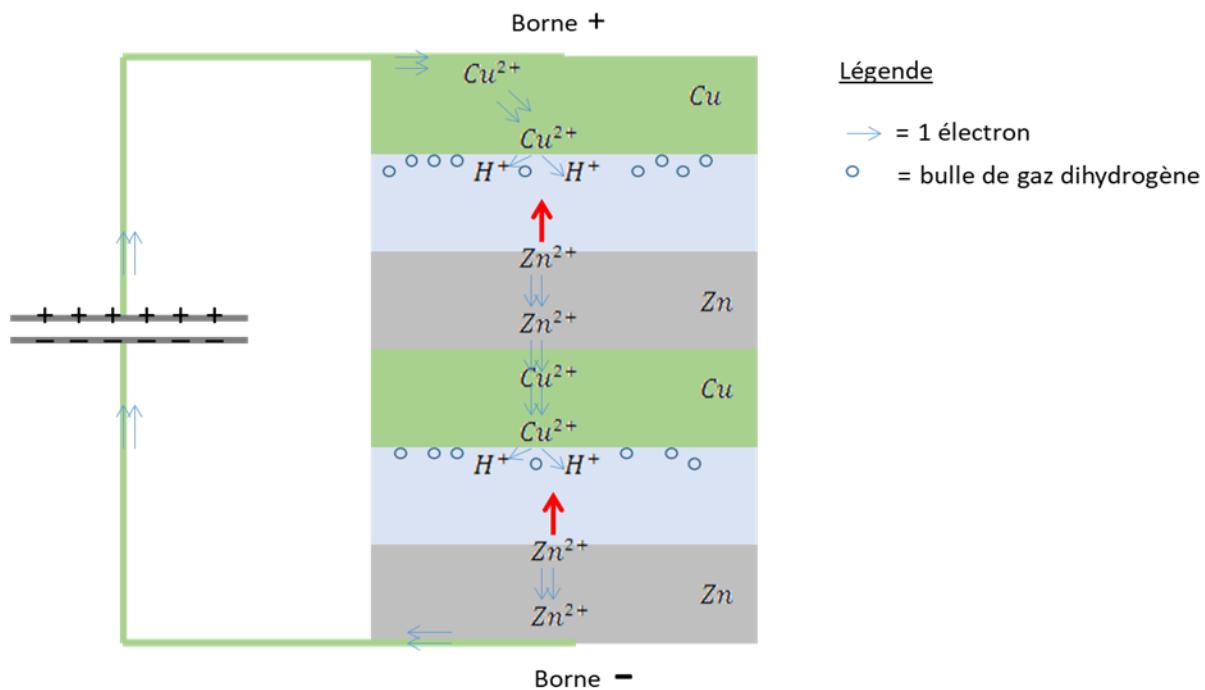
Le principe est le même que précédemment et l'équation bilan est identique.

La pile historique : pile de Volta (1800)

Initialement conçue par le comte italien Alessandro Volta, elle était constituée d'un empilement d'éléments dit **galvaniques**, de force électromotrice de 0,75 V environ chacun, formés d'un feutre imbibé d'acide comprimé entre un disque de cuivre et un disque de zinc.



Principe de fonctionnement :



Dans l'électrolyte (le feutre imbibé d'acide), il y a des ions comme l'ion oxonium H_3O^+ , généralement noté H_{aq}^+ ou plus simplement H^+ . Ces ions attirent les électrons libres des atomes de cuivre des éléments en cuivre avec lesquels ils sont en contact, lesquels les récupèrent sur des atomes voisins.

A l'interface entre un élément de cuivre et un élément de zinc s'opère une bataille défavorable aux atomes de zinc qui cèdent leurs électrons libres aux atomes de cuivre ayant perdu leurs électrons libres et qui sont « plus forts qu'eux » (voir précédemment, expérience d'une lame de zinc plongée dans une solution de sulfate de cuivre et attaquée par cette dernière et d'une lame de cuivre plongée dans une solution de sulfate de zinc ne subissant aucune transformation).

