**LES REACTIONS D’OXYDOREDUCTION**

### Intérêts et définition

* 1. **Introduction**

Les réactions d’oxydoréduction sont présentent dans un grand nombre d’application : piles et batteries électrochimiques, corrosion et protection contre la corrosion des métaux, antiseptiques et désinfectants, combustions …

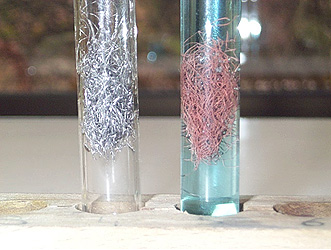
Il existe deux types de réactions d’oxydoréduction : les réactions en \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ et les réactions par \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ (sans eau). Dans ce chapitre, nous nous intéresserons essentiellement aux réactions en solution aqueuse.

Exercice n°1 : parmi les exemples suivants identifier s’il s’agit d’une réaction d’oxydoréduction par voie sèche ou en solution.

* Combustion du méthane dans le dioxygène.
* Utilisation d’un désinfectant.
* Formation de rouille à la surface d’une pièce en acier (fer).
* Protection contre la rouille d’une coque de navire par anode soluble (en zinc).
* Batterie au plomb.
  1. **Exemple de l’association fer-cuivre**

Lorsque l’on met en contact une pièce métallique en cuivre avec une autre en fer rien ne se passe.

Par contre …

Si le cuivre est sous forme \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ en solution aqueuse, par exemple dans une solution de sulfate de cuivre (liquide bleu) et que l’on introduit de la limaille de fer alors une réaction chimique se produit : le fer métallique solide \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_, la solution se \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ et un \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ apparaît.

Le fer est passé en solution sous forme \_\_\_\_\_\_\_\_ et le cuivre est passé sous forme solide métallique. Il s’agit d’une réaction d’\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ en solution aqueuse. Le fer a été \_\_\_\_\_\_\_\_\_ et le cuivre \_\_\_\_\_\_\_\_. Le cuivre est appelé l’\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ et le fer le \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_. Les ions sulfate et l’eau ne prennent pas part à la réaction, ce sont des espèces \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_.

Pour écrire l’équation bilan de la réaction, on considère d’une part la réduction du cuivre et d’autre part l’oxydation du fer. Il convient d’abord d’écrire ces deux demi-équations avant d’écrire l’équation bilan complète :

c’est la réduction du cuivre

c’est l’oxydation du fer

c’est l’équation bilan

L’indice (aq) signifie que la substance chimique est en solution aqueuse.

On remarque que pour interpréter une réaction d’oxydoréduction il faut mettre en jeu un échange d’\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_.

Exercice n°2 : Pour protéger les coques de navires en acier on utilise des pièces de zinc. Le zinc métallique est oxydé et le fer de l’acier réduit lors cette réaction chimique.

1. Donner le nom de la réaction chimique.
2. Ecrire les deux demi-équations et indiquer celle qui correspond à l’oxydation et celle qui correspond à la réduction. Ecrire l’équation bilan.
3. Que devient la pièce en zinc ? Que faut-il faire régulièrement ?
   1. **Définitions**

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Dans la réaction du paragraphe 1.2., le cuivre qui prend les électrons du fer est l’\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ et le fer qui donne ses électrons au cuivre est le \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_.

Couple oxydant / réducteur : \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Dans la réaction du paragraphe 1.2., il y a deux couples oxydant / réducteur : le couple \_\_\_\_\_\_\_\_\_ et le couple \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_.

À tout couple oxydant / réducteur, on associe la demi-équation électronique d’oxydoréduction suivante :

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

La double flèche traduit la possibilité de passer d’une forme à l’autre suivant les conditions expérimentales.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

On peut écrire : \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Pour écrire l’équation bilan complète, il faut d’abord écrire les deux demi-équations correspondant à l’oxydation du réducteur et à la réduction de l’oxydant :

Exercice n°3 : On considère les couples rédox Na+ / Na. Et H2O / H2

1. Donner les oxydants et réducteurs pour les deux couples considérés.
2. Ecrire les deux demi-équations d’oxydation du sodium et de réduction de l’eau (sachant que le milieu devient basique). Indiquer le nom de l’oxydant et du réducteur. Indiquer en indice l’état physique des différentes substances chimiques.
3. Ecrire l’équation bilan de la réaction d’oxydoréduction.
   1. **Potentiels standards électrochimiques**

