

---

# OXYDANT ET RÉDUCTEURS

---

## Niveau

## Programme

- En première générale il y a les premières bases d'oxydoréduction.
- En terminale générale on fait la pile. C'est fait dans la même sous partie que quotient de réaction.
  - Justifier la stratégie de séparation des réactifs dans deux demi-piles et l'utilisation d'un pont salin.
  - Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, le fonctionnement d'une pile.
  - Déterminer la capacité électrique d'une pile à partir de sa constitution initiale.
  - Réaliser une pile, déterminer sa tension à vide et la polarité des électrodes, identifier la transformation mise en jeu, illustrer le rôle du pont salin.
  - Oxydants et réducteurs usuels. Citer des oxydants et des réducteurs usuels : eau de Javel, dioxygène, dichlore, acide ascorbique, dihydrogène, métaux.
  - Justifier le caractère réducteur des métaux du bloc s.
- En STL c'est fait uniquement en terminale (sachant que les réaction acides bases sont vues en premières)

## Bibliographie

—

## pré-requis

## Expériences

—

## Table des matières

<b>1 Réaction d'oxydoréduction</b>	<b>2</b>
1.1 Observations expérimentale . . . . .	2
1.2 Définition . . . . .	2
1.3 Méthode : écrire une équation de réaction d'oxydo-réduction . . . . .	3
1.3.1 Ecrire les demi-équations . . . . .	3
1.3.2 Ecrire l'équation d'oxydo-réduction complète . . . . .	4
<b>2 Titrage d'oxydoréduction</b>	<b>4</b>
<b>3 Divers phénomènes où l'oxydoréduction</b>	<b>5</b>
3.1 Combustion . . . . .	5
3.2 Le phénomène de rouille . . . . .	5
<b>4 Pile (alternative)</b>	<b>5</b>
4.1 Fonctionnement d'une pile . . . . .	5
4.2 Potentiel (peut être un peu dure... faire la capacité de la pile . . . . .	6

# Introduction

Quand on laisse une pomme ouverte à l'air libre trop longtemps on observe qu'elle brunit : on dit qu'elle s'oxyde. De la même manière on dit qu'un clou rouillé est oxydé. On va essayer de comprendre quelles sont le type de réaction mis en jeu.

Ces deux réactions sont des réaction d'oxydo-réduction. Nous allons les étudier aujourd'hui.

**Motivations :** Déjà on viens de citer des exemples de la vie courantes qui mettent en jeu de l'oxydo-réduction. Ensuite on va voir que la compréhension des ses réaction est essentiel pour réaliser des piles.

## 1 Réaction d'oxydoréduction

### 1.1 Observations expérimentale

On présente une série d'expérience qualitative. Le but de ses manipulation est de montrer qu'il y a bien une réaction qui a lieu et qu'elle implique un transfert d'électrons.

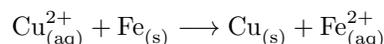
Faire une solution de sulfate de cuivre de 100mL à 0.1 M : peser 2.5g de sulfate de cuivre pentahydraté et les dissoudre dans 100mL d'eau. **Première expérience :**

- Dans un bécher introduire une solution de sulfate de cuivre(II) à 0.1mol/L. (en introduire un tiers de la solution de départ).
  - **Observation :** La solution est bleu. C'est caractéristique des ions cuivres
- Introduire une lame de fer décapé quelques secondes puis la retirer.
  - **Observation :** La lame s'est recouverte de cuivre (première indice qu'il y a une réaction qui a lieu
- Montrer un bécher identique au premier mais dans laquelle la lame de fer a trempé pendant les 4h de préparation.
  - **Observation :** La solution a perdu sa couleur bleu et est verdâtre. (2eme indice de réaction chimique)
- Prélever quelques millilitre de la solution décoloré et les introduire dans un tube à essai. Ajouter de la soude. Un précipité vert apparait
  - **Observation :** Ce précipité est caractéristique de la présence de Fer (II) dans la solution (3eme indice de réaction chimique).

**Conclusion :** Il y a eu une réaction où les ions cuivres ont été consommé et des ions fer formé.

**Seconde expérience :** On place une lame de cuivre et une de fer dans le même bécher contenant la solution de cuivre (II). On place un ampèremètre entre les deux. On observe l'apparition d'un courant de l'ordre de 10mA. Il y a donc un échange d'électrons.

L'équation bilan de la réaction est :



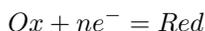
A partir de ses expériences qui nous ont permis d'un peut mieux comprendre ce qu'il se passe on peut maintenant formaliser tout cela.

