

Transformations
en solution
aqueuse

L'oxydoréduction, partie 1

Chapitre 1

I - Les réactions d'oxydoréduction

I.1 Principales définitions et notion de nombre d'oxydation

a) Définitions générales et premier exemple

Une réaction d'oxydoréduction est très fréquemment définie par :

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction où s'échangent des électrons.

L'exemple classique que l'on donne de ce type de réactions pourrait être la réaction qui modélise la transformation suivante :

On plonge une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre $\text{Cu}(\text{SO}_4)$. On rappelle qu'une telle solution est bleue, en raison des ions Cu^{2+} qu'elle contient. Lorsqu'on laisse la lame dans la solution quelques minutes, elle se recouvre progressivement d'une couche noirâtre (que l'on peut laver pour faire apparaître qu'il s'agit d'une poudre rougeâtre de cuivre) ; on constate également que la couleur bleue de la solution s'atténue peu à peu... En pesant la lame de zinc décapée de sa couche noirâtre, on constate que cette masse a diminué pendant la transformation.



Écrire l'équation de la réaction (R) modélisant la transformation décrite :

Cette réaction répond-elle à la définition énoncée précédemment ?

Tout d'abord, on remarque que le terme « oxydoréduction » est la concaténation deux termes « oxydation » et du terme « réduction ».
La notion « d'échange » d'électrons implique également qu'une espèce en cède et qu'une autre en accepte.

Ainsi, la définition énoncée précédemment aurait plutôt dû être écrite :

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction que l'on peut formellement décomposer :

- en une réaction **d'oxydation**, où une espèce appelée « *réducteur* » cède l'espèce chimique « électron » ;
- et en une réaction **de réduction**, où une espèce appelée « *oxydant* » capte l'espèce chimique « électron ».

Ces deux réactions sont appelées « demi-équations électroniques ». Elles mettent en jeu l'espèce chimique hypothétique « électron ».

Écrire les deux demi-équations électroniques (R1) et (R2) correspondant à la réaction (R) décrite :

(R1)

(R2)

Attention : ces réactions sont purement **formelles**, car elles mettent en jeu une espèce hypothétique, l'électron, qui n'a pas d'existence réelle, en tout cas en solution aqueuse (la particule électron existe, mais qu'en est-il de « l'espèce chimique électron » ? Les électrons n'existent jamais « seuls » dans l'eau). Elles permettent de montrer qu'on peut bien parler d'échange d'électron, mais ni (R1) ni (R2) ne peuvent servir seules à modéliser une transformation chimique.

Pour modéliser la transformation chimique, il faut combiner linéairement (R1) et (R2) pour obtenir (R) qui est la réaction d'oxydoréduction cherchée :

Par ailleurs, toute transformation chimique est potentiellement renversible. La même réaction peut décrire une transformation se déroulant dans le sens direct ou dans le sens inverse.

Il est clair que si on parcourt la réaction (R) et les réactions (R1) et (R2) dans le sens inverse, le sens de l'échange d'électrons est inversé.

Ainsi, chaque demi-équation électronique permet de définir un **couple**, constitué d'un oxydant et d'un réducteur **conjugués**.

Quels sont ces couples dans notre exemple ?

(R1) couple Ox_1/Red_1 :

(R2) couples Ox_2/Red_2 :

b) Deuxième exemple : combustion du magnésium

- On peut également évoquer le cas d'une réaction de combustion, comme celle d'un ruban de magnésium dans le dioxygène de l'air

(<https://www.youtube.com/watch?v=oyDi4c8a9VE>)

Qu'observe-t-on dans cette expérience ?



En déduire l'équation de la réaction modélisant cette transformation :

Cette réaction est-elle une réaction d'oxydoréduction ?

Déterminer d'abord les ions contenus dans le solide ionique MgO pour répondre.

Identifier les deux couples Ox/Red impliqués ; écrire les demi-équations électroniques :

Conclusions :

- à un même couple peuvent correspondre plusieurs demi-équations électronique possibles, suivant les espèces choisies pour l'équilibrer.
- les demi-équations électroniques sont surtout utiles en solution aqueuse, car on peut avoir présence dans l'eau de nombreuses espèces ioniques, qui permettent d'équilibrer les demi-équations électroniques ($H_{(aq)}^+$, $HO_{(aq)}^-$, $Cl_{(aq)}^-$, $Mg_{(aq)}^{2+}$, ...)

c) Troisième exemple : combustion du fusain... et introduction des nombres d'oxydation

On décrit cette fois la transformation qui se produit qu'on fait brûler du carbone (un morceau de fusain, de charbon de bois, qui est du carbone presque pur) :

Rappeler ce qu'on observe :



dans l'air...



dans le dioxygène...

Écrire l'équation de la réaction :

Cette réaction est-elle une réaction d'oxydoréduction ?