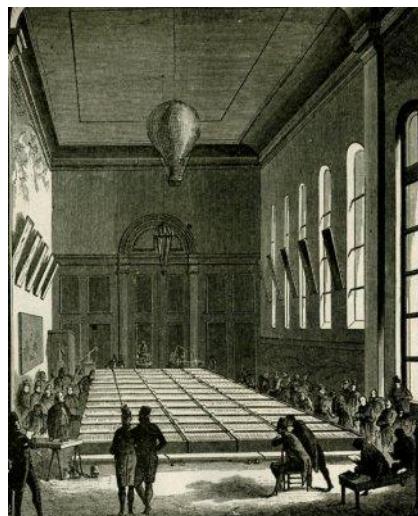
Les atomes de zinc privés de leurs électrons les récupèrent sur des atomes voisins, sauf pour ceux situés à l'interface avec l'électrolyte, qui vont se trouvés propulsés dans ce dernier pour deux raisons : La première est la pression électrostatique engendrée sur cette surface se trouvant chargée positivement et la seconde est le fait que l'électrolyte se charge négativement en voyant des ions H^+ disparaître.

L'apparition d'ions zinc dans l'électrolyte ramène la neutralité mais dégrade la surface de contact entre zinc et électrolyte. Des bulles de gaz dihydrogène se forment dans l'électrolyte à la surface de contact entre le cuivre et l'électrolyte, ce qui rend cette surface moins opérante, car le dihydrogène est isolant. C'est un des inconvénients de la pile de Volta que l'on appelle polarisation, outre celui que l'électrolyte peut couler sur les bords des rondelles et créer des courts circuits.

Cette pile a du être rapidement améliorée sous forme d'une pile à auge présentant des caractéristiques similaires avec des plaques de cuivre et de zinc verticales séparées par un électrolyte acide, mais évitant les coulures, et à partir de laquelle des expériences vont pouvoir être menées comme les électrolyses.



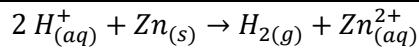
Pile à auge



La grande pile de Polytechnique construite en 1813

Une pile à auges constituée de 2000 couples avait été acquise par l'institut Royal de Londres vers 1810. Cette pile très puissante (une dizaine de kilowatt, pour une intensité d'une dizaine d'Ampère), sera utilisée par Sir Humphry Davy pour des électrolyses conduisant à identifier de nouveau éléments comme le sodium et le potassium.

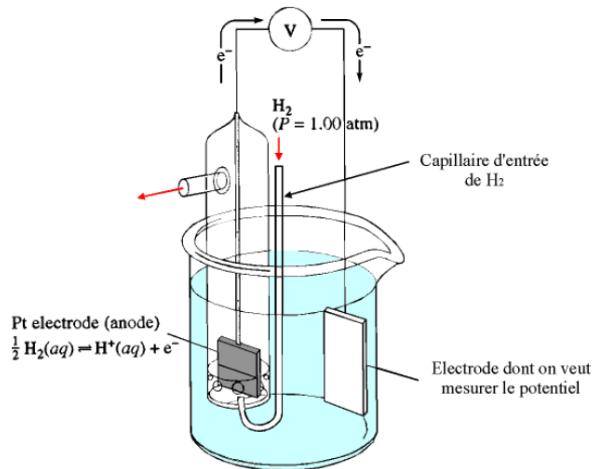
Les couples mis en jeu dans ces piles de type Volta sont (Zn^{2+}, Zn) et (H^+, H_2) et l'équation bilan est :



A noter que le cuivre ne joue qu'un rôle intermédiaire, que Volta avait d'ailleurs remplacé par de l'argent dans certaines piles.

IV Force des oxydants- potentiel redox

Afin de qualifier la force d'un oxydant intervenant dans un couple redox, on le fait intervenir dans une pile avec le couple (H^+, H_2) pris comme référence, à des concentrations et des pressions normalisées (voir schéma ci-dessous). La demi-pile constituée avec ce dernier est appelée **électrode normale à hydrogène**.



