

REACTIONS CHIMIQUES

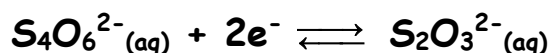
OXYDOREDUCTION

1- Définitions

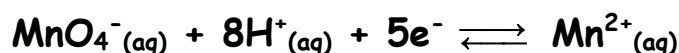
1.1- Oxydant

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 capter 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 capter cinq électrons en donnant l'ion manganèse (II) $Mn^{2+}{}_{(aq)}$.



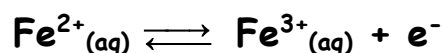
1.2- Réducteur

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) $Zn^{2+}{}_{(aq)}$.

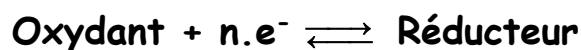


Exemple 2: L'ion fer (II) $Fe^{2+}{}_{(aq)}$ est un réducteur car il est capable de donner un électron en donnant l'ion fer (III) $Fe^{3+}{}_{(aq)}$.



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

${}^1_1\text{H}$ $1s^1$ $1,00\text{g.mol}^{-1}$								${}^4_2\text{He}$ $1s^2$ $4,00\text{g.mol}$
${}^7_3\text{Li}$ $1s^2 2s^1$ $6,94\text{g.mol}^{-1}$	${}^9_4\text{Be}$ $1s^2 2s^2$ $9,01\text{g.mol}^{-1}$	${}^{11}_5\text{B}$ $1s^2 2s^2 2p^1$ $10,81\text{g.mol}^{-1}$	${}^{12}_6\text{C}$ $1s^2 2s^2 2p^2$ $12,01\text{g.mol}^{-1}$	${}^{14}_7\text{N}$ $1s^2 2s^2 2p^3$ $14,02\text{g.mol}^{-1}$	${}^{16}_8\text{O}$ $1s^2 2s^2 2p^4$ $16,00\text{g.mol}^{-1}$	${}^{19}_9\text{F}$ $1s^2 2s^2 2p^5$ $19,00\text{g.mol}^{-1}$	${}^{20}_{10}\text{Ne}$ $1s^2 2s^2 2p^6$ $20,18\text{g.mol}^{-1}$	
${}^{23}_{11}\text{Na}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ $23,00\text{g.mol}^{-1}$	${}^{24}_{12}\text{Mg}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ $24,31\text{g.mol}^{-1}$	${}^{27}_{13}\text{Al}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ $26,98\text{g.mol}^{-1}$	${}^{28}_{14}\text{Si}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ $28,09\text{g.mol}^{-1}$	${}^{31}_{15}\text{P}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ $30,97\text{g.mol}^{-1}$	${}^{32}_{16}\text{S}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ $32,07\text{g.mol}^{-1}$	${}^{35}_{17}\text{Cl}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ $35,45\text{g.mol}^{-1}$	${}^{40}_{18}\text{Ar}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $39,95\text{g.mol}^{-1}$	

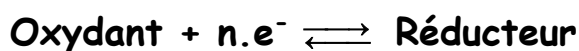
2- Réactions d'oxydoréduction (réactions rédox)**2.1- Demi-équations d'oxydoréduction**

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

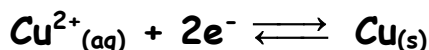
Par exemple pour le couple $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$ on aura:



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.

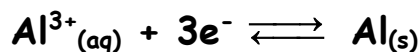
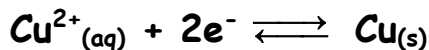
Ce transfert d'électron peut avoir lieu dans le mélange réactionnel, ou via un circuit électrique (cas des piles et les accumulateurs).

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

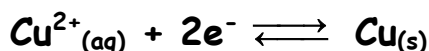
- Ecrire les demi-équations électroniques de chaque couple **Ox / Red** et équilibrer ces demi-équations
- Ecrire ces demi-équations de manière à avoir tous les réactifs à gauche
- Si nécessaire, multiplier les demi-équations par des coefficients de manière que tous les électrons d'une demi-équation 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 $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$.