Écrire la molécule de CO_2 selon Lewis pour tenter de répondre...

Si on s'intéresse aux charges formelles de la notation de Lewis, on voit que les atomes étaient tous neutres avant la réaction, et qu'ils le sont toujours après... Mais les charges « formelles » sont déterminées, comme leur nom l'indique, sur une règle arbitraire : laquelle ?

Quelle est la polarisation réelle de C et de O dans la molécule CO_2 ?

Que conclure ? Réaction d'oxydoréduction ou pas ?..

On souhaite définir une telle réaction comme une oxydoréduction, car elle ressemble beaucoup à la combustion du magnésium. Elle est basée sur la même force motrice... L'oxygène, très électronégatif, tend à s'accaparer de la densité électronique en provenance de l'autre élément : magnésium ou carbone... c'est pour cela qu'il se lie à lui.

Pour cela, on va adopter une autre façon de compter les électrons, de manière à faire apparaître uniquement des charges entières sur chaque atome (comme les charges formelles...) mais en décidant cette fois d'attribuer tous les électrons des liaisons à l'atome le plus électronégatif.

La charge nette ainsi attribuée à chaque atome sera appelée le **nombre d'oxydation** de l'atome. On le notera en chiffres romains, précédé de son signe :

Exemple pour la molécule CO_2 :

Ces nombres d'oxydation étant déterminés, on pourra définir un couple Ox/Red de la manière suivante :

Un couple Ox/Red est un ensemble de deux espèces qui contiennent un même élément chimique à des nombres d'oxydation différents.

Identifier alors les couples Ox/Red pour la combustion du fusain :

d) Document 1... tout ce qu'il faut savoir sur les nombres d'oxydation !

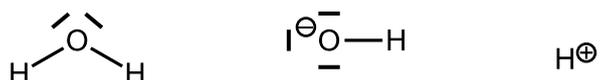
On apprendra très soigneusement les notions contenues dans ce document 1.

En appliquant la notion de nombre d'oxydation, retrouver tous les couples Ox/Red intervenant dans les exemples de ce paragraphe :

I.2 Exemples, introduction des méthodes, et principaux oxydants et réducteurs à retenir

A) L'eau et les éléments H et O

Déterminer les n.o. des atomes dans les espèces rencontrées dans l'eau pure :



Conclusion : Dans l'eau, l'oxygène est au n.o. : et l'hydrogène est au n.o. :

L'élément hydrogène H :

n.o.



Hydrogène

Identifier le couple mis en jeu lorsqu'on réduit de l'eau :



Et écrire sa demi-équation électronique :

- en équilibrant avec H^+ :

Remarque : ce couple peut aussi être noté

- en équilibrant avec HO^- :

L'élément oxygène O :

n.o.



Oxygène

Identifier le couple mis en jeu lorsqu'on oxyde de l'eau :

Et écrire sa demi-équation électronique :

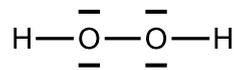
- en équilibrant avec H^+ :

- en équilibrant avec HO^- :

Remarque : ce couple peut aussi être noté

Une espèce de n.o. intermédiaire à connaître : le peroxyde d'hydrogène H_2O_2

Déterminer les n.o.



Identifier deux couples de l'oxygène : l'un où H_2O_2 est réducteur et un où il est oxydant et écrire leur demi-équation électronique en équilibrant avec H^+ :

- couple où H_2O_2 est réducteur :

- couple où H_2O_2 est oxydant :

Ce dernier couple est le plus important, car comme le n.o. de l'oxygène est normalement de $-II$, l'oxygène de H_2O_2 est à un n.o. anormalement élevé ($-I$). **H_2O_2 est donc un excellent oxydant** (utilisé pour cela dans les laboratoires, en pharmacie, dans l'industrie, comme désinfectant, agent de blanchiment...)

Une solution aqueuse de H_2O_2 est appelée « eau oxygénée ».

Comme H_2O_2 peut être oxydant ou réducteur, il peut réagir sur lui-même...
Écrire l'équation de cette réaction :

Vocabulaire important :

La réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène est appelée une réaction de **dismutation**.

En effet, l'oxygène passe d'un n.o. intermédiaire ($-I$ ici) à un degré supérieur (0) et un degré inférieur ($-II$).

Définitions :

- Une réaction où une espèce ou un élément A à un n.o. donné se décompose en deux espèces, l'une où A a un n.o. supérieur et une où A a un n.o. inférieur est appelée **dismutation**.

- La réaction inverse (deux espèces où un élément A à des n.o. différents réagissent ensemble pour donner une espèce où A a un n.o. intermédiaire) est appelé **médiamutation** (ou rétrodismutation).

Retour sur l'eau oxygénée...

