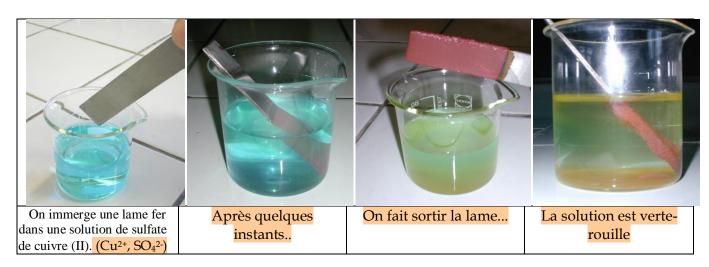
### Réactions d'oxydo-réduction

### Objectifs:

- ❖ Montrer expérimentalement le caractère oxydant d'un antiseptique
- Savoir définir les termes suivant : oxydant, réducteur, oxydation, réduction, couple oxydant/réducteur
- Savoir en déduire les couples ox/red misent en évidence lors d'une réaction chimique d'oxydo-réduction.
- ❖ Etablir et équilibrer l'équation d'une réaction d'oxydoréduction
- ❖ Décrire un système chimique (par sa composition qualitative et quantitative).
- **Ecrire** l'équation chimique d'une réaction avec les nombres stæchiométriques corrects.
- ❖ Analyser des résultats expérimentaux.

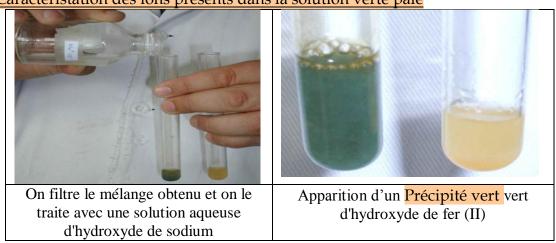
### I. Exemple de réaction d'oxydo-réduction (ou réaction rédox).

#### 1. experience:



- Au bout de quelques secondes on observe alors sur la lame de fer un dépôt brun rouge.
- Au bout d'une durée suffisamment longue on observe la décoloration de la solution de sulfate de cuivre (II).

### Caractéristation des ions présents dans la solution verte pâle



### 2. Observations:

- La couleur de la solution est passée du bleu au vert rouille.
- Le dépôt métallique rouge-brun sur la lame de fer est identifié comme étant un dépôt de cuivre métallique.

#### 2

## Réactions d'oxydo-réduction

• La solution obtenue est filtrée puis traitée avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Il apparaît un précipité vert d'hydroxyde de fer (II) (voir photographie).

L'équation de la réaction peut alors s'écrire:

$$Fe_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

### 3. Interprétation :

Au cours de cette transformation

• Le dépôt rouge est du cuivre métallique constitué d'atomes de cuivre de formule Cu. Les ions Cu²+ ont gagné deux

électrons pour devenir des atomes de cuivre selon la demi-équation :

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

- → On dit que l'ion cuivrique Cu²+ est un oxydant ; l'ion cuivrique Cu²+ est réduit en atome de cuivre Cu.
- Le précipité vert indique la présence d'ions ferreux Fe<sup>2+</sup> dans la solution verte rouille. Les atomes de la lame de fer Fe

ont perdu deux électrons pour devenir des ions ferreux Fe<sup>2+</sup> selon la demi-équation :

Fe 
$$\rightarrow$$
 Fe<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>

- → On dit que l'atome de fer Fe est un réducteur ; l'atome de fer Fe est oxydé en ion ferreux Fe<sup>2+</sup>.
- la réaction chimique appelée réaction d'oxydoréduction est modélisée par

L' équation-bilan suivante :  $Cu^{2+}$  + Fe  $\rightarrow$  Fe<sup>2+</sup> + Cu

II. Généralisation: théorie des oxydants et des réducteurs.

### 1. Définitions et exemples.

**Les réducteurs.** 

Un réducteur **Red** est une espèce chimique qui peut céder (donner) un ou plusieurs électrons.

**Les oxydants.** 

Un oxydant **Ox** est une espèce chimique qui peut accepter (capter) un ou plusieurs électrons.

♣ Réaction d'oxydo-réduction :

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction chimique durant laquelle se produit un transfert d'électrons. L'espèce chimique qui capte les électrons est nommé «oxydant» ; celle qui les cède, «réducteur»

2. Couple oxydant / réducteur ou couple rédox.

2.1) Expérience : Action des ions argent (Ag+) sur une lame de cuivre (Cu) :



On met la lame de cuivre dans une solution de nitrate d'argent (Ag+, NO<sub>3</sub>-)



La solution est bleue.....et un dépôt brillant est sur la lame



On filtre le mélange obtenu et on le traite avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium



Apparition d'un

Précipité bleu
d'hydroxyde de cuivre(II)

réduction

#### 3

## Réactions d'oxydo-réduction

### 2.2) Interprétations :

Le dépôt brillant sur la lame de cuivre est de l'argent métallique constitué d'atomes d'argent Ag.

