

Oxydation par voie sèche

I Objectifs:

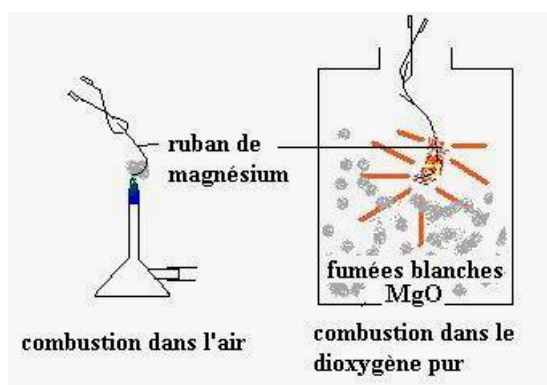
Les réactions «redox» étudiées dans les fiches précédentes étaient effectuées en solution aqueuse. Nous allons examiner à présent d'autres réactions chimiques du type «redox», qui, elles ont lieu en milieu anhydre (par voie sèche).

Puis nous développerons la notion de nombre d'oxydation qui permet d'établir le degré d'oxydation d'un élément: ce dernier présente un grand intérêt en chimie minérale car il facilite l'étude des composés du soufre, du manganèse, du chlore, de l'azote et des grandes synthèses industrielles (acide nitrique, acide sulfurique....)

II Combustion du magnésium dans le dioxygène pur:

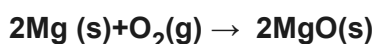
a-expérience:

Un ruban de magnésium préalablement chauffé dans l'air est introduit dans un flacon de dioxygène pur. La combustion est très vive. Des fumées blanches remplissent rapidement le flacon et de l'oxyde de magnésium (solide) se dépose sur les parois.



b-interprétation:

Le bilan de la transformation est:



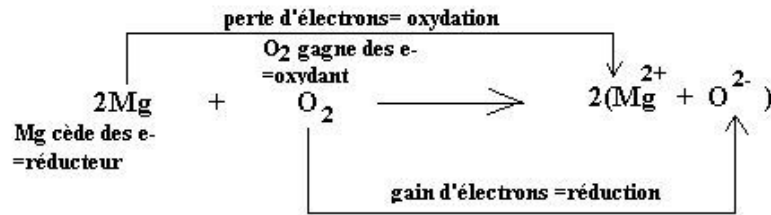
(On a indiqué entre parenthèse l'état physique des réactifs).

Cette écriture ne rend pas évident à priori le caractère «redox»de la transformation.

MgO n'est pas un composé covalent comme l'écriture permet de le supposer.

En fait, l'oxyde de magnésium possède une structure solide ionique dans laquelle les ions Mg^{2+} et O^{2-} forment un réseau cristallin. La formule MgO est statistique, elle indique la proportion de chacun des ions dans la structure et comme celle-ci est globalement neutre, les charges n'apparaissent pas dans celle-ci.

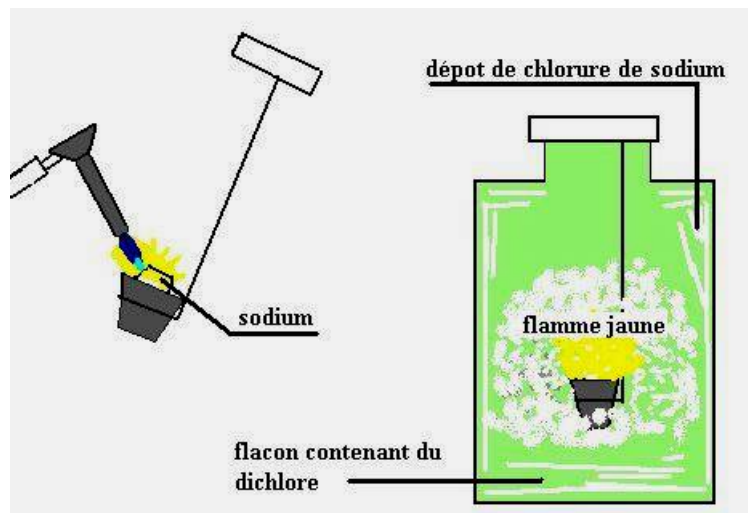
L'échange d'électrons et donc le caractère «rédox» de la réaction devient alors évident comme l'indique le schéma ci-après:



III-Réaction de synthèse d'un produit à caractère ionique: la synthèse du chlorure de sodium NaCl.