Exemples de potentiels standard

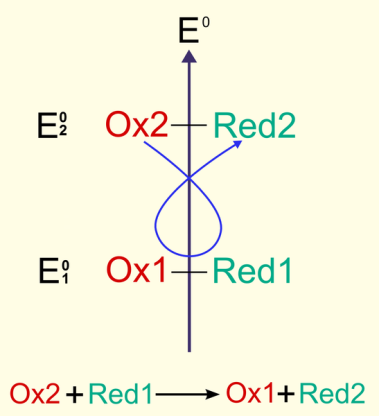
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Oxydant | E0 (V) | Réducteur |
| F2 | +2,87 | F- |
| S2O82- | +2,01 | SO42- |
| H2O2 | +1,78 | H2O |
| Au+ | +1,69 | Au |
| MnO4- | +1,51 | Mn2+ |
| O2 (g) | +1,12 | O2- |
| ClO- | +0,81 | Cl- |
| I2 (aq) | +0,62 | I- |
| Cu2+ | +0,34 | Cu |
| CH3CHO | +0,19 | CH3CH2OH |
| SO42- | +0,17 | SO2 |
| S4O62- | +0,08 | S2O32- |
| H3O+ (H+) | 0,00 | H2 (g) |
| Fe3+ | -0,04 | Fe |
| CH3CO2H | -0,12 | CH3CHO |
| Pb2+ | -0,13 | Pb |
| Sn2+ | -0,13 | Sn |
| Ni2+ | -0,25 | Ni |
| Cd2+ | -0,40 | Cd |
| Fe2+ | -0,44 | Fe |
| Cr3+ | -0,74 | Cr |
| Zn2+ | -0,76 | Zn |
| Al3+ | -1,662 | Al |
| Li+ | -3,04 | Li |

Le **potentiel standard d’oxydoréduction** est une grandeur exprimée en Volts (V) associée à un couple rédox. Il permet de situer le couple sur une échelle des couples rédox. Par convention, le potentiel standard E° est mesuré par rapport au couple proton/hydrogène (H+/ H2), de potentiel nul.

Les couples correspondant aux potentiels les plus élevés sont les oxydants les plus \_\_\_\_\_\_\_\_. Les couples correspondant aux potentiels les plus faibles sont les réducteurs les plus \_\_\_\_\_\_\_\_\_.

Ainsi, le cuivre possède un potentiel standard plus élevé que le fer donc le cuivre oxyde le fer et le fer réduit le cuivre.

En utilisant la règle dite du gamma, il est possible de prévoir le sens d'une réaction. En plaçant les couples sur une échelle par potentiel décroissant, l'oxydant le plus fort (ici Ox2) réagira avec le réducteur le plus fort (placé en dessous sur la figure, ici Red1) pour donner Red2 et Ox1 :



Exercice 4 : On considère les couples Fe3+/Fe et O2/O2-.

1. Donner les valeurs des potentiels standards des deux couples.
2. A l’aide de la règle du gamma déduire le sens naturel de la réaction d’oxydoréduction du fer dans le dioxygène de l’air. Donner l’oxydant et le réducteur.
3. En déduire pourquoi on ne trouve pas de minerai de fer pur à la surface de la Terre. Justifier qu’il est possible par contre de trouver des minerais d’or pure.
4. Ecrire les deux demi-équations d’oxydoréduction pour les couples considérés et l’équation bilan. En déduire la forme moléculaire de l’oxyde de fer III.

### Le cas des antiseptiques et désinfectants

* 1. **Quelques exemples de solutions antiseptiques et désinfectantes et leur principe actif**

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

On distingue les antiseptiques, qui empêchent la prolifération des germes dans les tissus vivants ou à leur surface, des désinfectants, qui eux, tuent les germes présents en dehors de l’organisme.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Exemples : l’eau oxygénée (couple redox H2O2/ H2O), les solutions de permanganate de potassium (couple redox MnO4-/Mn2+), les solutions de diiode comme la bétadine (couple redox I2/I-), l’eau de Javel (couple redox ClO-/Cl-).

Exercice 5 : pour les trois couples redox précédents.

1. Donner la valeur du potentiel standard et vérifier qu’il s’agit effectivement de bons oxydants.
2. Donner les demi-équations correspondant.
   1. **Concentration d’une solution**

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Exercice 6 : On trouve en pharmacie des sachets contenant 0,25 g de permanganate de potassium solide : la dissolution du contenu d’un sachet dans 2,5 L d’eau permet d’obtenir une solution violette qui peut être utilisée comme antiseptique externe.

1. À température ordinaire, le permanganate de potassium est un solide gris-violet de formule KMnO4. Écrire la formule de la solution aqueuse antiseptique.
2. Calculer la masse molaire du permanganate de potassium.
3. Calculez la concentration massique puis la concentration molaire de la solution obtenue.
4. L’ion permanganate  fait partie du couple redox  / Mn2+.

Recopiez les affirmations **exactes** et éliminez les autres :

* Les propriétés antiseptiques de la solution sont dues au caractère oxydant de l’ion permanganate.
* L’ion permanganate est un bon oxydant, ce qui confère à la solution des propriétés antiseptiques.
* Le caractère réducteur de l’ion  fait de lui un bon antiseptique externe.
* L’ion permanganate donne aux solutions aqueuses une coloration violette.

1. Écrire la demi-équation correspondant au couple redox  / Mn2+
2. Pourquoi ne faut-il jamais mélanger une solution de permanganate de potassium avec une solution d’acide chlorhydrique ? Écrire l’équation de la réaction qui a lieu.

Informations : Le dichlore Cl2 est un gaz verdâtre très toxique. L’ion chlorure du couple Cl2/Cl– est un bon réducteur de l’ion permanganate.