Les ions argent Ag+ ont gagné un électron pour devenir des atomes d'argent Ag selon la demi-équation :

$$Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag$$

On dit que l'ion argent Ag<sup>+</sup> est un oxydant ;

l'ion argent Ag+ est réduit en atome d'argent Ag.

- Le précipité vert indique la présence d'ions cuivriques Cu<sup>2+</sup> dans la solution bleue.

Les atomes de la lame de cuivre ont perdu deux électrons pour devenir des ions cuivriques  $Cu^{2+}$  selon la demi-équation :

Cu 
$$\longrightarrow$$
 Cu<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>

• On dit que l'atome de cuivre Cu est un réducteur ; l'atome de cuivre Cu est oxydé en ion cuivrique Cu<sup>2+</sup>.

Bilan de la réaction d'oxydoréduction :

$$Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag$$
 (x2) on multiplie par 2 pour que le nombre d'électrons échangés

Cu 
$$\rightarrow$$
 Cu<sup>2+</sup> + 2e soit le même entre les réactifs.

$$2Ag^+ + Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag$$

**2.4)** Conclusion: le couple Ox/Red et la demi-équation électronique :

 Lors de la réaction entre la lame de fer et la solution de sulfate de cuivre (Cu<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), l'ion cuivrique Cu<sup>2+</sup>

est réduit en atome de cuivre Cu selon :  $Cu^{2+}$  +  $2e^{-}$   $\rightarrow$  Cu.

Lors de la réaction entre la lame de cuivre Cu avec la solution de nitrate d'argent  $(Ag^+, NO_{3^-})$ , l'atome de cuivre Cu

est oxydé en ion cuivreux  $Cu^{2+}$  selon :  $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$ 

 Ainsi l'atome de cuivre Cu passe sous la forme d'ion cuivre Cu<sup>2+</sup> et inversement : on dit que l'ion cuivrique Cu<sup>2+</sup>

et l'atome de cuivre Cu forme un couple oxydant/réducteur et ce couple s'écrit : ox/

Pour formaliser le passage de l'état oxydé à l'état réduit et inversement, on écrit la demiéquation électronique

du couple 
$$Cu^{2+}/Cu$$
:  $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu$ .

**2.5) Généralités** : le couple Ox/Red et la demi-équation électronique :

Ox et Red sont des espèces conjuguées. Ox et Red constituent un couple d'oxydo-réduction symbolisé par : oxydant / réducteur ( $^{ox}/_{red}$ )



La demi-équation électronique du couple  $\frac{ox}{red}$ : oxydant +  $ne^- \rightleftharpoons r$ éducteur

**Remarque**: Le réducteur s'oxyde (réaction d'oxydation), l'oxydant se réduit (réaction de réduction). L'oxydoréduction se compose par conséquent de deux demi-réactions : une oxydation et une réduction.

### 2.4) Exemples de quelques couples ox/red :

## Réactions d'oxydo-réduction

<b>Couple</b>	<b>Oxydant</b>	<b>Réducteur</b>	Demi-équation rédox
$H^{^{+}}\!_{(aq)}/H_{2(g)}$	ion hydrogène (aq)	dihydrogène	$2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)}$
${ m M}^{ m n+}_{(aq)}  /  { m M}_{(s)} \ { m Fe}^{3+}_{(aq)}  /  { m Fe}^{2+}_{(aq)}$	cation métallique	métal	$\mathbf{M}^{\mathrm{n}^{+}}_{(\mathrm{aq})} + \mathrm{ne}^{-} \rightleftharpoons \mathbf{M}_{(\mathrm{s})}$ $\mathrm{Fe}^{\mathrm{3}^{+}}_{(\mathrm{aq})} + \mathrm{e}^{-} \rightleftharpoons \mathrm{Fe}^{\mathrm{2}^{+}}_{(\mathrm{aq})}$
$Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$	ion fer (III)	ion fer (II)	$Fe^{3+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)}$
$MnO_4^{(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}$	ion permanganate	ion manganèse (II)	$MnO_{4(aq)} + 5e^{-} + 8H^{+}(aq) \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_{2}O$
$I_{2(aq)} / I_{(aq)}$	diiode (aq)	ion iodure	$I_{2(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2I_{(aq)}$
$S_4 O_6^{\ 2\text{-}}{}_{(aq)}/\ S_2 O_3^{\ 2\text{-}}{}_{(aq)}$	ion tétrathionate	ion thiosulfate	$S_4O_6^{2-}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}_{(aq)}$

#### 2.4) Situation des oxydants et des réducteurs dans le tableau périodique des éléments.

- Les principaux oxydants sont les corps simples correspondant aux éléments situés à droite du tableau périodique des éléments (O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> etc...).
- Les principaux réducteurs sont les métaux, en particulier ceux de la colonne I (métaux alcalins) et de la colonne II (métaux alcalino-terreux).

