

# **Chapitre C5**

## *Les réactions d'oxydoréduction*

### **I) Qu'est-ce qu'une réaction d'oxydoréduction ?**

*Voir TP Chimie 8 : les réactions d'oxydoréduction. + corrigé*

Nous avons étudié en travaux pratiques des réactions au cours desquelles il y avait un transfert d'électrons entre deux espèces. (ex : réaction entre le fer métallique et l'ion cuivre II)

Toute réaction chimique qui met en jeu un **transfert d'électrons** est appelée **réaction d'oxydoréduction** (ou réaction rédox en notation abrégée).

Les exemples de réactions d'oxydoréduction dans la vie courante sont très nombreux. Les réactions de corrosion des métaux sont des réactions d'oxydoréduction entre le métal et le dioxygène de l'air. Les réactions chimiques au sein des piles, des accumulateurs, des batteries sont aussi des réactions d'oxydoréduction, ainsi que toutes les réactions de combustion. L'industrie a également souvent recours aux réactions d'oxydoréduction, notamment dans la métallurgie, l'électrochimie, pour les dosages ... De plus les réactions rédox ont un rôle biologique essentiel, et notamment pour la transformation du dioxygène au sein des corps vivants.

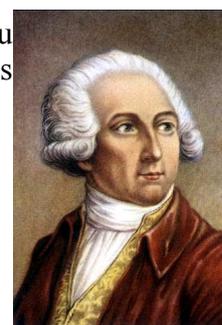
### **II) Comment définir un oxydant ou un réducteur ?**

#### **2-1) Historiquement :**

C'est Lavoisier qui en 1772 suite à des expériences avec le mercure (ou il démontra au passage la composition de l'air) met en évidence le rôle du dioxygène dans certaines réactions d'oxydoréduction.

Il pose ainsi les premières définitions :

- L'oxydation signifie combinaison avec l'oxygène. Soit par exemple :  
 $2 \text{Hg} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Hg}_2\text{O}_2$
- La réduction est l'extraction du métal de son oxyde. Par exemple :  
 $\text{SO}_2 \longrightarrow \text{S} + \text{O}_2$



Lavoisier

Ce n'est qu'au 20<sup>e</sup> siècle, après la découverte de l'électron par J.J Thompson (1887) et l'introduction du modèle atomique de Bohr que les réactions d'oxydoréduction seront redéfinies à partir de ces nouveaux modèles.

#### **2-2) Définition actuelle :**

Reprenons la réaction entre le fer métallique et l'ion cuivre II réalisée lors du TP8 de chimie.

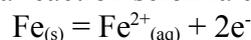
Nous avons montré au cours de ce TP, que lorsque l'on introduit de la poudre de fer dans une solution de sulfate de cuivre initialement de couleur bleue, on assiste au changement de couleur de la solution qui passe du bleu au verdâtre. L'ajout de soude, confirme la formation de  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  par l'observation d'un précipité vert d'hydroxyde de fer (II). Le solide contenu au fond du tube en fin d'expérience semble être du cuivre.

Si nous faisons le bilan de la transformation nous obtenons :



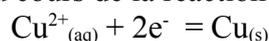
Nous constatons qu'il y a eu un **échange d'électrons** entre les deux espèces. Il s'agit donc bien d'une **réaction d'oxydoréduction**.

Le fer a perdu deux électrons au cours de la réaction selon la demi-équation redox :



On dit que c'est un **réducteur**.

L'ion cuivre (II) a capté deux électrons au cours de la réaction selon la demi-équation rédox :



On dit que le cuivre est un **oxydant**.

### A retenir :

- Une **réaction d'oxydoréduction** est une réaction qui met en jeu un **transfert d'électrons** entre ses réactifs.
- Un **oxydant** est une espèce chimique susceptible de **capturer** au moins un électron.
- Un **réducteur** est une espèce chimique susceptible de **céder** au moins un électron.