### 1.2 Définition

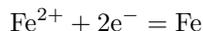
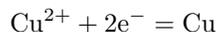
Un **oxydant** est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons, on le note conventionnellement Ox. Un **réducteur** (Red) est une espèce susceptible de donner un ou plusieurs électrons. Le don d'électrons est appelé **réduction** et on dit que l'oxydant **se réduit**. Le gain d'électrons est appelé **Oxydation** et dit que le réducteur s'oxyde.

On définit des couples d'oxydoréductions. Ce sont deux entités (souvent de la même espèce) dont l'un est oxydant et l'autre est réducteur. Par exemple dans notre première partie les fers (II) (oxydant) avec le fer solide (réducteur).

On définit alors des demis équations d'oxydoréduction. De la forme :

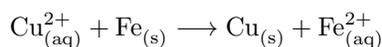


On note ses couples redox : (Ox/red). Dans notre cas simple du début, on a :



- C'est une demi-équation. C'est à dire qu'elles n'ont jamais lieu toutes seules. Elle ne traduisent pas le bilan macroscopique complet
- On remarque le signe égale. En fonction des cas, la réaction va se faire dans le sens de la formation du réducteur, on va dire qu'il y a réduction de l'espèce. Mais des fois c'est dans l'autre sens, on parle alors d'oxydation. (Par exemple dans l'exemple du début, le fer est oxydé (perte d'électron) et le cuivre réduit (gain d'électron))

Pour avoir la réaction totale il faut coupler deux demi-équation red ox. on trouve alors :



On a alors une réaction d'oxydo-réduction. C'est à dire une réaction faisant intervenir un échange d'électron.

### 1.3 Méthode : écrire une équation de réaction d'oxydo-réduction

On le fait sur un exemple compliqué : l'oxydation des ions iodure  $\text{I}^{-}$  par les ions permanganates  $\text{MnO}_4^{-}$ .

#### 1.3.1 Ecrire les demi-équations

##### Méthode

1. On équilibre toutes les espèces sauf les O et le H
2. On équilibre les O avec des  $\text{H}_2\text{O}$
3. On équilibre les H avec des  $\text{H}^{+}$
4. On équilibre les charges avec des  $e^{-}$
5. On vérifie!!! (les éléments et les charges)
6. Si on est en milieu basique on rajoute à la fin des  $\text{HO}^{-}$  de part et d'autre pour faire disparaître les  $\text{H}^{+}$

On veut écrire les demi équations des couples de chaque espèce. Les couples seront toujours donnés : pour le permanganate, c'est  $\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}$ . Pour les ions iodures c'est  $\text{I}_2/\text{I}^{-}$ .

On commence par le plus simple : le couple du diiode.

- On écrit  $\text{I}_2$  et  $\text{I}^{-}$  de part et d'autre d'une double flèche. Il faut équilibrer en élément principal : on met donc 2  $\text{I}^{-}$ .
- Qu'est-ce qui manque ? D'un côté, il y a 2 charges - et de l'autre aucune : on rajoute 2 électrons du côté de  $\text{I}_2$ .
- On vérifie SYSTEMATIQUEMENT que l'équilibre des charges et des éléments est respecté.

On passe au cas du permanganate : on commence comme tout à l'heure, on écrit les 2 espèces du couple de part et d'autre d'une double flèche. Ici, le nombre de manganèse de chaque côté est le même ; pas de problème à ce niveau. En revanche, on est confronté.es à un autre problème : il y a des oxygènes ! La méthode est alors la suivante :

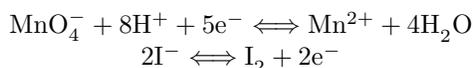
- On équilibre le nombre d'oxygène avec des  $\text{H}_2\text{O}$ . Pourquoi on fait ça ? On est en milieu aqueux, les molécules d'eau sont omniprésentes et disponibles.
- cela a pour effet de rajouter des hydrogènes : pour compenser ça, on rajoute des  $\text{H}^{+}$ .
- Une fois que les éléments sont équilibrés, on passe aux charges : on rajoute à nouveau des électrons.
- On n'oublie pas l'étape de vérification à la fin.

**Une vérification possible de plus est de savoir que les électrons se trouvent toujours du côté de l'oxydant. Si à la fin d'un équilibrage ce n'est pas le cas, c'est qu'on s'est trompé.e...**

### 1.3.2 Ecrire l'équation d'oxydo-réduction complète

L'écriture des demi-équations constitue le plus gros du travail, mais ça n'est pas tout. Le but était d'arriver à une réaction entre le permanganate et les ions iodures.

