

CHAPITRE VI. oxydants et réducteurs

Objectifs :

- Définir un oxydant, un réducteur
- Écrire une réaction d'oxydo-réduction
- Déterminer le nombre d'oxydation d'un élément

1

Définitions

- A l'origine, oxydation = réaction avec l'oxygène
 - En fait :
 - Oxydation : perte d'électron(s)
 - Réduction : gain d'électron(s)
 - Exemple :
 - $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$
 - $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ (solide, métal)

2

Ox + ne- = Red

- Oxydant : réactif capable de provoquer une oxydation
 - Capable de recevoir un ou des électrons
 - $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- = 2\text{I}^-$ ou $\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$
- Réducteur : réactif capable de provoquer une réduction
 - Capable de donner des électrons
 - $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

3

Réaction d'oxydo-réduction

- Réaction entre un oxydant et un réducteur, qui vont échanger un ou des e-
 - $\text{Ox1} + \text{Red2} = \text{Red1} + \text{Ox2}$
 - Se décompose en 2 ½ réactions
 - i.e. $\text{Ox1} + \text{ne}^- = \text{Red1}$
 - $\text{Red2} = \text{Ox2} + \text{ne}^-$
- Comme pour les acides, on parle d'ox fort ou faible
 - Fort : forte tendance à capter un électron
 - La réaction est orientée vers l'ox et red **Forts** vers ox et red *faibles*

4

Convention d'écriture

- Couple red-ox
 - on écrit le couple TOUJOURS avec l'oxydant en premier **Ox/Red** $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$

5

Réaction plus générale

- Combustion du méthane par le dioxygène en phase gazeuse
 - $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- est aussi une réaction redox bien qu'on ne voit pas d'espèce chimique chargée.
 - transfert d'électrons du carbone vers l'oxygène.
 - Le méthane, donneur d'électrons, constitue le réducteur
 - O_2 , capteur d'électrons, est l'oxydant.

6

Etat d'oxydation et nombre d'oxydation.

- $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$
- l'élément cuivre est intervenu dans divers **états d'oxydation** :
 - le cuivre métallique (Cu)
 - l'ion cuivre (Cu^{2+}) en solution aqueuse
- La charge de l'espèce chimique caractérise l'état d'oxydation.
- L'oxydant Cu^{2+} a un nombre de charges de +2 supérieur à celui du réducteur le cuivre métallique (charge = 0)

7

Nombre d'oxydation

- Si l'espèce chimique est monoatomique
 - nombre d'oxydation = charge de l'atome
 - Notation par chiffres romains
 - ex : Cu^{2+} : cuivre dans un état d'oxydation 2 et Cu dans un état d'oxydation 0
 - Cu (+II) et Cu (0)
- Objectif : déterminer le nombre d'oxydation de MOLECULES

8

Oxydation des molécules

- L'état d'oxydation d'un élément dépendra du nombre d'oxydation de chacun des atomes de la molécule
- Définir les nombres d'oxydation : considérer la molécule comme un assemblage d'ions monoatomiques.
- Les électrons de liaison covalente sont arbitrairement attribués à l'atome le plus *électronégatif*.
- Chaque liaison est supposée purement ionique. La charge des atomes est son nombre d'oxydation dans la molécule

9

Vérification des N. Ox.

- la somme des N. Ox. de chacun des atomes est égale à la charge portée par cette espèce

• A retenir

- **Le N. Ox. d'un atome = charge fictive si les électrons de liaison sont attribués à l'éléments le plus électronégatif. Le n.o. est notée en chiffres romains.**

10

Méthode

- Isoler les espèces chimiques covalentes.
 - Ex : $\text{KMnO}_4 = 2$ ions, K^+ de n.o. égal à +I et MnO_4^- , espèce covalente.
- Etablir la structure de LEWIS des espèces covalentes en faisant apparaître tous les électrons de valence (doublets de liaisons et doublets libres).
- Attribuer les électrons d'une liaison à l'atome le plus **électronégatif**.