### III. Réaction d'oxydoréduction (ou réaction rédox).

### 1. Demi-équations d'oxydoréduction.

L'écriture des demi-équations rédox est fondée sur les lois de conservation des éléments et des charges électriques.

- La conservation de la charge électrique est assurée par les électrons.
- La conservation des éléments nécessite, le cas échéant, l'intervention de l'oxygène (on le trouve dans l'eau pour les solutions aqueuses) et/ou des ions H<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> ou H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(pour certaines réactions qui ont lieu en milieu acide).

#### 1.1 Premier exemple.

On considère le couple Fe<sup>3+</sup><sub>(aq)</sub> / Fe<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> et l'on veut écrire la demi-équation rédox correspondante.

On écrit:

écrit :  $Fe^{3+}_{(aq)} + ne^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)}$ IL faut équilibrer les charges électriques en cherchant la valeur du coefficient n tel que :

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 1 e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)}$$

#### 1.2 Deuxième exemple.

On considère le couple MnO<sub>4 (aq)</sub> / Mn<sup>2+</sup> (aq) et l'on veut écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.

 $MnO_{4~(aq)} \ + \ \dots \dots + ne^{-} \qquad \qquad \rightleftarrows Mn^{2+}{}_{(aq)}$ On écrit:

L'élément manganèse est équilibré.

 $MnO_{4(aq)} + \dots + ne^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O$ IL faut équilibrer l'élément oxygène.

En milieu aqueux cela se fait avec l'eau.

Il faut équilibrer l'élément hydrogène

 $MnO_{4(aq)} + 8H^{+}_{(aq)} + ... + ne^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_{2}O$ introduit par l'eau.

En milieu acide on utilise  $H^+(aq)$  (ou  $H_3O^+$ )



Il reste à équilibrer les charges électriques. On utilise pour cela les électrons.

$$MnO_{4(aq)} + 8H^{+}(aq) + 5e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_{2}O$$

### 2.Les réactions d'oxydo-réduction.

Une réaction d'oxydoréduction met en jeu deux couple rédox. Elle consiste en un transfère d'un ou plusieurs électron(s) du réducteur de l'un des couples à l'oxydant de l'autre couple.

Une réaction d'oxydoréduction ou rédox correspond à un échange d'électrons entre deux couples :

Considérons les 2 couples Ox<sub>1</sub>/Red<sub>1</sub> et Ox<sub>2</sub>/Red<sub>2</sub>.

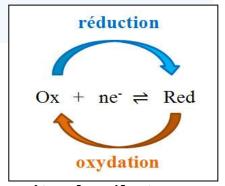
### Écriture d'une réaction redox entre Ox<sub>1</sub> et Red<sub>2</sub>

- Écrire la demi-équation du couple redox 1 dans le sens :  $Ox_1 \rightleftharpoons Red_1$
- Écrire la demi-équation du couple redox 2 dans le sens :  $Red_2 \rightleftharpoons Ox_2$
- Trouver le nombre commun d'électrons échangés
- Appliquer le facteur multiplicatif adéquat à chaque demi-équation
- Effectuer la somme terme à terme
- Vérifier que l'équation bilan est bien équilibrée

Lors d'une réaction d'oxydoréduction, il y aura simultanément :

- oxydation du réducteur 2
- réduction de l'oxydant 1

$$\alpha_1 Ox_1 + n_1 e^- \rightleftharpoons \beta_1 Red_1$$
 $\alpha_2 Ox_2 + n_2 e^- \rightleftharpoons \beta_2 Red_2$ 
a pour équation bilan :
 $n_2 \alpha_1 Ox_1 + n_1 \beta_2 Red_2 \longrightarrow n_1 \alpha_2 Ox_2 + n_2 \beta_1 Red_1$ 



Une équation d'une réaction rédox ne fait pas apparaître les électrons transférés dans l'équation.

