Solutions aqueuses: CHAPITRE I: Les réactions d'oxydo-réduction

1 Généralités sur les réactions d'oxydo-réduction :

1-1-Couple redox (révisions)

Un réducteur est une entité ionique ou moléculaire susceptible de libérer un ou plusieurs électrons.

Red
$$\stackrel{\rightarrow}{\leftarrow}$$
 Ox + n e⁻

Un oxydant est une entité ionique ou moléculaire susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

$$Ox + n e^{-} \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} Red$$

D'une manière générale à tout réducteur est associé un oxydant, ce qui définit un couple redox.

L'équation qui symbolise l'échange d'électron entre les deux espèces d'un couple redox s'appelle une demiéquation électronique. De manière générale, le gain d'électron par un oxydant s'appelle une réduction et la perte d'électron par un réducteur s'appelle une oxydation.

$$Ox + ne^{-} \xleftarrow{Oxydation} Red$$

Exemple: le couple ion argent/argent:
$$[Ag^+/Ag_s]$$
 $Ag^+ + e^- \xleftarrow{\text{Oxydation}} Ag_s$

L'ion argent Ag⁺ a perdu un e- par rapport à l'atome d'Ag : celui-ci a été oxydé ; il apparaît comme un accepteur d'électron, donc un oxydant.

L'argent apparaît comme un donneur d'électron, donc un réducteur.

Dans ces deux espèces, l'argent n'est pas dans le même état d'oxydation.

1-2- Réactions redox (révisions)

Définition : une réaction redox en solution aqueuse résulte de l'échange d'un e⁻ entre deux couples redox. En effet, l'électron e n'existant pas en solution aqueuse, la présence de deux couples redox est nécessaire pour permettre l'échange d'électrons.

Exemples: voir fichier sur le site « powerpoint sur les arbres »

Arbre de Saturne : réduction des ions Pb^{2+} par le zinc : $Pb^{2+} + Zn_s \rightarrow Zn^{2+} + Pb_s$

 $\underline{R\acute{e}duction\ des\ ions\ Ag^{+}\ par\ le\ cuivre:} 2Ag^{+} + Cu_{s} \xleftarrow{\rightarrow} Cu^{2+} + 2Ag_{s}$

Généralisation: Considérons deux couples redox (Ox1/Red1) et (Ox2/Red2).

L'expérience nous indique par exemple que Ox2 réagit sur Red1. Comment écrire cette réaction?

On écrit les demi-équations redox dans le sens où elles se produisent et on les combine linéairement pour éliminer les électrons qui n'existent pas en solution aqueuse.

$$Red1 \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} Ox1 + n1e^{-} \qquad \times n2$$

$$Ox2 + n2e^{-} \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} Red2 \qquad \times n1$$

$$n2 Red1 + n1 Ox2 \rightarrow n1 Red2 + n2 Ox1$$

On dira que Red1 est oxydé par Ox2 ou Ox2 est réduit par Red1.

La quantité d'e- échangée par la réaction redox est n1n2, plus exactement le plus petit commun multiple entre n1 et n2 [ppcm(n1,n2)]

1-3- Equilibrer les demi-équations redox (révisions)

ex : MnO₄ (ion permanganate) /Mn²⁺ (ion manganèse (II) ou encore ion manganeux)

* Equilibrer les atomes en utilisant les espèces du solvant : d'abord H₂O puis H⁺ : étape 1

"
$$8 \text{ H}^{+}_{(aq)} + \text{MnO}_{4(aq)} \stackrel{\leftarrow}{\hookrightarrow} \text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 4 \text{ H}_{2}\text{O}_{(\ell)}$$
" équation provisoire

 H^+ n'existant pas dans l'eau, on l'écrit soit : $H^+_{(aq)}$ soit $H_3O^+_{(aq)}$; dans ce dernier cas on aura donc écrit :

"
$$8 \text{ H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{MnO}_4^-_{(aq)} \stackrel{\leftarrow}{\rightarrow} \text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 12 \text{ H}_2\text{O}_{(\ell)}$$
" équation provisoire

* Equilibrer les charges en ajoutant le nombre d'électrons nécessaires : étape 2

$$8~H_3O^+_{~(aq)} + MnO_4^-_{~(aq)} + 5~e^- \\ \stackrel{\longleftarrow}{\rightarrow} ~Mn^{2^+}_{~(aq)} + 12~H_2O_{~(\ell)} \quad \text{\'equation finale}$$

MnO₄- (aq) est donc l'oxydant du couple et Mn²⁺ (aq) le réducteur ; ces deux ions contiennent du manganèse mais pas dans le même état d'oxydation.

