

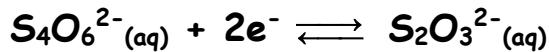
# REACTIONS CHIMIQUES OXYDOREDUCTION

## 1 - Définitions

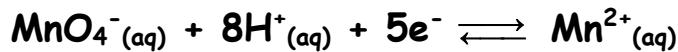
### 1.1- Oxydant

Un oxydant est une espèce chimique pouvant capter un ou plusieurs électrons  $e^-$ .

**Exemple 1:** L'ion tetrathionate  $S_4O_6^{2-}(aq)$  est un oxydant car il est capable de capturer deux électrons en donnant l'ion thiosulfate  $S_2O_3^{2-}(aq)$ .



**Exemple 2:** L'ion permanganate  $MnO_4^-(aq)$  est un oxydant en milieu acide car il est capable de capturer cinq électrons en donnant l'ion manganèse (II)  $Mn^{2+}(aq)$ .



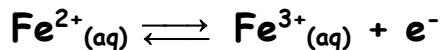
### 1.2- Réducteur

Un réducteur est une espèce chimique pouvant donner un ou plusieurs électrons  $e^-$ .

**Exemple 1:** Le zinc  $Zn_{(s)}$  est un réducteur car il est capable de donner deux électrons en donnant l'ion zinc (II)  $Zn^{2+}(aq)$ .

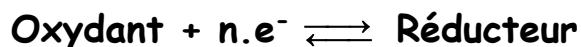


**Exemple 2:** L'ion fer (II)  $Fe^{2+}(aq)$  est un réducteur car il est capable de donner un électron en donnant l'ion fer (III)  $Fe^{3+}(aq)$ .



### 1.3- Couples oxydant/réducteur (couples rédox)

Un couple **Oxydant/Réducteur** est constitué d'un oxydant et d'un réducteur, reliés par la demi-équation électronique:



## Remarques:

- Dans un couple, on écrit toujours l'oxydant à gauche et le réducteur à droite.
- En donnant des électrons, un réducteur subit une oxydation.
- En recevant des électrons, un oxydant subit une réduction.
- Les principaux oxydants sont les corps simples correspondant aux éléments situés à droite du tableau périodique des éléments ( $O_2$ ,  $Cl_2$ , etc...).
- Les principaux réducteurs sont les métaux, en particulier ceux de la colonne I (métaux alcalins) et de la colonne II (métaux alcalino-terreux).

ALCALINS 1 électron sur la couche	ALCALINOS TERREUX 2 électrons sur la couche externe				HALOGENES 7 électrons sur la couche externe		GAZ NOBLES 8 électrons sur la couche externe	Couche externe saturée
$\begin{array}{c} 1 \\ \text{H} \end{array}$ $1s^1$ $1,00\text{g.mol}^{-1}$					$\begin{array}{c} 4 \\ \text{He} \end{array}$ $1s^2$ $4,00\text{g.mol}^{-1}$			
$\begin{array}{c} 3 \\ \text{Li} \end{array}$ $1s^2 2s^1$ $6,94\text{g.mol}^{-1}$	$\begin{array}{c} 4 \\ \text{Be} \end{array}$ $1s^2 2s^2$ $9,01\text{g.mol}^{-1}$	$\begin{array}{c} 5 \\ \text{B} \end{array}$ $1s^2 2s^2 2p^1$ $10,81\text{g.mol}^{-1}$	$\begin{array}{c} 6 \\ \text{C} \end{array}$ $1s^2 2s^2 2p^2$ $12,01\text{g.mol}^{-1}$	$\begin{array}{c} 7 \\ \text{N} \end{array}$ $1s^2 2s^2 2p^3$ $14,02\text{g.mol}^{-1}$	$\begin{array}{c} 8 \\ \text{O} \end{array}$ $1s^2 2s^2 2p^4$ $16,00\text{g.mol}^{-1}$	$\begin{array}{c} 9 \\ \text{F} \end{array}$ $1s^2 2s^2 2p^5$ $19,00\text{g.mol}^{-1}$	$\begin{array}{c} 10 \\ \text{Ne} \end{array}$ $1s^2 2s^2 2p^6$ $20,18\text{g.mol}^{-1}$	
$\begin{array}{c} 11 \\ \text{Na} \end{array}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ $23,00\text{g.mol}^{-1}$	$\begin{array}{c} 12 \\ \text{Mg} \end{array}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ $24,31\text{g.mol}^{-1}$	$\begin{array}{c} 13 \\ \text{Al} \end{array}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ $26,98\text{g.mol}^{-1}$	$\begin{array}{c} 14 \\ \text{Si} \end{array}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ $28,09\text{g.mol}^{-1}$	$\begin{array}{c} 15 \\ \text{P} \end{array}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ $30,97\text{g.mol}^{-1}$	$\begin{array}{c} 16 \\ \text{S} \end{array}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ $32,07\text{g.mol}^{-1}$	$\begin{array}{c} 17 \\ \text{Cl} \end{array}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ $35,45\text{g.mol}^{-1}$	$\begin{array}{c} 18 \\ \text{Ar} \end{array}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $39,95\text{g.mol}^{-1}$	