11

Méthode, suite

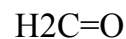
- Le N Ox. = différence entre le nombre d'électrons de valence à l'état atomique et le nombre d'électrons qui lui a été attribué à la suite de la nouvelle répartition
- Exemples
 - O_2 Lewis $\text{O}=\text{O}$ espèce symétrique
 - $\text{O}:\text{O}$ chaque O = 6 elec périphériques comme dans O atomique : **no = 0 O(0)**

12



- H_2O = Lewis $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$
 - Electronégatif ?
 - Données selon exp. O : 3,4 et H : 2,2
 - nouvelle écriture fictive $\text{H} : \ddot{\text{O}} : \text{H}$
- Elec périphériques : H : 0 et O : 8
- no H = +1 H (I) et no O = -2 O(-II)

13



$\text{H}:\text{C}::\ddot{\text{O}}$ Electronégativités C : 2,5 O : 3,4 H : 2,2
H

Nb d'e- périphériques

H : 0 H(+I)

C : 4 C(0)

O : 8 O(-II)

14



- Charge globale = -1
- Systématiquement (95%) O(-II) et H(+I)
- Cohérent avec la charge globale (-2+1)



- $\text{no}(\text{Mn}) + 4*\text{no}(\text{O}) = -1$ $\text{no}(\text{Mn}) = +\text{VII}$

15

Réaction d'oxydoréduction

- Augmentation du no = OXYDATION
- Diminution du no = REDUCTION
- Dans une réaction chimique :
 - si un « no » varie au cours d'une réaction :
réaction d'oxydoréduction
 - Ex : $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$
 - Carbone : C(-IV) \longrightarrow C(-II)
 - Chlore : Cl (0) \longrightarrow Cl(-I)

16

Équilibrer une réaction

- Objectif : équilibrer une réaction complexe sans préalable sur le mécanisme
- Concept à retenir : conservation de la somme des nombres d'oxydation
- Ex : $\text{Cu} + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

Cu(0)	Cu(+II)	N(+V)	N(+II)	Δno = 2
				Δno = 3

On multiplie le Cu par 3 et le N par 2, puis on égalise le reste

$$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$$

17

notion de pile

Objectifs

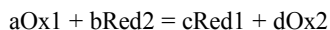
Décrire une pile redox

Calculer la force électromotrice d'une pile

18

Oxydo-réduction : électrolyse

- Oxydoréduction = échange d'électrons
– Électricité !!

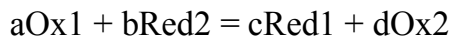


$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln K$$

$$\text{Avec } K = \frac{(\text{Ox2})^d (\text{Red1})^c}{(\text{Ox1})^a (\text{Red2})^b}$$

Où () = P si phase gazeuse...

19



- Si échange de n électrons entre les deux couples ox/red : travail électrique = $W_{el} = -E \cdot n \cdot F$
- Avec E = force électromotrice (fem)
F = constante de Faraday = 96500 Coulombs

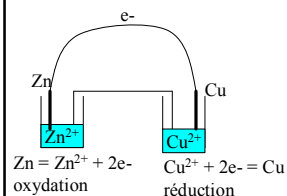
Réaction réversible : $\Delta G = E$

- On écrit $E = E^\circ - RT \cdot \ln \frac{(\text{Ox2})^d (\text{Red1})^c}{(\text{Ox1})^a (\text{Red2})^b}$

$$E = E^\circ - 0,06/n \log \frac{(\text{Ox2})^d (\text{Red1})^c}{(\text{Ox1})^a (\text{Red2})^b}$$

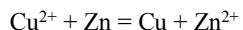
20

pile



Anode : site de l'oxydation

Cathode : site de la réduction



$$E = E^\circ - 0,06/2 \log \frac{(\text{Zn}^{2+})}{(\text{Cu}^{2+})} \quad E^\circ = 1,1 \text{ Volts}$$

23

½ pile

- Une pile = 2 ½ piles mises en contact
- ½ pile = couple redox : ox/red
- Chaque couple possède une « fem » standard E°.
- Mais on ne peut mesurer qu'une différence de fem ΔE.
- On choisit un couple de référence : H⁺/H₂ : E° = 0