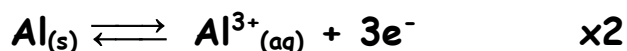
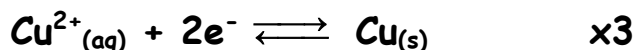
- On équilibre des demi équations Ox/Red:



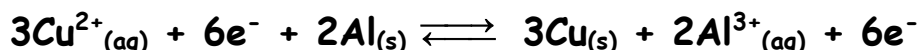
- On place les réactifs à gauche:



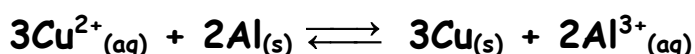
- On multiplie les deux demi-équations par 3 et 2 respectivement de manière à échanger le même nombre d'électrons (ici 6 électrons):



- On ajoute les deux demi-équations:



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



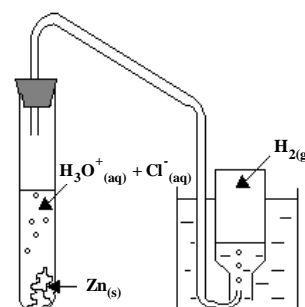
- On vérifie que l'équation bilan est parfaitement équilibrée.

3- Quelques exemples d'équations d'oxydoréduction

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

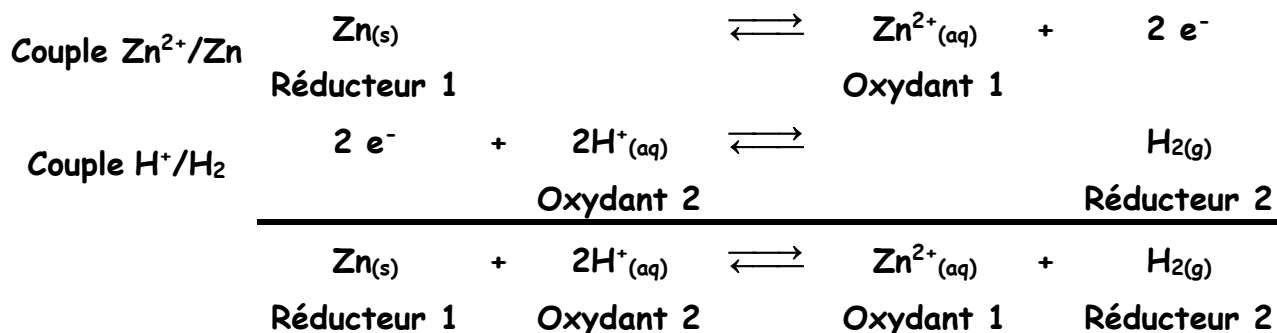
Les ions chlorure $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$, présents dans la solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$), sont passifs.

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.



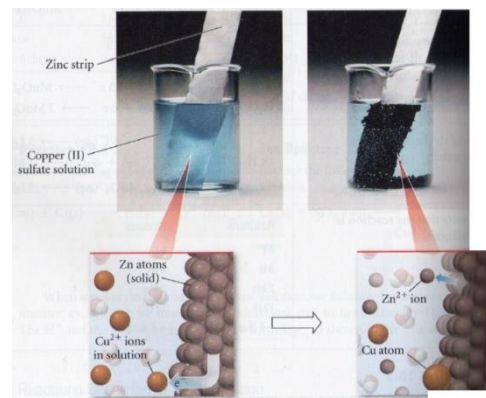
Remarque: Si à la place des ions hydrogène $H^+_{(aq)}$ on utilise les ions oxonium $H_3O^+_{(aq)}$ alors l'équation précédente s'écrit:



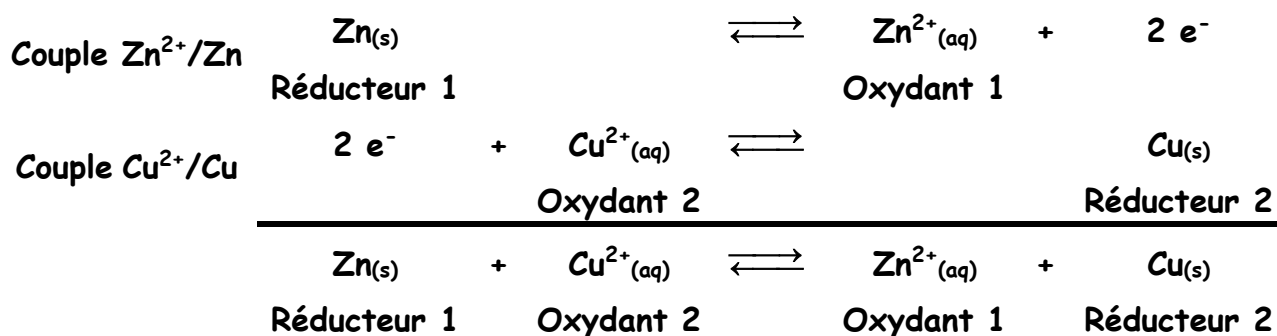
3.2- Réduction des ions cuivrique par le métal zinc

