

CHAP 8 : LES RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

1. Généralités et définitions sur les réactions d'oxydoréduction

Expérimentalement, si on plonge une lame de zinc métallique dans une solution aqueuse bleue de sulfate de cuivre, on observe une décoloration de la solution et un dépôt de cuivre métallique sur la lame. Par un test caractéristique, on peut prouver la présence de l'ion Zn^{2+} en solution à l'état final.

Lister les espèces chimiques, présentes à l'état initial de cette transformation :

Quelles sont les espèces dont la présence est certaine à l'état final ?

En déduire l'équation chimique de la transformation :

Décrire microscopiquement ce qui s'est passé pour chaque réactif.

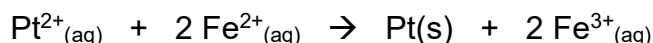
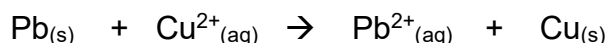
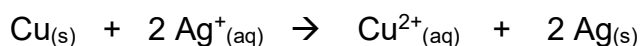
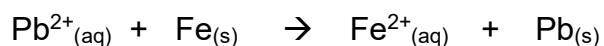
Au cours de certaines transformations chimiques, des électrons peuvent être transférés d'un réactif vers un autre. Il s'agit de réactions **d'oxydoréduction** **Un électron se note e^-** .

Au cours d'une transformation d'oxydoréduction, un réactif perd des électrons et un autre réactif les capte.

Définitions à connaître :

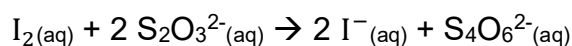
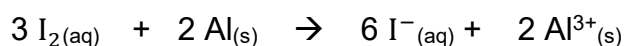
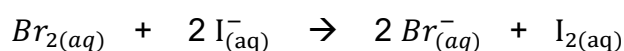
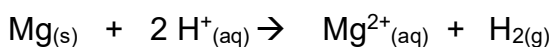
- **Un réducteur** est une espèce chimique qui peut perdre un ou des électrons(s)
- **Un oxydant** est une espèce chimique qui peut capter (**accepter**) un ou des électrons

Application : Dans les exemples ci-dessous, repérer l'oxydant et le réducteur.



Les réactions d'oxydoréduction constituent une grande famille de réactions chimiques et ne se limitent pas à l'action de cations métalliques et de métaux.

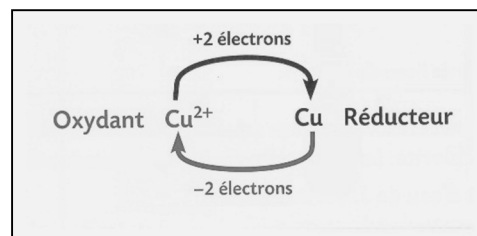
Application : Les réactions suivantes sont de l'oxydoréduction. Identifier dans chaque cas l'oxydant et le réducteur.



2. Les couples oxydant/réducteur

Lorsqu'un réducteur perd un ou plusieurs électrons, l'espèce chimique qui se forme est dite espèce conjuguée. Elle est capable, à son tour, de regagner un ou plusieurs électrons pour redevenir l'espèce de départ. L'espèce conjuguée d'un réducteur est un oxydant et vice-versa.

Dans les exemples précédents, on peut observer ça avec le cuivre métallique $\text{Cu}_{(s)}$ (réducteur) et l'ion cuivre (II) : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ (oxydant) ; ou avec le plomb Pb (réducteur) et l'ion plomb Pb^{2+} (oxydant) ; ou le diiode I_2 (oxydant) et l'ion iodure I^- (réducteur)



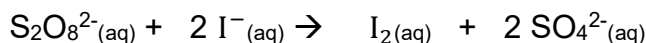
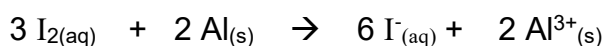
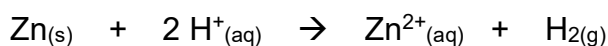
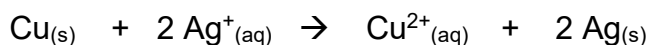
On appelle **couple oxydant/réducteur**, deux entités conjuguées qui se transforment l'une en l'autre par gain ou perte d'électrons.

Conventions d'écriture d'un couple oxydant/réducteur : on note la formule chimique de chaque entité, sans coefficient, en plaçant toujours l'oxydant en premier puis le réducteur en second, séparés par /.

Ainsi, le couple du cuivre se note Cu^{2+}/Cu

Une réaction d'oxydoréduction est l'action de l'oxydant d'un couple sur le réducteur d'un autre.

Application : Identifier les couples mis en jeu dans les réactions suivantes :



Un point de vocabulaire :

Pour la transformation chimique suivante : $\text{Cu}_{(s)} + 2 \text{Ag}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Ag}_{(s)}$

Selon le point de vue plusieurs descriptions sont possibles :

- Dans cette transformation, Cu est et Ag^+ est
- Au cours de la transformation Cu devient Cu^{2+} , il y a de Cu
Et Ag^+ devient Ag, il y a de Ag^+
- Au cours de la transformation Cu devient Cu^{2+} , on dit que Cu est par Ag^+
Et Ag^+ devient Ag, on dit que Ag^+ est par Cu

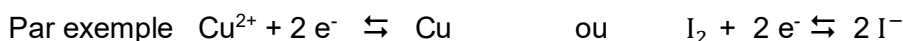
3. Demi-équation électronique et équation chimique d'oxydoréduction

A chaque couple oxydant/réducteur on associe l'écriture **d'une demi-équation électronique** qui représente le passage d'une espèce conjuguée à l'autre. L'électron s'y note e^- .