On constate dans des tables que la réaction de dismutation qu'on a écrite ci-dessus est extrêmement favorable thermodynamiquement ($K^\circ \gg 1$) : donc le peroxyde d'hydrogène est instable thermodynamiquement ! Si on trouve de l'eau oxygénée, c'est en raison d'un blocage cinétique de cette réaction. L'eau oxygénée est **métastable**.

Mais en présence de catalyseurs (comme les ions Fe^{2+} du sang), cette réaction devient très rapide : c'est pourquoi l'eau oxygénée « mousse » quand on la dépose sur une plaie... elle se décompose en libérant du dioxygène, qui participe à la désinfection.

B) Les halogènes

On prend l'exemple du chlore, le plus courant, mais c'est similaire pour Br et I. (mais F, quant à lui, n'a jamais de n.o. positif car c'est lui le plus électronégatif du tableau périodique !)

n.o.



Chlore : placer tout d'abord le dichlore Cl_2 sur l'échelle

N.B. Le corps simple dichlore est un gaz dans les CNTP. Il est **extrêmement toxique** !

En solution aqueuse, on peut le trouver sous forme $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, dans une solution appelée eau de chlore, qui est une solution très oxydante : quel est le réducteur associé ?..



$\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ étant très peu soluble dans l'eau, on préfère utiliser une solution beaucoup plus concentrée en chlore « actif » : l'eau de Javel.

À connaître : l'ion hypochlorite ClO^-

L'ion hypochlorite est l'oxydant de l'eau de Javel, qui est une solution aqueuse basique de NaClO , NaCl et NaOH .

Écrire la demi-équation électronique du couple ClO^-/Cl^- en équilibrant avec HO^- :

Un autre exemple : l'ion perchlorate ClO_4^-

Écrire la demi-équation électronique du couple $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$ en équilibrant avec HO^- :

C) manganèse

L'ion permanganate : MnO_4^- est un oxydant relativement courant au laboratoire et qu'il faut connaître. C'est un ion de couleur violette intense, très utilisé dans les titrages car reconnaissable à sa couleur caractéristique.



Solution aqueuse (K^+ , MnO_4^-)

Cristaux de KMnO_4

Équilibrer avec H^+ la demi-équation électronique du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$:

D) Soufre

n.o.



Deux ions à connaître par cœur :

- **l'ion sulfate SO_4^{2-}** , très courant en solution aqueuse (base conjuguée de l'acide sulfurique...)

- **l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$**

L'écrire en structure de Lewis et déterminer les n.o.

Écrire la demi-équation électronique du couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:

L'ion thiosulfate est un excellent réducteur, agissant rapidement mais non violemment, et peu nocif.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, sous forme de cristaux blancs :



Au laboratoire, on dispose de pissettes avec des solutions aqueuses de thiosulfate de sodium 2Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

On peut l'utiliser pour détruire rapidement des oxydants dangereux (comme des dihalogènes par exemple).

Le thiosulfate de sodium est une solution réductrice qu'il faut connaître.



E) À propos des corps simples...

Schématiser le tableau périodique des éléments et y placer les métaux.

Donner quelques exemples de couples Ox/Red mettant en jeu des métaux.
Conclure : un métal est-il couramment un bon réducteur ou un bon oxydant ?
Faire le lien avec l'électronégativité.

Citer des métaux particulièrement réducteurs...

Parmi les non-métaux, citer les corps simples les plus oxydants du tableau périodique, en faisant le lien avec l'électronégativité. Écrire les couples correspondants.

I.3 Écriture des équations symbolisant les réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse

On rappelle qu'une *demi*-équation électronique ne représente jamais une réaction d'oxydoréduction complète, car cette dernière **ne doit jamais faire apparaître d'électrons** !

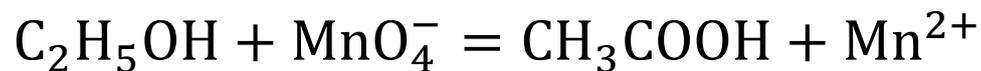
Pour établir l'équation d'une réaction d'oxydoréduction (R), on identifie les deux couples Ox/Red concernés, on écrit les demi-équations électroniques concernées (R1) et (R2) (méthodes présentées dans le paragraphe précédent et résumées dans le document 1) et on applique (voir fin du document 1) :

- Trouver une combinaison linéaire de ces deux demi-équations qui élimine les électrons (*les électrons n'existent pas en solution aqueuse*) ;
- Simplifier éventuellement l'équation obtenue (*en particulier, on rappelle qu'une même espèce ne doit jamais figurer plusieurs fois dans l'équation d'une réaction*).

On va donner ici deux exemples... et il faudra en chercher beaucoup d'autres en exercices !

Exemple 1 :

Équilibrer l'équation suivante en équilibrant avec H^+ :



Exemple 2 :

Équilibrer l'équation suivante en équilibrant avec HO^- :