### III) Qu'est-ce qu'un couple oxydant/réducteur ?

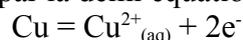
#### 3-1) Etude du système $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ :

Nous avons vu que les ions  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  pouvaient capturer deux électrons pour donner des atomes de cuivre. La transformation inverse est-elle possible ?

Nous avons vu au cours du TP8, qu'un système constitué d'une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ )<sub>(aq)</sub> et de cuivre métallique est le siège d'une réaction chimique d'équation :



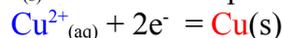
On constate donc qu'au cours de cette réaction, les atomes de cuivre ont perdu deux électrons pour former des ions  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ , ce qui peut se représenter par la demi équation rédox :



#### Conclusion :

Selon les conditions expérimentales, on peut donc passer de l'oxydant  $\text{Cu}^{2+}$  au réducteur  $\text{Cu}$ , ou réaliser la transformation inverse.

Les deux espèces  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{Cu}_{(\text{s})}$  sont dites conjuguées. Elles forment un couple oxydant/réducteur (appelé couramment couple rédox), noté  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$  et caractérisé par la demi-équation rédox suivante :



**Remarque :** Comme les électrons n'existent pas en solution aqueuse, cette écriture est formelle et ne constitue qu'une schématisation permettant de comprendre les réactions d'oxydoréduction.

#### 3-2) Généralisation :

##### A retenir :

Deux espèces chimiques sont dites **conjuguées** et forment le **couple oxydant/réducteur** noté **Ox/Red** si elles peuvent être reliées par la demi-équation d'oxydoréduction :



Le passage de l'oxydant à son réducteur conjugué est appelé une **réduction** et correspond à un **gain d'électrons**.

Le passage du réducteur à son oxydant conjugué est appelé une **oxydation** et correspond à une **perte d'électrons**.

#### 3-3) Les couples oxydant/réducteur à connaître :

Oxydant	Réducteur	Couple Ox/red	Demi-équation d'oxydoréduction
Cation métallique $\text{M}^{n+}_{(\text{aq})}$	Métal $\text{M}_{(\text{s})}$	$\text{M}^{n+}_{(\text{aq})}/\text{M}_{(\text{s})}$	$\text{M}^{n+}_{(\text{aq})} + n\text{e}^- = \text{M}_{(\text{s})}$
Ion hydrogène hydraté $\text{H}^+_{(\text{aq})}$	Dihydrogène $\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$
Diiodure $\text{I}_{2(\text{aq})}$	Ion iodure $\text{I}^-_{(\text{aq})}$	$\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$	$\text{I}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^- = \text{I}^-_{(\text{aq})}$
Ion fer(III) $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$	Ion fer(II) $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$
Ion tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}$	Ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$
Ion permanganate $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$	Ion manganèse $\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$	Voir paragraphe suivant

#### Exercices d'application :

exercices 12 et 14 p 128

exercice 18 et 19 p 129

### 3-4) Oxydants et réducteurs dans la classification périodique :

De nombreux réducteurs sont des métaux : fer, zinc, magnésium... Les éléments métalliques se situent dans la partie gauche ou centrale du tableau périodique. Leurs atomes ont, comme cela a été vu en classe de Seconde, tendance à céder des électrons.

Les oxydants sont plutôt placés dans la partie du droite du tableau périodique car nous avons vu en classe de Seconde que ces éléments avaient tendance à gagner des électrons pour acquérir une configuration électronique stable.

## IV) Comment établir l'équation d'une réaction d'oxydoréduction ?

Voir TP8 de chimie : Mise en évidence des réactions d'oxydoréduction.

### 4-1) Dans quelle condition a-t-on une réaction d'oxydoréduction ?

Une réaction d'oxydoréduction fait intervenir deux couples oxydant/réducteur. En effet il ne peut y avoir une réaction d'oxydoréduction que si l'on met en contact l'oxydant d'un couple avec le réducteur d'un autre couple ou inversement. Dans ce cas le réducteur d'un couple peut céder ses électrons à l'oxydant de l'autre couple.