Dans une équation d'oxydo-réduction, les électrons sont absents : c'est ce qui doit nous guider pour l'écriture de l'équation. On est arrivés aux équations suivantes :

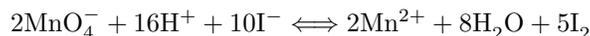


Pour arriver au bon résultat, il est commode d'écrire les espèces que l'on considère (ici  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{I}^-$ ) du même côté.

Pour écrire la réaction, on va sommer les 2 équations. Sauf qu'on veut se débarrasser des électrons : ils doivent se simplifier de part et d'autre de l'équation ; il doit en avoir le même nombre de chaque côté.

Comment on fait alors ? Si on écrit 2 fois la première équation et 5 fois la deuxième, ça marche !

On arrive à :

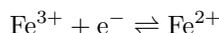
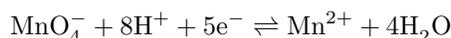


A cette étape là... on revérifie ! Les éléments et les charges.

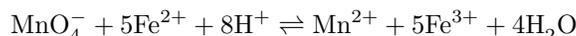
## 2 Titrage d'oxydoréduction

Pour faire un titrage il faut que la réaction de titrage soit rapide, totale et unique. On se propose de titrer le sel de Mohr.

Corramment utiliser en laboratoire, le sel de Mohr est utiliser du  $\text{FeSO}_4$  car il libère aussi des ions  $\text{Fe}^{2+}$  mais le sel de Mohr est moins facilement oxydé par l'air.



Donc l'équation bilan de notre titrage est :



		$\text{MnO}_4^-$	+	$5\text{Fe}^{2+}$	+	$\text{H}^+$	$\rightleftharpoons$	$\text{Mn}^{2+}$	+	$5\text{Fe}^{3+}$	+	$4\text{H}_2\text{O}$
Etat initial		$CV$		$C_0V_0$		excès		0		0		Solvant
	$V < V_{eq}$	$\simeq 0$		$C_0V_0 - 5CV$		excès		$CV$		$5CV$		Solvant
Etat final	$V = V_{eq}$	$\simeq 0$		$\simeq 0$		excès		$CV_{eq}$		$5CV_{eq}$		Solvant
	$V > V_{eq}$	$C(V - V_{eq})$		$\simeq 0$		excès		$CV_{eq}$		$5CV_{eq}$		Solvant

TABLE 1 – *Tableau d'avancement.*

Protocole Doser le sel de Mohr :

- Prendre du sel de Mohr  $M = 392.74 \text{ g/mol}$ , on veut en faire une solution de  $V_i = 50 \times 10^{-3} \text{ L}$ . Pour pouvoir faire un teste en préparation, on décide préparer une solution de  $V_{prep} = 100 \times 10^{-3} \text{ L}$ . On veut une concentration d'environ  $C = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ . On commence par faire une solution de concentration  $C_0 = 12 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  que l'on dilue 5 fois. Pour cela on pèse.  $m = MCV = 0.47 \text{ g}$ . puis on dilue 5 fois. Cela nous permet d'avoir un volume à l'équivalence d'environ 10 mL.
- De même pour le permanganate, dans une fiole jaugé de 50 mL on introduit une masse de  $m = 0.15 \text{ g}$ . Ceci permet d'avoir une concentration de  $C_p = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ . On donne  $M = 158.04 \text{ g/mol}$ . On dilue 5 fois. On a donc une solution titrante de permanganate à  $C_t = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ .
- On met dans un bécher  $V_i = 50 \text{ mL}$  de solution de sel de Mohr à  $C = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ . on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique pour être en milieu acide.
- on titre avec le permanganate

## 3 Divers phénomènes où l'oxydoréduction

*Le but de cette section est de présenter des phénomènes en lien avec l'oxydoréduction, pour la culture et pour que la leçon dure 40 minutes.*

Les réactions d'oxydo-réduction sont plus courantes que ce que l'on croit en chimie. On peut évoquer les cas de la combustion, le phénomène de rouille, l'analyse de produits, les analyses urinaires, ...

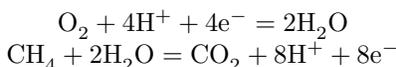
### 3.1 Combustion

Vous avez vu au collège que pour qu'une réaction de combustion ait lieu, il fallait rassembler comburant, combustible et énergie. Le principal comburant que vous connaissez est  $O_2$  : et ça n'est pas un hasard, c'est un très bon oxydant.

En fait, les réactions de combustion sont des réactions d'oxydo-réduction !