## 2- Réactions d'oxydoréduction (réactions redox)

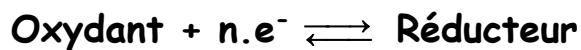
## 2.1- Demi-équations d'oxydoréduction

Chaque couple oxydant / réducteur représente un transfert d'électron(s) réalisable dans les deux sens.

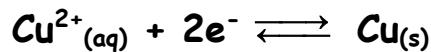
Par exemple pour le couple  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  /  $\text{Cu}_{(\text{s})}$  on aura:



On décrit cette double possibilité par une "demi-équation" électronique:



Par exemple pour le couple  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$  on aura:



Quelques exemples de couples oxydant/réducteur et leur demi-équation associée:

Couple Oxydant / Réducteur	Demi-équation rédox associée
$\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2_{(\text{g})}$	$2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2_{(\text{g})}$
$\text{M}^{n+}_{(\text{aq})} / \text{M}_{(\text{s})}$	$\text{M}^{n+}_{(\text{aq})} + ne^- \rightleftharpoons \text{M}_{(\text{s})}$
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$
$\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} / \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} + 8\text{H}^+_{(\text{aq})} + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
$\text{I}_2_{(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}$	$\text{I}_2_{(\text{aq})} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-_{(\text{aq})}$
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$

## 2.2- Les réactions d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction met en présence deux couples Ox / Red et un transfert d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant de l'autre couple.

Pour équilibrer une telle réaction d'oxydoréduction, il est essentiel de bien retenir qu'il s'agit d'un transfert d'électrons.

Ce transfert d'électron peut avoir lieu dans le mélange réactionnel, ou via un circuit électrique (cas des piles et les accumulateurs).

Pour établir l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction, les étapes à suivre sont les suivantes:

- Ecrire les demi-équations électroniques de chaque couple Ox / Red et équilibrer ces demi-équations
- Ecrire ces demi-équations de manière à avoir tous les réactifs à gauche
- Si nécessaire, multiplier les demi-équations par des coefficients de manière que tous les électrons d'une demi-équation puissent être transférés à l'autre demi-équation
- Sommer ces deux demi-équations pour obtenir l'équation bilan de la réaction

**Exemple:** On fait réagir les deux couples oxydo-réducteurs  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$  et  $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Al}_{(\text{s})}$ , où les réactifs sont  $\text{Al}_{(\text{s})}$  et  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ .

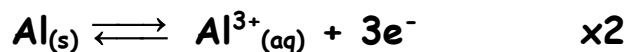
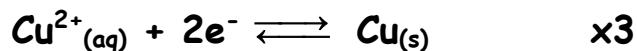
- On équilibre des demi équations Ox/Red:



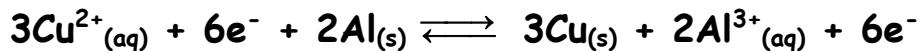
- On place les réactifs à gauche:



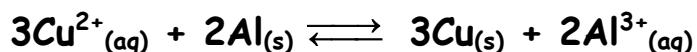
- On multiplie les deux demi-équations par 3 et 2 respectivement de manière à échanger le même nombre d'électrons (ici 6 électrons):



- On ajoute les deux demi-équations:



- On enlève les électrons pour avoir l'équation bilan finale:



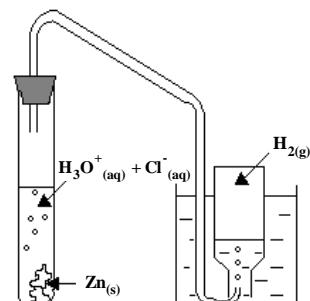
- On vérifie que l'équation bilan est parfaitement équilibrée.

### 3- Quelques exemples d'équations d'oxydoréduction

#### 3.1- Action d'une solution d'acide chlorhydrique sur le zinc

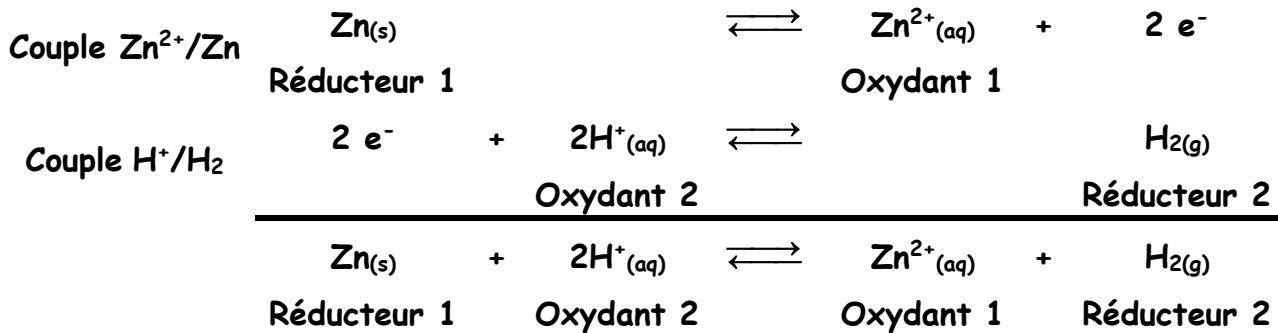
Les ions chlorure  $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ , présents dans la solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ ), sont passifs.

Les atomes de zinc  $\text{Zn}_{(\text{s})}$  perdent, chacun, deux électrons  $e^-$  et se transforment en ions zinc  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ .



Les ions hydrogène  $H^{+}_{(aq)}$  provenant des ions oxonium  $H_3O^{+}_{(aq)}$ , gagnent chacun un électrons  $e^-$  et se transforment en molécules de dihydrogène  $H_2(g)$ .

On pourra écrire les demi-équations électroniques pour les ajouter ensuite en respectant le nombre d'électrons.



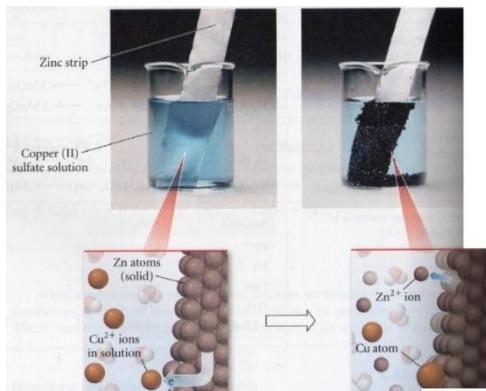
**Remarque:** Si à la place des ions hydrogène  $H^{+}_{(aq)}$  on utilise les ions oxonium  $H_3O^{+}_{(aq)}$  alors l'équation précédente s'écrit:



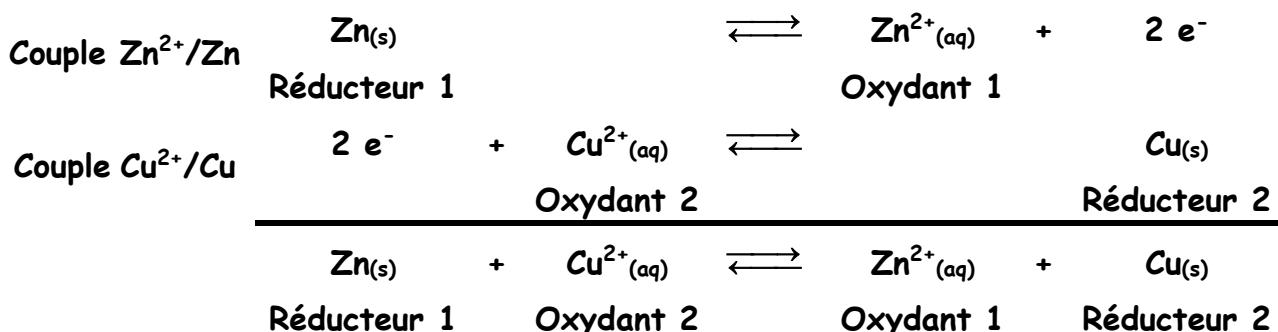
### 3.2- Réduction des ions cuivreux par le métal zinc

On réalise l'expérience schématisée ci-contre. Une plaque de zinc métallique est plongée dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II)  $CuSO_4_{(aq)}$  de couleur bleutée.

Après quelques minutes, on observe la disparition de la couleur bleue des ions  $Cu^{2+}_{(aq)}$  et un dépôt de cuivre rouge  $Cu_{(s)}$  sur la plaque de zinc. Si on verse de la soude dans la solution, on observe un précipité blanc d'hydroxyde de zinc  $Zn(OH)_2_{(s)}$ .



Les ions sulfates étant spectateurs, le bilan de la réaction d'oxydoréduction qui se produit s'écrit:

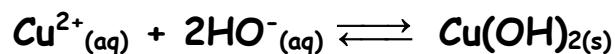


Le zinc  $\text{Zn}_{(s)}$  (réducteur 1) donne 2 électrons tandis que les ions cuivreux  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  (oxydant 2) reçoivent 2 électrons. Le nombre d'électrons donnés par le réactif réducteur  $\text{Zn}_{(s)}$  est égal au nombre d'électrons reçus par le réactif oxydant  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ .

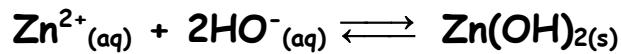
Les ions oxydants  $\text{Cu}^{2+}$ , recevant des électrons, sont réduits et deviennent des atomes de cuivre  $\text{Cu}_{(s)}$ . L'oxydant subit une réduction en gagnant des électrons.

Les atomes réducteurs  $\text{Zn}_{(s)}$ , perdant des électrons, sont oxydés et deviennent des ions  $\text{Zn}^{2+}$ . L'oxydation est une perte d'électrons.

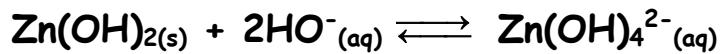
La solution initiale contient des ions cuivre (II)  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  qui, avec de la soude, donnent un précipité bleu d'hydroxyde cuivreux:



La solution finale contient des ions  $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$  qui, avec de la soude, donnent un précipité blanc d'hydroxyde de zinc:



Un excès d'ions hydroxyde ferait disparaître le précipité blanc d'hydroxyde de zinc en donnant des ions zincates incolores:



### 3.3- Réduction des ions permanganates par les ions fer (II) en milieu acide

Dans un bêcher on met 10 mL d'une solution de concentration  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de permanganate de potassium  $\text{K}^{+}_{(aq)} + \text{MnO}_4^{-}_{(aq)}$ , acidifié par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré  $2\text{H}^{+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ .

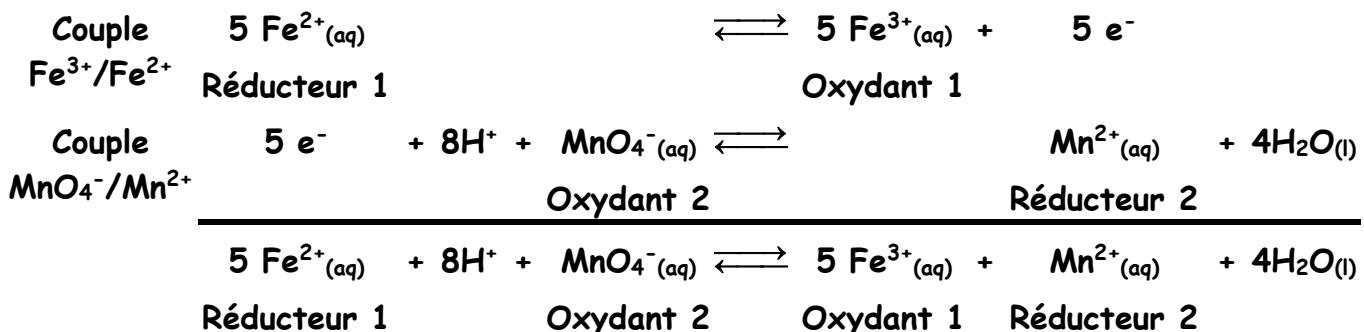
Le mélange possède la couleur violette des ions  $\text{MnO}_4^{-}_{(aq)}$ .

On ajoute progressivement une solution de concentration  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de sulfate ferreux  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ .

La couleur violette finit par disparaître.

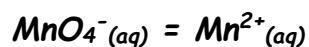
Les ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  se sont transformés en ions fer (III)  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ . Ils ont été oxydés par les ions permanganate  $\text{MnO}_4^{-}_{(aq)}$ .

 Solution de permanganate de potassium (1) et solution de sulfaté de fer (2) avant introduction de la solution (1) dans (2).	 Solution obtenue après mélange des deux solutions.
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------



**Méthodologie:** On considère le couple  $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} / \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$  et l'on veut écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondante. On doit procéder avec méthode:

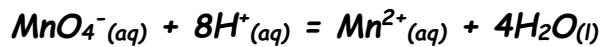
- On commence par écrire:



- L'élément manganèse étant équilibré, il faut équilibrer l'élément oxygène, ce qui, en milieu aqueux se fait avec l'eau:



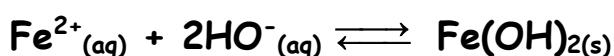
- Il faut ensuite équilibrer l'élément hydrogène introduit par l'eau, ce qui en milieu acide se fait en utilisant  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$  (ou  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ ):



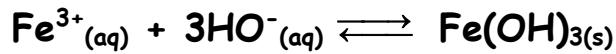
- Il ne reste plus qu'à équilibrer les charges électriques en utilisant les électrons:



Les ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  (ou ferreux) initiaux donnent avec des ions hydroxyde  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$  un précipité vert d'hydroxyde ferreux:



Les ions fer (III)  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  (ou ferrique) formés donnent avec des ions hydroxyde  $\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$  un précipité rouille d'hydroxyde ferrique:



**Remarque:** Les ions potassium  $\text{K}^{+}_{(\text{aq})}$  et les ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$  sont des ions spectateurs.

#### 4- Composés à la fois oxydant et réducteur

Certaines espèces chimiques peuvent être à la fois des oxydants et des réducteurs.

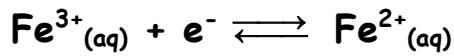
On dira alors qu'il s'agira d'une espèce amphotère.

**Remarque:** On utilisera la même expression dans le cas d'une espèce chimique qui présente à la fois un caractère acide et basique.