On mesure alors la tension à vide de la pile ainsi obtenue avec l'autre couple, définissant ainsi un potentiel standard noté E^0 généralement donné à 25°C pour une pression de 1 atm. On obtient ainsi à 25°C par exemple :

$$E^0(Cu^{2+}, Cu) = 0,34 V$$

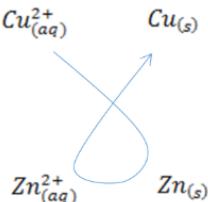
$$E^0(Zn^{2+}, Cu) = -0,76 V$$

Lorsque $E^0 > 0$ l'oxydant du couple est plus fort que l'oxydant H^+ et plus faible lorsque $E^0 < 0$

La règle d'évolution spontanée d'une réaction chimique mettant en œuvre des couples redox est alors la suivante :

L'oxydant du couple pour lequel le potentiel est le plus fort réagit de façon totale sur le réducteur du couple pour lequel le potentiel est le plus faible, si la différence de potentiel est supérieure à 0,1.

De façon pratique on dispose les deux couples l'un en dessous de l'autre , celui où l'oxydant est le plus fort étant en haut et on applique la règle dite du gamma (lettre grecque γ).



Remarque : Pour des concentrations initiales égales en ions cuivre et zinc, on montre que la tension de la pile Daniell est égale à la différence des potentiels standards soit $0,34 - (-0,76) = 1,1\text{ V}$.

Table de quelques potentiels standards à 25°C , 1 atm :

Oxydant	Réducteur	$E^\circ (\text{V})$
F_2	F^-	2,87
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	SO_4^{2-}	2,01
H_2O_2	H_2O	1,77
MnO_4^-	MnO_2	1,69
MnO_4^-	Mn^{2+}	1,51
Au^{3+}	Au	1,50
PbO_2	Pb^{2+}	1,45
$\text{Cl}_2(\text{g})$	Cl^-	1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}	1,33
MnO_2	Mn^{2+}	1,23
$\text{O}_2(\text{g})$	H_2O	1,23
$\text{Br}_2(\text{aq})$	Br^-	1,08
NO_3^-	$\text{NO}(\text{g})$	0,96
Hg^{2+}	Hg	0,85
NO_3^-	NO_2^-	0,84
Ag^+	Ag	0,80
Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,77
$\text{O}_2(\text{g})$	H_2O_2	0,68
$\text{I}_2(\text{aq})$	I^-	0,62
Cu^{2+}	Cu	0,34
CH_3CHO	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,19
SO_4^{2-}	$\text{SO}_2(\text{aq})$	0,17
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,09
H^+	$\text{H}_2(\text{g})$	0,00
CH_3COOH	CH_3CHO	-0,12
Pb^{2+}	Pb	-0,13
Sn^{2+}	Sn	-0,14
Ni^{2+}	Ni	-0,23
Co^{2+}	Co	-0,29
Cd^{2+}	Cd	-0,40
Fe^{2+}	Fe	-0,44
Zn^{2+}	Zn	-0,76
Al^{3+}	Al	-1,66
Mg^{2+}	Mg	-2,37
Na^+	Na	-2,71
K^+	K	-2,92

A noter que les oxydants situés tout en bas du tableau comme les ions potassium K^+ et les ions sodium Na^+ ont un pouvoir oxydant tellement faible qu'ils sont considérés comme chimiquement inerte.

A l'inverse les réducteurs comme le potassium métallique K et le sodium métallique Na ont un pouvoir réducteur si fort qu'ils sont très réactifs comme l'illustre l'expérience consistant à immerger une petite quantité de ces métaux dans de l'eau distillée, ce qui produit une vive réaction dégagante de l'hydrogène et pouvant être explosive tout en rendant l'eau alcaline (apparition d'ions hydroxyde)

A l'inverse des oxydants situés en haut du tableau comme le dichlore Cl_2 ou le dioxygène O_2 sont de puissants oxydants pouvant réagir dans une réaction très exothermique comme la combustion de dihydrogène dans du dioxygène ou bien la réaction du dihydrogène avec le dichlore produisant du chlorure d'hydrogène.

Comme on pouvait s'y attendre, plus un métal est précieux, moins il peut s'oxyder (c'est d'ailleurs pour cela qu'il est précieux), donc moins il est réducteur et donc plus il est situé haut dans la liste. L'or Au est ainsi situé au-dessus de l'argent Ag lui-même au-dessus du cuivre Cu lui-même situé au-dessus du zinc Fe lui-même au-dessus du fer Zn . En classant les métaux les plus usuels du plus oxydable au moins oxydable, on tire de la table :



Ainsi, lorsqu'on introduit dans un tube à essai où on a mis au préalable 2 mL d'acide chlorhydrique, une masse donnée de métal, la réaction est plus vive avec l'aluminium qu'avec le zinc et le fer et peut d'ailleurs s'avérer très dangereuse avec le premier car explosive (bouchon du tube à essai qui saute suivi de projections, tube très chaud), une bonne raison pour ne jamais oublier ses lunettes de protection, sa blouse et ses gants au labo.