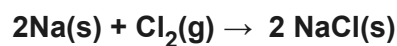
a-Expérience:

Un petit morceau de sodium bien sec est placé dans un têt à combustion préalablement chauffé puis enflammé à l'air libre. Introduit dans un flacon contenant du dichlore, il continue à brûler avec une flamme jaune éblouissante. Du chlorure de sodium NaCl blanc se dépose sur les parois du flacon et la couleur verdâtre du dichlore disparaît. (fig ci-dessous).

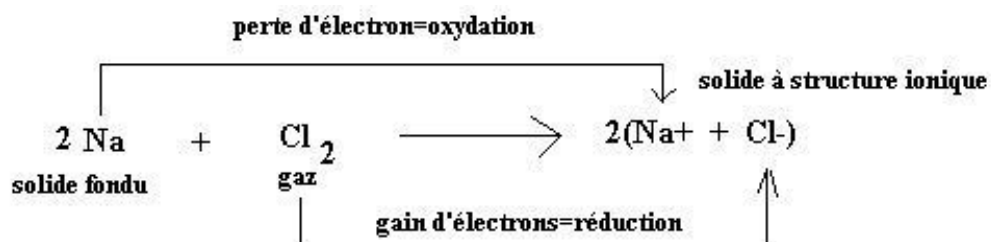


b-interprétation:

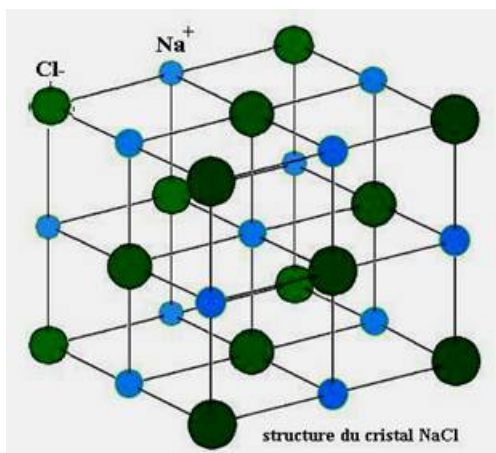
L'équation bilan de cette combustion s'écrit:



Comme précédemment, le chlorure de sodium est un composé ionique, par conséquent cette équation peut être complétée d'un schéma faisant apparaître l'échange d'électrons:



La synthèse du chlorure de sodium est donc une réaction d'oxydoréduction. Remarquons l'absence totale du dioxygène en tant que réactif.



Dans ces exemples l'échange d'électrons apparaît clairement car le composé obtenu est ionique. Il n'en est pas toujours ainsi.

IV- Réaction de synthèse du chlorure d'hydrogène:

Une méthode courante de production de chlorure d'hydrogène dans l'industrie est le « four HCl », dans lequel du dihydrogène et du dichlore gazeux réagissent au cours d'une réaction exothermique pour former du chlorure d'hydrogène:



Cette réaction est utilisée pour fabriquer un produit très pur, destiné notamment à l'industrie alimentaire

Les réactifs et le produit formé sont des composés covalents. Peut-on néanmoins interpréter cette synthèse comme étant une réaction d'oxydoréduction?

La notion de nombre d'oxydation permet de généraliser les échanges d'électrons à des corps moléculaires covalents. C'est ce que nous allons développer maintenant.

V -Nombre d'oxydation (n.o.) d'un élément:

Le nombre d'oxydation (noté n.o.) ou degré d'oxydation permet de déterminer l'état d'oxydation d'un élément, que celui-ci soit seul ou engagé dans un édifice moléculaire ou ionique

Règles de détermination du nombre d'oxydation d'un élément:

Règle 1:

Le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce monoatomique est égal à la charge algébrique de cet espèce.

Dans le métal Na, n.o.(Na)=0; dans un composé contenant l'ion Fe³⁺, n.o.(Fe)=+III,...

l'ion Cl⁻, n.o.(Cl)= -I ; ... l'ion O²⁻, n.o.(O)= -II...etc...