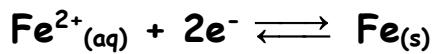
##### 4.1- Cas de l'ion fer (II)

L'ion ferreux  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  se comporte parfois comme un réducteur, parfois comme un oxydant.

L'ion ferreux  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  est le réducteur du couple oxydant/réducteur  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ :



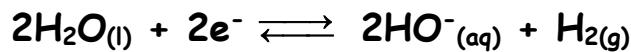
L'ion ferreux  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  est l'oxydant du couple oxydant/réducteur  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}$ :



##### 4.2- Cas de l'eau

L'eau  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  se comporte parfois comme un réducteur, parfois comme un oxydant.

L'eau  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  est l'oxydant du couple oxydant/réducteur  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} / \text{H}_{2(\text{g})}$ :



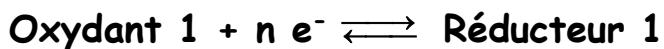
L'eau  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  est le réducteur du couple oxydant/réducteur  $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ :



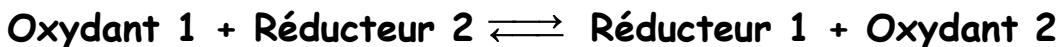
## 5- Conclusion sur les réactions d'oxydo-réduction

### 5.1- Ecriture d'une réaction d'oxydoréduction

Toute réaction d'oxydoréduction fait intervenir l'oxydant d'un couple Oxydant 1/Réducteur 1 qui reçoit un ou plusieurs électrons donnés par le réducteur autre couple Oxydant 2/Réducteur 2:



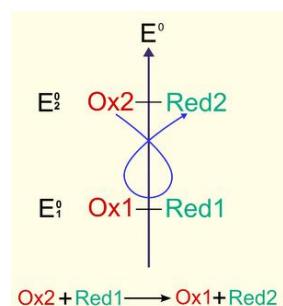
L'équation de toute réaction d'oxydoréduction s'écrit donc:



### 5.2- Réaction d'oxydoréduction spontanée

On peut donner (en complément du programme), l'échelle classant les couples oxydant/réducteur en fonction du potentiel standard d'oxydoréduction  $E^\circ$ .

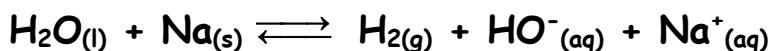
Pour savoir quelle réaction d'oxydoréduction aura lieu entre deux couples d'oxydant/réducteur, on utilise la règle du gamma direct.



Dans une réaction spontanée, l'oxydant le plus fort des deux couples réagit avec le réducteur le plus fort des deux couples.

L'échelle ci-contre montre que  $\text{H}_2\text{O(l)}$  et  $\text{Na(s)}$  réagissent de façon naturelle en donnant  $\text{H}_2\text{(g)}$  et  $\text{Na}^+(\text{aq})$  (un gamma direct joint les réactifs et les produits). Par contre,  $\text{H}_2\text{(g)}$  et  $\text{Na}^+(\text{aq})$  ne réagissent pas (gamma indirect).

La réaction spontanée s'écrit alors:



C'est une réaction dangereuse car elle est violente. Le dihydrogène peut s'enflammer au contact de l'oxygène de l'air.

	$E^\circ$ en Volts à 25 °C	
Bons oxydants ↑		
$\text{MnO}_4^-$	1,51	$\text{Mn}^{++}$
$\text{O}_2$	1,23	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}^{+++}$	0,77	$\text{Fe}^{++}$
$\text{O}_2$	0,68	$\text{H}_2\text{O}_2$
$\text{I}_2$	0,62	$\text{I}^-$
$\text{S}_4\text{O}_6^{--}$	0,08	$\text{S}_2\text{O}_3^{--}$
$\text{H}_2\text{O}$	0	$\text{H}_2$
$\text{Na}^+$	- 2,71	$\text{Na}$
		Bons réducteurs ↓