On note également que l'oxydant H^+ est moins fort que l'oxydant Cu^{2+} . Cela explique pourquoi l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique sont sans action sur le cuivre.

En revanche l'oxydant ion nitrate NO_3^- est plus fort que l'ion cuivre Cu^{2+} . Cela explique pourquoi l'acide nitrique dissout le cuivre dans une réaction d'oxydoréduction où cependant l'ion H^+ intervient dans le bilan réactionnel, expliquant pourquoi une solution de nitrate de potassium ne permet pas de dissoudre le cuivre car exempte de tels ions.

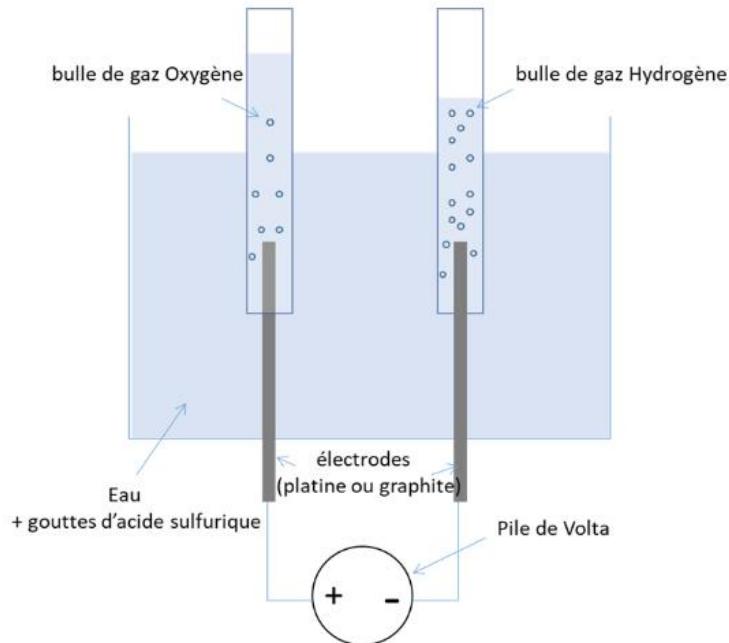
V Réactions forcées – Electrolyse

Quand une réaction d'oxydoréduction ne peut se faire de façon spontanée (réaction libérant par ce fait de l'énergie électrique et thermique par exemple comme dans une pile) , elle doit être forcée en lui apportant l'énergie nécessaire sous forme électrique dans un processus appelé **électrolyse**.

Voyons quelques expériences pour l'illustrer

Expérience historique (1800) : Electrolyse de l'eau

Deux savants ont utilisé en 1800 une pile de type Volta pour décomposer l'eau en dioxygène et dihydrogène. Cette expérience peut être facilement refaite en laboratoire avec le dispositif suivant

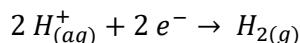


On y voit se former dans les tubes à essai retournés sur les électrodes, par déplacement d'eau, un volume de dihydrogène à l'électrode négative (cathode) et un volume double de dioxygène à l'électrode positive (anode).

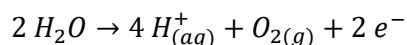
Mécanisme réactionnel :

A la cathode, les ions $H_{(aq)}^+$ captent un électron pour se réduire dans un premier temps, en atomes d'hélium H , avant de former du dihydrogène H_2 lequel, à la manière d'un soluté non polaire dans un solvant polaire comme l'est l'eau, se trouve repoussé par cette dernière dans une phase gazeuse homogène, le dihydrogène gazeux $H_{(g)}$, lequel s'élève sous forme de bulles gazeuses par poussée d'Archimède, car de masse volumique inférieure à celle de l'eau dans lequel il est généré.