On prend l'exemple le plus simple, la combustion du méthane :  $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

L'espèce oxydante est  $O_2$ , l'espèce oxydée est  $CH_4$ . Pour mieux comprendre, voici les demi-équations redox en milieu aqueux mises en jeu :

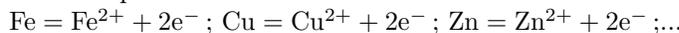


En ajoutant 2 fois la première et une fois la deuxième, on obtient le bilan de départ. Il est possible d'interpréter les réactions de combustion avec les demi-équations redox, cependant attention ! la combustion du méthane ne se fait évidemment pas en solution aqueuse... En revanche, on identifie les couples redox mis en jeu :  $O_2/H_2O$  et  $CH_4/CO_2$ .

### 3.2 Le phénomène de rouille

Le phénomène de rouille est également un phénomène d'oxydo-réduction : c'est de nouveau le dioxygène, qui oxyde les métaux.

Des exemples sont :



Les métaux sont souvent sujets à l'oxydation : pour s'en protéger, on peut couvrir le métal d'une couche protectrice, c'est la raison pour laquelle on repeint la tour eiffel tous les 7 ans.

Un autre exemple de protection est celui de l'acier inoxydable : l'acier inoxydable est un alliage contenant du fer (sujet à l'oxydation), du chrome et un peu de carbone. Une partie du chrome présent en surface dans l'acier inoxydable s'oxyde en oxyde de chrome  $Cr_2O_3$ , ce qui a pour effet de créer une couche protectrice pour l'acier en dessous. Le fer est incapable de faire cela.

Enfin, tous le monde connaît la statue de la liberté et sa couleur verte. Mais au moment de son installation, elle était brune comme un fil de cuivre ! Sa couleur actuelle est due à la formation d'un oxyde de cuivre en surface, de couleur bleu-vert.

Les phénomènes de corrosion sont en général des phénomènes que l'on cherche à éviter. C'est aujourd'hui un réel problème industriel.

On peut aussi parler de l'oxydation du glucose, la glycolyse, qui fournit de l'énergie à notre corps ; on dose la vitamine C dans les analyses sanguines par oxydoréduction ; les piles fonctionnent via les réactions d'oxydo-réduction ; les alcoo-tests sont basés sur des réactions d'oxydo-réduction ; la javel contient un oxydant désinfectant en blanchissant : l'hypochlorite de sodium ( $NaClO$ )....

## 4 Pile (alternative)

### 4.1 Fonctionnement d'une pile

Une description générale d'une pile ressortir les aspect principaux :

- Asymétrique : Il y a un pôle "plus" et un pôle "moins".
- La pile à une certaine tension a vide. Et elle n'alimente que des petits appareils
- Il ne faut pas jeter les piles à la poubelles une fois déchargées.

On va essayer de comprendre tout cela. Pour cela on va utiliser un exemple de pile : la pile Daniell *Pourquoi la pile Daniell ? Car c'est un exemple historique (1836), et puis c'est pas trop compliqué pour commencer :*

On représente schématiquement les piles de la manière suivante :

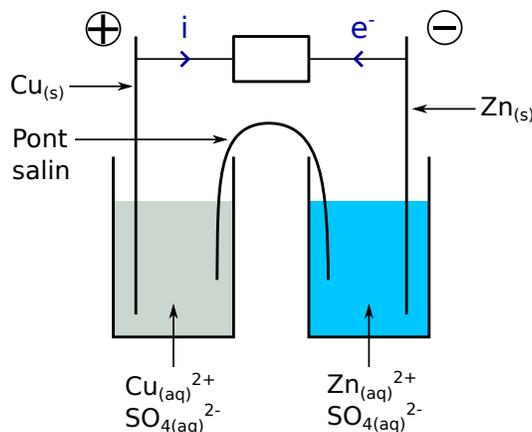


FIGURE 1 – Schema de principe de la pile Daniel (source De la salle)



Commençons par du vocabulaire :

La pile dans son ensemble est appelé **Cellule électrolytique**. Elle est constitué de deux demi-piles ou **électrodes** (conducteur électrique + bain électrolytique(solution)) reliées par un pont salin.

On va en plus nommer différemment chaque électrode en fonction de son rôle :

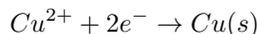
- L'anode : l'électrode où a lieu l'oxydation
- La cathode : l'électrode où a lieu la réduction.

Montage de la pile Daniel Cachau Expérience de la famille Red-Ox page 243 (540.76/CACH).

On met un ampère mètre et un voltmètre pour placer le sens du courant et de la tension.