Un électron n'existant pas en solution aqueuse, tous les électrons cédés par le réducteur doivent être captés par l'oxydant. On obtient alors une équation bilan dans laquelle ne doit pas figurer d'électrons, du type :



La difficulté étant de parvenir à équilibrer ces équations bilans. Cela requiert une méthode bien particulière que nous allons étudier.

On se propose pour cela d'écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  du couple  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ , et l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  du couple  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ .

### 4-2) Écrire les demi-équations rédox des couples :

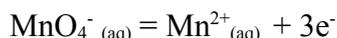
Avant de vouloir écrire l'équation bilan de la réaction, il faut commencer par écrire les deux demi-équations rédox des couples mis en jeu. Celles-ci doivent être équilibrées et respecter les lois de conservation des éléments et l'électroneutralité.

→ Couple  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  :



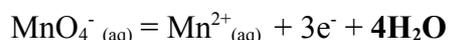
Cette demi équation respecte la conservation des éléments et l'électroneutralité.

→ Couple  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  :

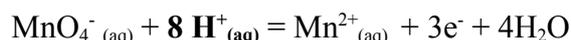


Cette demi-équation ne respecte pas la conservation des éléments. Il faut donc l'équilibrer.

On commence par ajouter des molécules d'eau pour équilibrer les atomes d'oxygène :



Puis on ajoute des ions hydrogène pour équilibrer les atomes d'hydrogènes :



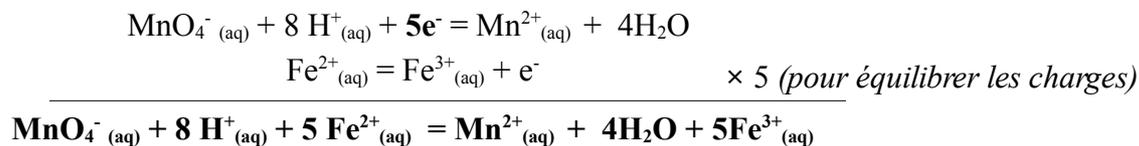
Et enfin on équilibre les charges pour que l'électroneutralité de l'équation soit respectée :



Une fois les deux demi-équations écrites et parfaitement équilibrées, on entoure les espèces mises en présence d'après les conditions initiales de l'expérience afin d'identifier les réactifs de la réaction.

### 4-3) Écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction :

Pour écrire l'équation bilan de la réaction il suffit de combiner les demi-équations en tenant des réactifs de façon à ce que les électrons n'apparaissent pas dans l'équation chimique de la réaction.



**Exercices d'applications :**

Exercices 23, 25

Exercice 29 et 30 p 131

**V) Dosage rédox :**

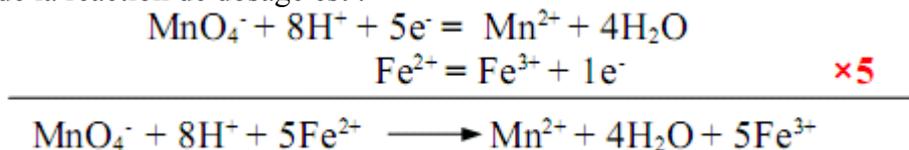
Voir TP de chimie n°9 et 10.

Certaines réactions d'oxydoréduction peuvent-être mises à profit pour réaliser des dosages chimiques.

**Exemples :**

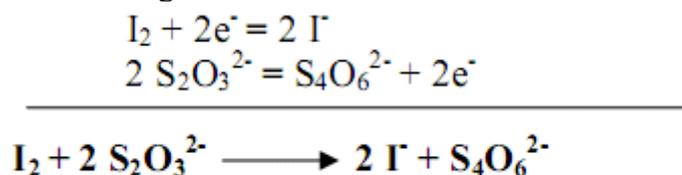
- dosage des ions fer(II) par les ions permanganate. (Voir [TP n°9](#) + [compte rendu](#))

L'équation bilan de la réaction de dosage est :



- dosage de diiode par les ions thiosulfate ([voir TP n°10](#) + [le corrigé](#))

L'équation bilan de la réaction de dosage est :



**Exercices d'application :**

12 p153

19 p 155