22

- On peut exprimer les couples ox/red par rapport à H⁺/H₂
- Implique une hiérarchie dans les couples ox/red
- Un couple peut oxyder ou réduire selon le couple mis en face.
- Classement par ordre décroissant de E°
 - Un couple va oxyder les couples de E° plus faibles
 - Il sera oxydé par un couple de E° plus grand

23

Relation pot Electrode : electronégativité

- Si E° **élevé** pour couple :
 - **FORT** pouvoir **oxydant** de la forme oxydée : (capte facilement les e-)
 - **faible** pouvoir réducteur de la forme réduite (cède difficilement les e-)
- Certaines entité ne peuvent être qu'oxydantes, si leur nombre d'oxydation est maximal (MnO₄⁻) ou que réductrices (F) si ce nombre est minimal.

24

Rôle d'un couple ox/red

- Un couple ox/red va jouer le rôle d'ox ou de red selon le couple qui lui est opposé.
- La réaction entre 2 couples : entre la forme oxydée du couple le plus oxydant et la forme réduite du couple le moins oxydant

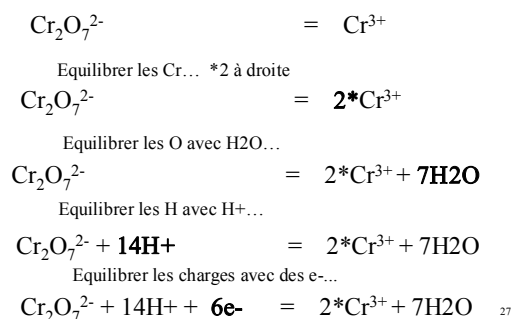
25

Équilibrage

- 1/ équilibrer les éléments sauf l'oxygène O et l'hydrogène H
- 2/ équilibrer l'oxygène avec le composé H₂O
- 3/ équilibrer l'hydrogène avec le composé H⁺
- 4/ équilibrer les charges à l'aide d'électrons
- Cr₂O₇²⁻/ Cr³⁺ ou Cr(+VI) / Cr(III) (rappel : ox / red)
- oxydant à gauche, red à droite

26

exemple



27

Influence du pH sur E

- Si la 1/2 réaction fait intervenir des ions H₃O⁺ ou OH⁻, on écrit la relation faisant intervenir leur concentration, donc le pH...
 - ex : couple Cr₂O₇²⁻/ Cr³⁺ ou Cr(+VI) / Cr(III)
 - Cr₂O₇²⁻ + 14H₃O⁺ + 6e⁻ = 2Cr³⁺ + 21H₂O
 - E = E° - 0,01.log[Cr³⁺]²/([Cr₂O₇²⁻][H₃O⁺]¹⁴)
 - Selon le couple, le potentiel d'une pile variera avec le pH !

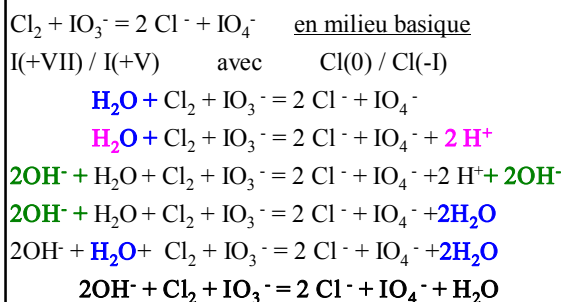
28

Milieu acide

- Fin de l'équilibrage = H⁺ à gauche (réactif) : réaction favorisée en milieu acide
- Sinon (H⁺ à droite du =) : favorisée en milieu basique (riche en OH⁻)
- on va donc ajouter OH⁻ des deux cotés pour faire apparaître le concept d'ions basiques

29

Exemple



30

Ox	Red	E° (V)
MnO_4^-	Mn^{2+}	+1.51
Ag^+	Ag	+0.81
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}	+0.35
H^+	H_2	+0.00
Zn^{2+}	Zn	-0.76
SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	-1.12
Na^+	Na	-2.71