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:

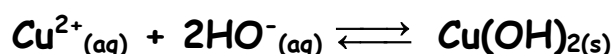


Le zinc $\text{Zn}_{(s)}$ (réducteur 1) donne 2 électrons tandis que les ions cuivriques $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ (oxydant 2) reçoivent 2 électrons. Le nombre d'électrons donnés par le réactif réducteur $\text{Zn}_{(s)}$ est égal au nombre d'électrons reçus par le réactif oxydant $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$.

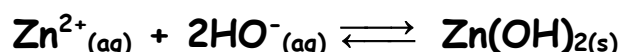
Les ions oxydants Cu^{2+} , recevant des électrons, sont réduits et deviennent des atomes de cuivre $\text{Cu}_{(s)}$. L'oxydant subit une réduction en gagnant des électrons.

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

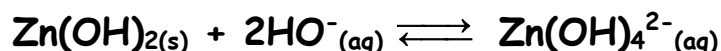
La solution initiale contient des ions cuivre (II) $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ qui, avec de la soude, donnent un précipité bleu d'hydroxyde cuivrique:



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

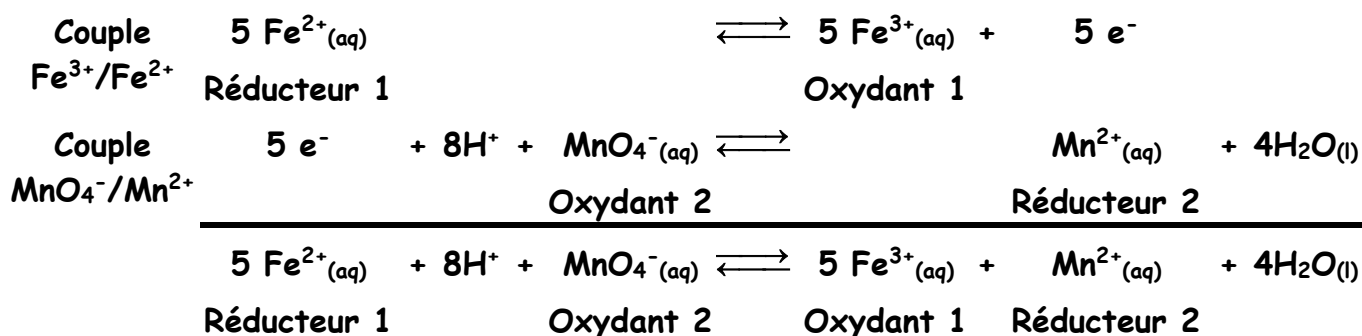
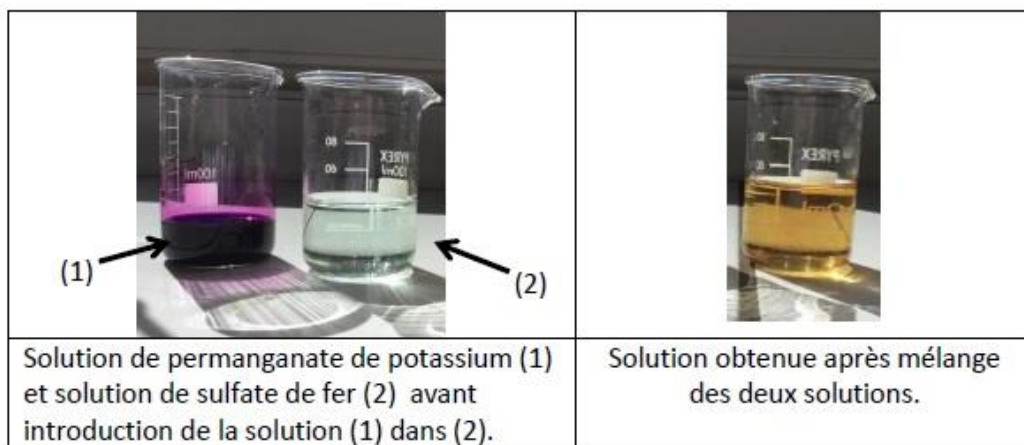
Dans un bécher on met 10 mL d'une solution de concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de permanganate de potassium $\text{K}^{+}_{(aq)} + \text{MnO}_4^{-}_{(aq)}$, acidifié par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré $2\text{H}^{+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$.