Règle 2:

Quand deux éléments sont unis par une liaison covalente, le doublet d'électrons de liaison étant statistiquement plus proche de l'élément le plus électronégatif(*), on attribue fictivement à ce dernier le doublet. Le nombre d'oxydation de chaque élément est alors égal au nombre de charge fictif qui lui est attribué.



(*) Rappel: l'électronégativité est la propriété d'un élément à attirer vers lui plus ou moins un doublet liant. Cette attirance d'un élément augmente avec la charge Z de son noyau et tend à diminuer avec le nombre de couches d'électrons autour du noyau (qui forment un nuage négatif qui tend à repousser le doublet de liaison). Ainsi les éléments les plus électronégatifs sont placés en haut et à droite dans le tableau périodique (atomes de gaz rares exclus). Ce sont: le fluor, le chlore, l'oxygène...

Quand le doublet de liaison relie deux atomes identiques, il est également partagé entre les deux. La liaison est apolaire (exemple: la molécule de dihydrogène: $H - H$ ou de dichlore; $Cl - Cl$).

Quand le doublet relie deux éléments différents, les électrons de liaison sont statistiquement plus proche de l'élément le plus électronégatif. La liaison covalente est alors polaire c'est-à-dire partiellement ionique.

C'est le cas dans la molécule de chlorure d'hydrogène, le doublet liant est plus proche de Cl , et l'on convient d'indiquer ce rapprochement par le symbole: $H(+\gamma) - (-\gamma)Cl$. (avec $\Delta\gamma$ nombre compris entre 0 et la charge élémentaire e ce qui correspond à une ionisation partielle).

Remarque: on caractérise l'électronégativité d'un élément par un nombre noté γ ce qui permet de les classer (voir tableau ci-dessous)

élément	γ	élément	γ
F	4	Fe	1,8
O	3,5	Al	1,6
Cl	3,2	Mg	1,3
N	3	Li	1,0
Br	2,9	Na	0,9
I	2,7		
S	2,6		
C	2,5		
H	2,2		

Nous aurons à tenir compte souvent de la forte électronégativité de F , Cl , O , N ... par rapport au carbone C et à l'hydrogène H .

Pour déterminer le n.o. d'un élément dans un édifice covalent, il faut:

-établir sa représentation de Lewis: représentation dans laquelle apparaissent les doublets d'électrons liants et non liants).

Dans le cas considéré: $H - Cl$

-attribuer fictivement le(ou les) doublet(s) de liaison à l'atome le plus électronégatif.

Ainsi dans le cas de HCl, le doublet est attribué à Cl qui devient fictivement Cl⁻ tandis que H devient H⁺
 -déterminer le n.o. de l'élément:il est égal à la charge fictive qu'il possède.

Ainsi dans HCl, le n.o (H) =+I et . n.o. (Cl) = -I

De même:

-le n.o. des éléments d'un corps simple est nul. En effet, l'élément n'est pas combiné à d'autres, les doublets liants sont également partagés entre les atomes.

Ex: dans Cl₂, le n.o (Cl)=0.; dans H₂, le n.o.(H)=0.

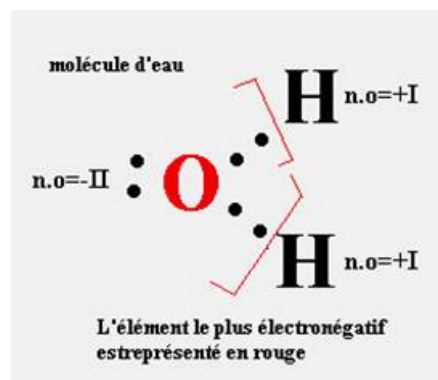
Ainsi l'échange d'électrons dans la synthèse de HCl devient plus évident.



VI -Exemples de détermination du nombre d'oxydation d'un élément dans un composé covalent:

-dans la molécule d'eau, les deux doublets liants sont attribués fictivement à l'oxygène qui est l'élément de γ le plus grand (cette attribution est mentionnée par un crochet sur le schéma) . L'oxygène gagne ainsi 2 électrons et le n.o.(O) est égal à sa charge fictive c'est-à-dire -II.