### Quelques couples Oxydant /Réducteur courants :

Oxydant				Réducteur
Ion permanganate	$MnO_4^-$ (aq)	/	Mn <sup>2+</sup> (aq)	Ion manganeux
Diiode	I <sub>2</sub> (aq)	/	I- (aq)	Ion iodure
Ion fer (III)	Fe <sup>3+</sup> (aq)	/	Fe <sup>2+</sup> (aq)	Ion fer (II)

# Réactions d'oxydo-réduction



Ion fer (II)	Fe <sup>2+</sup> (aq)	/	Fe(s)	Métal fer
Ion zinc	Zn <sup>2+</sup> (aq)	/	Zn (s)	Métal zinc
Ion oxonium	H <sub>3</sub> O+ (aq)	/	$H_2(g)$	dihydrogène
Peroxyde d'hydrogène(eau oxygénée)	$H_2O_2$ (aq)	/	$H_2O(l)$	eau
dioxygène	O <sub>2</sub> (g)	/	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq)	Péroxyde d'hydrogène (eau oxygénée)
Ion thiosulfate	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq)	/	S (s)	Soufre
Dioxyde de soufre	SO <sub>2</sub> (aq)	/	$S_2O_3^{2-}$ (aq)	Ion thiosulfate
Ion tétrathionate	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (aq)	/	$S_2O_3^{2-}$ (aq)	Ion thiosulfate
Ion peroxodisulfate	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (aq)	/	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	Ion sulfate
Ion dichromate	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (aq)	/	Cr <sup>3+</sup> (aq)	Ion chrome (III)

### **Exercices d'applications:**

A. Ecrire les demi-équations pour les couples suivants :

a) Exemples de couples cation métallique / métal

$Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}$ :	$Pb^{2+}_{(aq)}/Pb_{(s)}$ :
$Zn^{2+}_{(30)}/Zn_{(3)}$ :	$Al^{3+}_{(30)}/Al_{(8)}$ :

b) Exemple de couple cation métallique / cation métallique

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

c) Exemples de couples ion métallique / molécule

$\mathbf{L}^{+}$ . $\mathbf{L}^{-}$	I /I <sup>-</sup> •
11 (aq)/112(g)	12(aq)/1 (aq) · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

d) Exemples de couples dans lequel un élément commun s'associe à l'oxygène

$$S_2O_8^{2-}$$
(aq)/ $SO_4^{2-}$ (aq):.....

$$S_4O_6^{2-}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}_{(aq)}$$
: .....

Equilibre en milieu acide :

$$\begin{array}{l} \text{MnO}_{4\ (aq)}/\text{Mn}^{2+}{}_{(aq)}: \\ \text{O}_{2}/\text{H}_{2}\text{O}_{(l)}: \\ \text{HClO}_{(aq)}/\text{Cl}_{2}: \\ \text{Cr}_{2}\text{O}_{7}^{2^{-}{}_{(aq)}}/\text{Cr}^{3+}{}_{(aq)}: \end{array}$$

Equilibre en milieu basique :

7

## Première S

## Réactions d'oxydo-réduction

$IO_{3(aq)}/I_{(aq)}$ :	
MnO <sub>4 (aq)</sub> /MnO	$O_{2(s)}$ :
	·) :

B.

1) Les réactions dont les équations sont données ci-dessous sont-elles des réactions d'oxydoréduction ? Pourquoi ?

$$\begin{array}{l} 2 \hspace{0.1cm} Ag^{^{+}}{}_{(aq)} + Zn \hspace{0.1cm} _{(s)} \longrightarrow 2 \hspace{0.1cm} Ag \hspace{0.1cm} _{(s)} + Zn^{2+}{}_{(aq)} \\ C\mathit{lO}^{^{-}} + H^{^{+}} \hspace{0.1cm} _{(aq)} \longrightarrow HClO \hspace{0.1cm} _{(aq)} \end{array}$$

Soit les couples 
$$I_{2~(aq)}$$
 /  $I_{(aq)}$  et  $S_4O_6^{2^-}$  (aq) /  $S_2O_3^{2^-}$  (aq) de demi-équations d'oxydoréduction :  $I_{2~(aq)} + 2~e^- \rightleftharpoons 2~I_{(aq)}^-$ ;  $S_4O_6^{2^-}$  (aq)  $+ 2~e^- \rightleftharpoons 2~S_2O_3^{2^-}$  (aq)

Ecrire l'équation de la réaction entre les ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  (aq) et le  $I_2$  (aq):

- 3) Etablir la demi-équation d'oxydoréduction du couple  $Fe^{3+}_{(aq)}$  /  $Fe^{2+}_{(aq)}$  et celle du couple  $Sn^{4+}_{(aq)}$ / $Sn^{2+}_{(aq)}$  puis l'équation-bilan de la réaction entre les ions  $Fe^{3+}_{(aq)}$  et  $Sn^{2+}_{(aq)}$
- 4) Etablir la demi-équation d'oxydoréduction du couple  $MnO_{2(s)}$  /  $Mn^{2+}_{(aq)}$  En déduire l'équation de la réaction entre les ions fer(II)  $Fe^{2+}_{(aq)}$  et le dioxyde de manganèse  $MnO_{2(s)}$