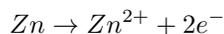
**Exercice :** Associons à chaque électrode son nom à partir de la connaissance des constituants de la pile et des observations expérimentale :

- On observe qu'au pôle + il y a :  $Cu^{2+} SO_4^{2-}$ , et  $Cu$ , du plus le courant sort de cette électrode, donc les électrons y arrivent : on a donc la réaction



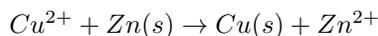
C'est donc une réduction. Cette électrode est la cathode.

- Avec le même raisonnement on trouve que



C'est donc l'anode. *Pour s'en rappeler : Anode et Oxydation commencent par des voyelles, Cathode et Réduction par des consonnes.*

On peut alors déduire l'équation bilan :



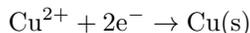
Le pont salin sert à fermer électriquement le circuit. Cependant il est à noter que ce sont des ions qui y circulent, pas des électrons. (*Le plus souvent, on imbibe du papier d'une solution concentrée (1 mol/L) de  $KNO_3$* )

## 4.2 Potentiel (peut être un peu dure... faire la capacité de la pile)

On a vu que la réaction se faisait spontanément dans un sens. Pouvait on le prévoir ?

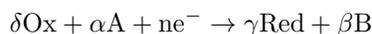
Oui. En effet quand dans la pile nous avons mesurer une tension : la fem (force électromotrice) en réalité c'est la différence entre les potentiels de chaque électrodes.

Il existe une relation, la loi de Nernst permettant de déterminer le potentiel d'une électrode. Pour cela on détermine la demi équation par exemple :



$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ}\right)$$

Dans un cas général :



$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[\text{Ox}]^\delta[\text{A}]^\alpha}{[\text{Red}]^\gamma[\text{B}]^\beta}\right)$$

Il faut faire cela pour chaque demis réaction et c'est l'oxydant le plus fort (c'est à dire celui avec le plus grand potentiel) qui réagit avec le réducteur le plus fort (c'est à dire celui avec le plus petit potentiel).

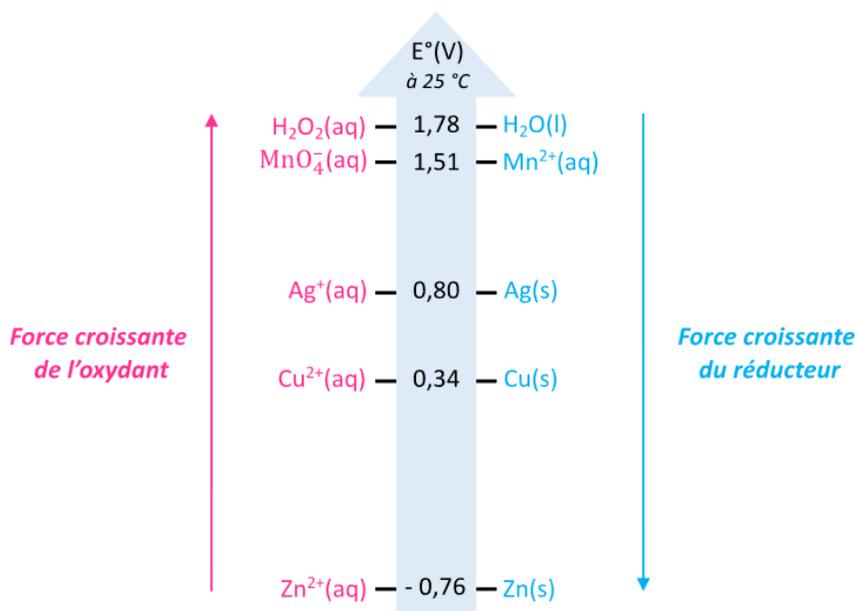


FIGURE 2 - [https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/pluginfile.php/11616/mod\\_ressource/content/2/Chapitre%204%20-%20Oxydoreduction%20-%20Fiche%20de%20synthese.pdf](https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/pluginfile.php/11616/mod_ressource/content/2/Chapitre%204%20-%20Oxydoreduction%20-%20Fiche%20de%20synthese.pdf)

A retenir : Un oxydant est d'autant plus fort que la valeur du potentiel standard associé à son couple est élevée. Un réducteur est d'autant plus fort que la valeur du potentiel standard associé à son couple est faible.

## Conclusion

Dans cette leçon nous avons caractériser de manière chimique ce qu'on appel l'oxydation. On s'est alors rendu compte que cela faisait partie d'un classe de réaction plus large appelé oxydoréduction. Ce sont des réaction qui mettent en jeu des échanges d'électron. Nous avons vue comment écrire ses réaction et mis en place un protocole de titrage permettant de mettre à profit cette nouvelle classe de réaction.