Au contraire l'hydrogène a perdu un électron et le n.o.(H) est égal à sa charge fictive +I

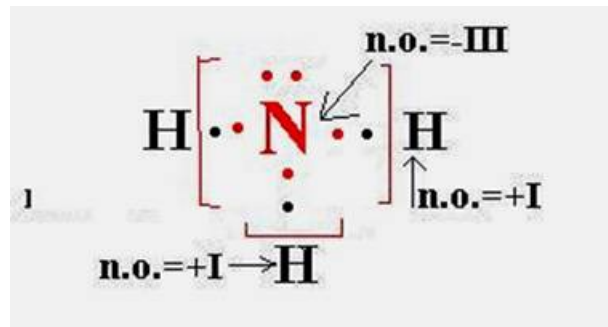


Nombre d'oxydation de H et O dans H₂O

Dans la plupart des composés oxygénés, l'oxygène, élément divalent, est lié à des atomes moins électronégatifs que lui; son nombre d'oxydation vaut alors: **n.o.(O)=-II.**

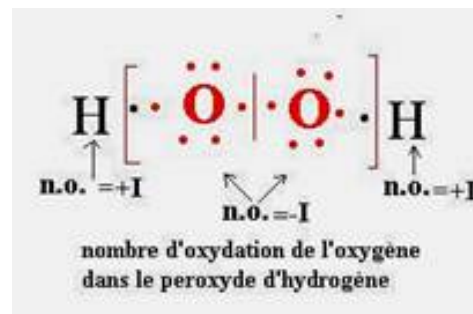
Dans la plupart des composés hydrogénés, l'hydrogène, élément monovalent est lié à des éléments plus électronégatif que lui, son nombre d'oxydation vaut alors: **n.o.(H)=+I**

C'est le cas dans l'ammoniac.

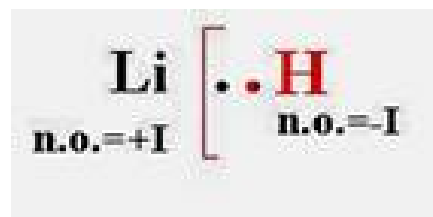


Nombre d'oxydation de N et H dans l'ammoniac

Remarque: il existe cependant des exceptions: c'est le cas du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , ou «eau oxygénée», comme dans tous les peroxydes, **n.o.(O)=-I** (voir fig ci-dessous)



Dans les hydrures métalliques (LiH,NaH,KH), l'hydrogène est alors lié à des éléments moins électronégatif que lui, alors **n.o.(H)= -I**



Règle 3 :

Dans un édifice polyatomique, la conservation de la charge impose que la somme algébrique des nombres d'oxydation multipliés par le nombre de atomes des éléments présent dans la formule de l'édifice soit égale à la charge globale de l'édifice.

Ex: le nombre d'oxydation de l'élément manganèse dans MnO_4^- est tel que:

$n.o.(Mn) + 4 \cdot (-II) = -1$ et donc **$n.o.(Mn) = -1 - 4(-II) = VII$** .

Le nombre d'oxydation du soufre dans SO_3 (composé covalent):

$n.o.(S) + 3(-II) = 0$ et donc **$n.o.(S) = +VI$**

V- Utilisation des nombres d'oxydation:

a-degré d'oxydation d'un élément dans un composé:

Prenons l'exemple du carbone:

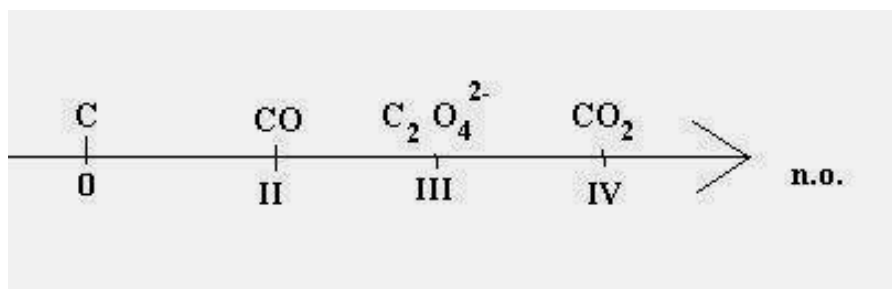
Dans le corps simple carbone C: n.o.(C) = 0

Dans CO : n.o.(C) + n.o.(O)=0; avec n.o.(O)=-II, n.o.(C)=+II.