Elle doit être ajustée et respecter les conservations des éléments chimiques et des charges électriques.

Symboliquement on l'écrit : $\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$ (avec n entier non nul). Les électrons sont toujours du côté de l'oxydant puisqu'il les capte.

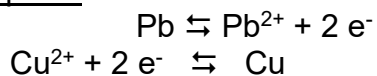
Le signe \rightleftharpoons (ou parfois =) signifie que cette transformation peut se faire, selon le cas, dans un sens ou dans l'autre. Ce sont les observations expérimentales qui informeront sur le sens réellement observé.



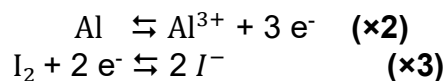
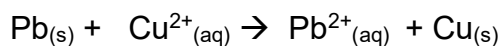
La demi-équation électronique n'a pas de réalité chimique c'est une écriture sur le papier. Dans la réalité une espèce chimique ne perd un électron que si une autre espèce est prête à le capter.

Ainsi une réaction d'oxydoréduction peut se voir comme deux demi-réactions simultanées, l'une dans le sens de la libération d'électrons, l'autre dans le sens de la consommation d'électrons. Elles **se combinent de façon à ce qu'il ne reste pas d'électrons libres dans le milieu.**

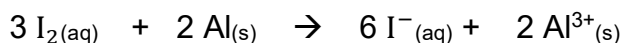
Exemples :



Il y a 2 électrons libérés par le réducteur et 2 électrons captés par l'oxydant, on peut additionner les demi-équations.



Il y a 3 électrons libérés par le réducteur et 2 électrons captés par l'oxydant. Il faut combiner les demi-équations de façon à transférer 6 électrons avant de les additionner.



Applications :

① Écrire les demi-équations des couples Fe^{2+}/Fe et Ag^+/Ag

Sachant que les ions argent réagissent en présence de fer métallique, écrire l'équation chimique de la transformation en vous aidant des demi-équation électroniques.

② Écrire les demi-équations des couples Al^{3+}/Al et H^+/H_2

Sachant que l'aluminium métallique est oxydé par des ions H^+ , écrire l'équation chimique de la transformation en vous aidant des demi-équations électroniques.

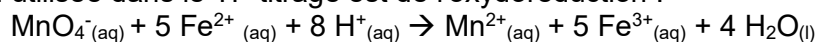
③ Écrire les demi-équations des couples Au^{3+}/Au et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Sachant qu'au cours de la transformation il y a réduction des ions Au^{3+} , écrire l'équation chimique ajustée en vous en vous aidant des demi-équations électroniques.

4. Cas particulier des composés oxygénés

Certaines réactions d'oxydoréduction sont complexes et mettent en jeu des ions polyatomiques ou des molécules relativement compliquées, contenant souvent des atomes d'oxygène.

Par exemple la réaction utilisée dans le TP titrage est de l'oxydoréduction :



En examinant l'équation de réaction pourquoi envisage-t-on de l'oxydoréduction ?

Quels sont les deux couples mis en jeu ?

Les composés oxygénés, dont le dioxygène $\text{O}_{2(\text{g})}$, ont un pouvoir oxydant important. Ils sont souvent l'oxydant d'un couple. Par exemple l'ion permanganate MnO_4^- ou l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sont des oxydants puissants couramment utilisés en chimie. (Le terme "oxydation" vient au départ de l'"oxygène" de l'air qui est un oxydant dans le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$).

Mais l'écriture des demi-équation est assez complexes pour ces couples.

Quand l'écriture d'une demi-équation n'est pas évidente, on applique la méthode ci-dessous :

Méthode pour écrire la demi-équation électronique d'un couple en milieu aqueux acide (contient $\text{H}^+ (\text{aq})$)

1. Ajuster les nombres stœchiométriques des éléments autres que l'oxygène O et l'hydrogène H.
2. Assurer la conservation de l'élément oxygène O en ajoutant le nombre de molécules d'eau H_2O nécessaires. L'eau est toujours présente en solution aqueuse.
3. Assurer la conservation de l'élément hydrogène H en ajoutant le nombre d'ions hydrogène H^+ nécessaires. Les ions $\text{H}^+ (\text{aq})$ sont toujours présents en milieux acide.
4. Assurer la conservation de la charge en ajoutant le nombre d'électrons nécessaires (toujours du côté de l'oxydant).

Application 1 : Écrire la demi-équation ajustée du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

Application 2 : Écrire la demi-équation ajustée du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

Pour trouver l'équation globale, on procède ensuite comme pour les autres couples (voir 3.) en combinant les demi-équation électroniques

Application 3 : Retrouver l'équation du TP entre $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$ et $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$ (couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)

Application 4 : Lors de l'ajout d'acide nitrique ($\text{H}^+ (\text{aq}) + \text{NO}_3^- (\text{aq})$) sur un morceau de cuivre métallique, on observe la formation d'un gaz irritant : le dioxyde d'azote $\text{NO}_{2(\text{g})}$ et d'ions cuivre $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$ en solution.

Identifier les couples mis en jeu lors de cette transformation et écrire leur demi-équation électronique.

Puis en déduire l'équation chimique de la transformation, correctement ajustée.