31

alcootest

- doser la quantité d'éthanol de l'air expiré (pour connaître celle dans le sang).
 - Ethanol (CH_3CHOH)= réducteur
 - Air expiré + dichromate de potassium (2K^+ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, orange), dans H_2SO_4 concentré.
- L'éthanol est oxydé par le dichromate en éthanal (CH_3CHO) puis en acide acétique.
 - le dichromate est réduit en Cr^{3+} (vert)

32

Réaction redox

$$3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{aq}) + 2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq}) + 16 \text{H}^+ (\text{aq}) = 3 \text{CH}_3\text{COOH} (\text{aq}) + 4 \text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 11 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$$

33

Mesure du pH

- Mesure par voie électrochimique
- 1/2 pile H^+/H_2

$$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$$

$$E = E^\circ - 0,03 \log \frac{P(\text{H}_2)}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = -0,06\text{pH}$$
 si $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$
- en la couplant à une autre pile H^+/H_2 avec $[\text{H}_3\text{O}^+]$ différente, dont on souhaite mesurer le pH
- on mesure $\Delta E = 0,06 \text{ pH}$

34

CHAPITRE VIII

Équilibre solide - liquide

Objectifs:

- Définir le produit de solubilité
- Connaître la solubilité d'un soluté
- Prévoir la précipitation d'un soluté

35

Dissolution

- La dissolution d'un soluté dans un solvant n'est pas réalisable à l'infini.
- **Solubilité** : quantité d'un corps soluble dans un volume donné (varie avec le solvant et la T°)
- Limite de solubilité : **solution saturée**

36

Ajout de sel

- Au fur et à mesure de l'ajout de sel : dissolution
- Après saturation
 - La dissolution continue mais est compensée par le retour des ions sous forme solide (précipité)
 - Solvant = H₂O
 - $\text{KCl(s)} = \text{K}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
- **Équilibre** entre le solide et le liquide

37

Constante d'équilibre

- On a donc un équilibre solide – liquide
- Constante d'équilibre de la « réaction »
- $$\text{AB(s)} = \text{A}^+(\text{aq.}) + \text{B}^-(\text{aq.})$$
- $$\mathbf{K} = a(\text{A}^+) \cdot a(\text{B}^-) / a(\text{AB}) = \mathbf{a(\text{A}^+) \cdot a(\text{B}^-)}$$
- Constante de solubilité : K_s ou Produit de solubilité**
- Pas de dimension, pas d'unité, $\text{AB(s)} = n\text{A}^+(\text{aq.}) + m\text{B}^-(\text{aq.})$
- $$\mathbf{K} = \mathbf{a(\text{A}^+)^n \cdot a(\text{B}^-)^m}$$
- : implique une solution saturée

38

exemples

- $\text{Mg(OH)}_2 = \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$
- $\text{K}_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$

- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 2\text{K}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- $\text{K}_s = [\text{K}^+]^2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$

39

Prévisions

- On compare le produit des concentrations au K_s
- En posant $M = [\text{A}^-][\text{B}^+]$ au temps t
- *On a équilibre si $M = K_s$*
- **M < K_s** : système hors-équilibre, M augmente : **dissolution** du solide
- **M = K_s** : équilibre
- **M > K_s** : hors-équilibre, M diminue : création de solide : **précipitation**.
- précipitation : formation de solide par mélange de deux solutions limpides

40

Solubilité

- Soit un composé ionique AB, dissocié en A⁺ et B⁻
 - A la saturation on a $[\text{A}^+] = [\text{B}^-]$ (toujours vrai !)
- On pose $S = \text{solubilité} = [\text{A}^+] = [\text{B}^-]$
- Donc $\text{K}_s = [\text{A}^+] + [\text{B}^-] = S^2$
- $$S = K^{1/2}$$
- De façon générale : $\text{A}_m\text{B}_n = [\text{A}^+]^m + [\text{B}^-]^n$
- $$S = [\text{A}^+]/m = [\text{B}^-]/n \text{ ou } [\text{A}^+] = S \cdot m$$
- $$\text{K}_s = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$

41

K_s (AgCl) = 1,8 10⁻¹⁰ à 25°C. Solubilité du chlorure d'argent dans l'eau ?