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 $\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$.

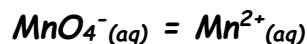
La couleur violette finit par disparaître.

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 $\text{MnO}_4^{-}_{(aq)}$.



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:

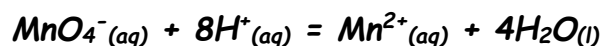
- On commence par écrire:



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



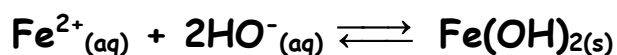
- Il faut ensuite équilibrer l'élément hydrogène introduit par l'eau, ce qui en milieu acide se fait en utilisant $\text{H}^{+}(\text{aq})$ (ou $\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq})$):



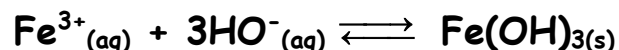
- Il ne reste plus qu'à équilibrer les charges électriques en utilisant les électrons:



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.

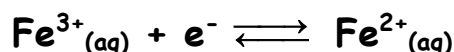
On dira alors qu'il s'agira d'une espèce amphotère.

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

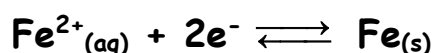
4.1- Cas de l'ion fer (II)

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 $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$:



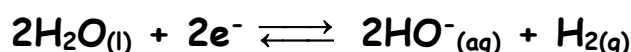
L'ion ferreux $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ est l'oxydant du couple oxydant/réducteur $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}$:



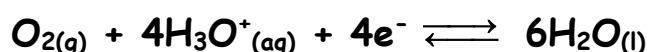
4.2- Cas de l'eau

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 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} / \text{H}_{2(\text{g})}$:



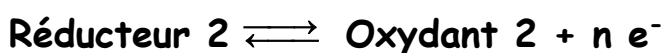
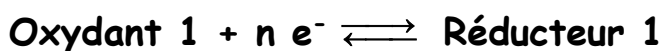
L'eau $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ est le réducteur du couple oxydant/réducteur $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$:



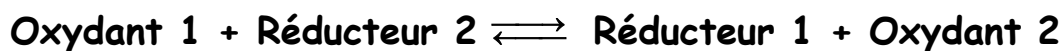
5- Conclusion sur les réactions d'oxydo-réduction

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**:



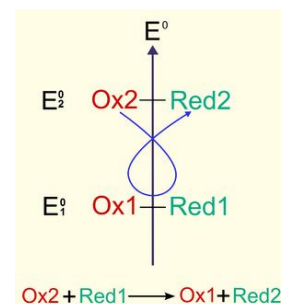
L'équation de toute réaction d'oxydoréduction s'écrit donc:



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_0 .

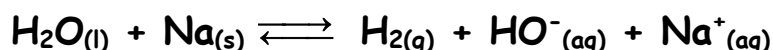
Pour savoir quelle réaction d'oxydoréduction aura lieu entre deux couples d'oxydant/réducteur, on utilise la règle du gamma direct.



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 $\text{H}_{2(g)}$ et $\text{Na}^+_{(aq)}$ (un gamma direct joint les réactifs et les produits). Par contre, $\text{H}_{2(g)}$ et $\text{Na}^+_{(aq)}$ 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.

Bons oxydants ↑		E_0 en Volts à 25 °C	
MnO_4^-	1,51		Mn^{++}
O_2	1,23		H_2O
Fe^{+++}	0,77		Fe^{++}
O_2	0,68		H_2O_2
I_2	0,62		I^-
$\text{S}_4\text{O}_6^{--}$	0,08		$\text{S}_2\text{O}_3^{--}$
H_2O	0		H_2
Na^+	-2,71		Na
↓ Bons réducteurs			