Dans un couple redox, un seul élément doit changer d'état d'oxydation sinon ce n'est pas un couple redox, mais une combinaison de deux couples redox.

Dans le cas où la réaction ne se fait pas en milieu acide mais en **milieu basique**, on ne peut se satisfaire d'une équation équilibrée avec des ions $H^+_{(aq)}$ (ou $H_3O^+_{(aq)}$).

Il reste donc dans une dernière étape à introduire les ions OH-(aq), puis simplifier l'eau obtenue.

* Ajouter autant d'ions OH de chaque coté qu'il y avait de H : étape 3

$$ex : [MnO_{2(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}]$$

" 4
$$H^+_{(aq)}$$
 + $MnO_{2(aq)} \stackrel{\leftarrow}{\hookrightarrow} Mn^{2^+}_{(aq)}$ + 2 $H_2O_{(\ell)}$ " équation provisoire étape 1

" 4
$$H^+_{(aq)}$$
 + $MnO_{2 (aq)}$ + 2 e- $\stackrel{\leftarrow}{\rightarrow}$ $Mn^{2+}_{(aq)}$ + 2 $H_2O_{(\ell)}$ " équation provisoire étape 2

(reste à ajouter 40H⁻ et à simplifier les molécules d'eau qui ne doivent apparaître que d'un seul côté)

"
$$2 H_2O_{(\ell)} + MnO_{2(aq)} + 2 e^- + Mn^{2+}_{(aq)} + 4OH_{(aq)}$$
" équation finale étape 3

Exercice pour s'entrainer à équilibrer des réactions redox

Equilibrer les réactions et préciser pour chaque couple l'oxydant et le réducteur.

Rappel: il faut d'abord équilibrer les ½ équations redox!

Remarque : si l'état physique n'est pas précisé, c'est que l'espèce est dissoute et solvatée par l'eau.

a) Réactions en phase sèche :

$$Fe_2O_3(s) + CO(g) \rightarrow Fe(s) + CO_2(g)$$

$$C(s) + H_2SO_4(g) \rightarrow CO_2(g) + SO_2(g) + H_2O(g)$$

b) Réactions en milieu acide :

$$\begin{split} &ClO^{\text{-}} + I_2 \to Cl_2(aq) \ + IO_3^{\text{-}} \\ &S_2O_3^{2\text{-}} \to SO_2(aq) + S(s) \\ &[Fe(CN)_6]^{3\text{-}} + I^{\text{-}} + Zn^{2\text{+}} \to Zn_2Fe(CN)_6 + I_2(aq) \end{split}$$

c) Réactions en milieu basique :

HCHO
$$+Ag_2O(s) \rightarrow HCO_2^- + Ag(s)$$

 $Cl_2(aq) \rightarrow Cl^- + ClO^-$
 $ClO^- + H_2O_2 \rightarrow Cl^- + O_2(aq)$

d) Réactions redox présentant des espèces organiques :

$$CH_3-CH_2-OH(g)+O_2(g)=CH_3-CHO(g)+H_2O(g) \qquad \text{(phase gaz)}$$

$$CH_3-CH_2-OH+MnO_4^-=CH_3-COOH+Mn^{2+} \qquad \text{(milieu acide)}$$

$$Ph-CHO+Cu^{2+}=Ph-COO^-+Cu_2O(s) \qquad \text{(milieu basique)}$$

$$CH_3-CH=CH-CH_3+H_2O_2=H_2O+CH_3-CH(OH)-CH(OH)-CH_3 \qquad \text{(milieu acide)}$$

e) Trouver la réaction redox illustrant l'alcootest.