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S \text{ et } \text{K}_s = S^2$$

$$\text{On calcule donc : } S = K^{1/2} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

K_s = 3,9 10⁻¹¹ pour CaF₂ ; Solubilité de CaF₂ à 25°C

$$\text{On trouve } [\text{Ca}^{2+}] = S \text{ et } [\text{F}^-] = 2.S ;$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = S \cdot 4.S^2 = 4.S^3 = \text{K}_s$$

$$S = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

42

Exemple

- $\text{Fe}(\text{OH})_2$ $K_s = 7,94 \cdot 10^{-16}$ à 25°C
- Solubilité ?
- On note : $\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$
- $K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$
- $S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{2^2 \cdot 1}} = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$
- $[\text{OH}^-] = 2S = 2(5,8 \cdot 10^{-6}) = 11,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

43

- Soit 10 mL d'une solution à $c_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$; on verse un volume v (mL) d'une solution à $c_2 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Ag}^+ \text{NO}_3^-$. « v » pour qu'il y ait précipitation d'AgCl ?

• $K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$ pour AgCl $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$
la constante $K = 1 / K_s$ est très grande.

- Quand le précipité se forme, la relation suivante est vérifiée : $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s$ avec $K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$
- objectif : Exprimer les concentrations des ions en fonction de v et chercher la valeur de « v » tq cette relation soit vérifiée.

44

Initialement, la concentration des ions Cl^- est de $c_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$; quand on ajoute v mL de solution de AgNO_3 , la concentration devient :

$$[\text{Cl}^-] = c_1 \cdot 10 / (10 + v) = 0,01 \cdot 10 / (10 + v) \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration en Ag^+ vaut :

$$[\text{Ag}^+] = c_2 \cdot v / (10 + v) = 0,01 \cdot v / (10 + v) \text{ mol.L}^{-1}$$

au début de précipitation :

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s = 0,01^2 \cdot v \cdot 10 / (10 + v)^2$$

45

simplification

Le volume v à verser est très petit par rapport à 10 mL, l'équation donnant v se simplifie en :

$$v = 10 \cdot K_s / 0,01^2 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mL}$$

la précipitation a lieu dès la première goutte versée.

Simplification valide

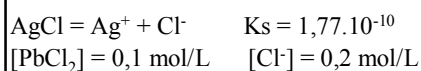
46

Modification de S

- S de AmBn est modifiée si on ajoute un autre composé comportant A ou B.
- L'ion A ou B ajouté ou déjà présent provoque une réaction dans le sens de la formation de AmBn (Le Chatelier !)
- C'est « l'effet d'ion commun »
 - Ex : solubilité de AgCl dans une solution de PbCl_2 ?
 - Ex : solubilité d'hydroxydes métalliques en fonction du pH ?

47

Résolution



Pour AgCl : $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S^2$

Soit S' = solubilité de AgCl dans PbCl_2

On note $[\text{Cl}^-] = S' + 0,2$

K_s reste constant : $K_s = [S' + 0,2][\text{Ag}^+] = [S' + 0,2] \cdot S'$

On en déduit S' ...

48

- Les composés très solubles sont ceux qui libèrent
- soit l'un des cations alcalins Li^+ , Na^+ ou K^+
- soit le cation ammonium NH_4^+
- soit l'anion nitrate NO_3^- .

- Le plus souvent S augmente avec la température

49

Précipitation sélective

- On introduit une solution dans un mélange et deux précipités différents du même cation peuvent se former...
- Précipitation simultanée ou successive ?
- Qui se forme en premier ?
- Si précipités du même type (AgCl et AgBr), la plus faible valeur de K_s précipite le premier.
- Si l'écart entre K_{s1} et K_{s2} est grand (facteur supérieur à 100), le second précipité n'apparaît que lorsque la réaction de précipitation du premier est quasiment totale.

50