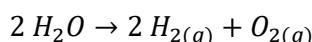
La réaction de réduction est la suivante :



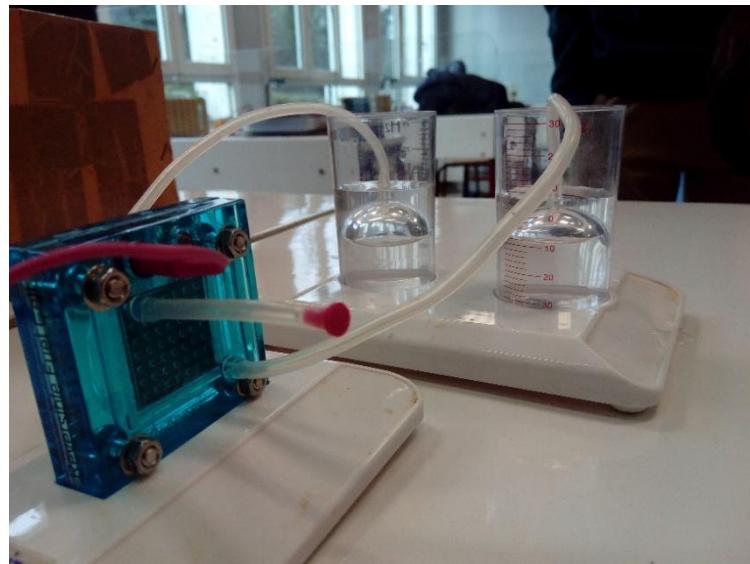
A l'anode, les molécules d'eau fortement polarisées, par le fait que l'oxygène attire vers lui les deux électrons de valence de l'hydrogène auquel il est lié, se trouvent dissociées en cédant ces deux électrons à l'électrode qui les transmet au circuit, selon la réaction :



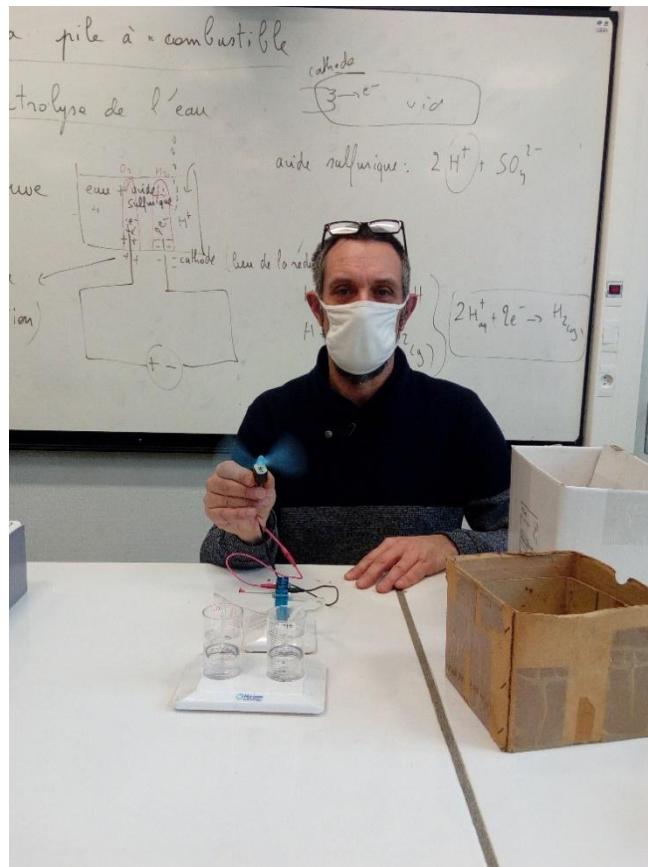
L'équation bilan est alors :



Il est à noter que c'est une réaction forcée. Elle nécessite de l'énergie électrique. La réaction inverse, en revanche, qui est la réaction de combustion du dihydrogène dans le dioxygène, opérée par Lavoisier, est une réaction spontanée, qui libère donc de l'énergie, ce qui peut être fait sous forme électrique essentiellement, avec la pile à hydrogène



Pile à hydrogène de laboratoire venant d'être rechargée par électrolyse de l'eau



La même pile utilisée en générateur faisant tourner un ventilateur