Après avoir vu le paragraphe sur les NO cet exercice pourra être complété en précisant les nombres d'oxydation de chaque élément chimique pour les questions a) b) et c)

Remarque : le plus souvent H et O ne changent pas d'état d'oxydation par rapport à celui qu'ils ont dans l'eau H_2O , c'est à dire H(+I) et O(-II)

Corrigé

a) Réactions en phase sèche :

$$Fe_2O_3 + 3 CO \rightarrow 2 Fe + 3 CO_2$$
 (O reste -II)
 $Ox \ 1 + Red \ 2 = Red \ 1 + Ox \ 2$ 1 fer; 2 C 2 $Fe(+III) + 3 \ C(+II) \rightarrow 2 Fe(0) + 3 \ C(+IV)$
 $C + 2 H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + 2 SO_2 + 2 H_2O$
 $Red \ 2 + Ox \ 1 = Ox \ 2 + Red \ 1$ 1 S; 2 C $C(0) + 2 S(+VI) \rightarrow C(+IV) + 2 S(+IV)$

b) Réactions en milieu acide :

5 ClO+4 H+1/2
$$I_2 \rightarrow 5/2$$
 Cl₂+ 2 H₂O+ IO_3^- (H et O ne changent pas d'état d'oxydation)
Ox 1+ Red 2= Red 1 + Ox 2 1 Cl; 2 I 5 Cl(+I) + I(0) \rightarrow 5 Cl(0) + I(+V)

 $S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow S + SO_2 + H_2O$ (H et O ne changent pas d'état d'oxydation) $Ox\ 1\ et\ Red\ 2\ = Red\ 1+Ox\ 2$ c'est le soufre (S avec un seul f!) qui change d'état d'oxydation $S_2O_3^{2-}$ est à la fois l'oxydant d'un couple et le réducteur de l'autre couple ! 2 $S(II) \rightarrow S(IV) + S(0)$

$$2 [Fe(CN)_6]^{3-} + 2 I + 4Zn^{2+} \rightarrow 2 Zn_2Fe(CN)_6 + I_2$$

$$Ox \ 1 + Red \ 2 = Red \ 1 + Ox \ 2 - 1 fer \ ; \ 2 I ; \qquad 2 Fe(III) + 2 I(-I) \rightarrow 2 Fe(II) + I(0)$$
(les ions Zn^{2+} et CN^- n'interviennent pas dans la reaction redox)

c) Réactions en milieu basique :

$$HCHO + Ag_2O(s) + OH^- \rightarrow HCO_2^- + 2 Ag(s) + H_2O$$
 (H et O ne changent pas d'état d'oxydation)
 $Red\ 2 + Ox\ 1 = Ox\ 2 + Red\ 1 + 1 Ag\ ;\ 2 C$ $C(0) + 2Ag(+I) \rightarrow C(+II) + 2Ag(0)$

 $Cl_2 + 2OH^2 \rightarrow Cl^2 + ClO^2 + H_2O$ (H et O ne changent pas d'état d'oxydation) $Ox\ 1\ et\ Red\ 2=Red\ 1\ +Ox\ 2$ c'est le chlore qui change d'état d'oxydation *Cl*₂ *est* à la fois l'oxydant d'un couple et le réducteur de l'autre couple! $Cl(0) \rightarrow Cl(-I) + Cl(+I)$

ClO⁻ +
$$H_2O_2 \rightarrow Cl^- + O_2 + H_2O$$
 (H reste au degré d'oxydation +1)
Ox 1 + Red 2 = Red 1 + Ox 2 1 Cl; 2 O
Cl(+I) + 2O(-I) \rightarrow Cl(-I) + 2O(0) O reste au degré -II dans ClO⁻ comme dans H_2O

d) Réactions redox présentant des espèces organiques :

Remarque: dans cette correction, les NO ne sont pas précisés; ils feront l'objet d'une définition particulière en chimie organique car le nombre d'oxydation du carbone n'est pas le même dans les substituants et dans la chaine carbonée.

Alcootest:
$$_{3}$$
 CH₃-CH₂-OH + $_{2}$ Cr₂O₇²⁻ + $_{1}$ 6 H^{+} = $_{3}$ CH₃-COOH + $_{4}$ Cr³⁺ + $_{1}$ 1 H_{2} O

Red 2 + Ox 1 = Ox 2 + Red 1