Dans CO₂ : n.o.(C) + 2n.o.(O)=0; avec n.o.(O)=-II, n.o.(C)=IV

Dans C₂O₄²⁻ : 2. n.o.(C)+4.n.o.(O)=-II; avec n.o.(O)=-II, n.o.(C)=III

Il est commode de présenter les résultats sur un axe gradué, celui-ci montre par exemple que lors de la transformation pour passer de C₂O₄²⁻ à CO₂, l'élément carbone doit être oxydé

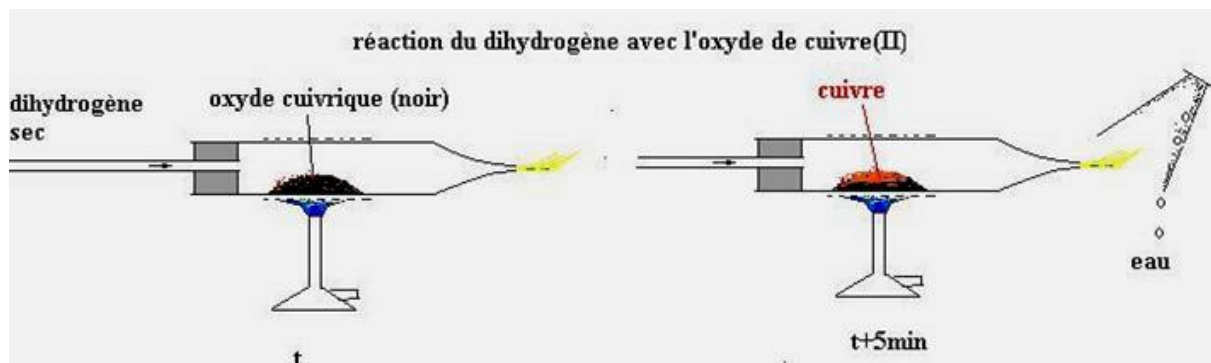


Suivant le composé, un élément peut prendre de très nombreuses valeurs du nombre d'oxydation.

b-interprétation de certaines réactions mettant en jeu des composés covalents.

-réaction de l'hydrogène sec avec l'oxyde cuivrique (II):

-Expérience:



-Interprétation:

L'oxyde cuivrique est un composé covalent. On attribue fictivement les deux doublets de liaison entre Cu et O à l'oxygène qui est l'élément le plus électronégatif d'où n.o.(O)=-II et n.o.(Cu)=+II. Par contre dans le corps simple cuivre: n.o.(Cu)=0.

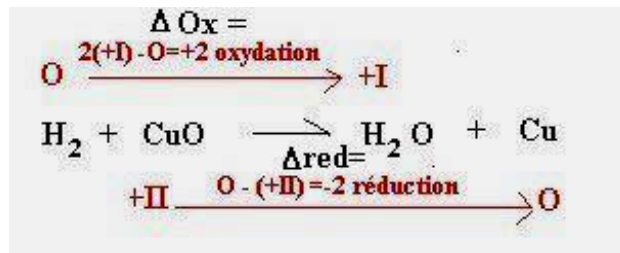
Le nombre d'oxydation de l'élément cuivre a donc diminué de 2 unités ce qui s'apparente à un gain de 2 électrons c'est-à-dire à une réduction de l'élément cuivre.

Lorsqu'un élément est réduit son nombre d'oxydation diminue.

Le n.o. de l'hydrogène a augmenté de 0 à +I, ce qui revient à une perte d'un électron. L'élément H a donc été oxydé.

Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation augmente.

La variation d'une unité du nombre d'oxydation correspond au transfert d'un électron.



H₂ est ici le réducteur et il est donc oxydé.

CuO est l'oxydant et il est réduit

La variation totale Δ du n.o. tient compte du nombre d'atomes de l'élément et des coefficients stœchiométriques de l'équation. Elle représente le nombre total d'électrons échangés.

Δox représente le nombre d'électrons cédés lors de l'oxydation.

Δox est positif car le n.o. de l'élément oxydé (ici H) augmente

Δredgagnés lors de la réduction.

Δred est négatif car le n.o. de l'élément réduit (ici Cu) diminue

Dans l'équation ci-dessus, le nombre d'électrons cédés par le réducteur doit être égal au nombre d'électrons gagnés par l'oxydant, soit:

$$\Delta \text{ox} = - \Delta \text{red}$$

Ce résultat est général .