

Cours S2 C.3 : Réaction d'oxydoréduction

Définitions

- Réduction : réaction chimique dans laquelle l'oxydant Ox d'un couple redox accepte n électrons pour former le réducteur Red associé ; $Ox + n e^- = Red$. Le n.o. de l'élément réduit diminue.
- Oxydation : réaction chimique dans laquelle le réducteur Red d'un couple redox cède n électrons pour former l'oxydant Ox ; $Red = Ox + n e^-$. Le n.o. de l'élément oxydé augmente.
- Pouvoir oxydant : caractérise la capacité d'un oxydant d'un couple redox à réagir (lors de sa réduction). Plus le potentiel standard E° est élevé plus le pouvoir oxydant est fort (il réagit plus).
- Pouvoir réducteur : caractérise la capacité d'un réducteur d'un couple redox à réagir (lors de son oxydation). Plus le potentiel standard E° est faible plus le pouvoir réducteur est fort (il réagit plus).
- Réaction d'oxydoréduction : réaction chimique entre un réducteur Red₁ et un oxydant Ox₂ de deux couples redox différents. Red₁ est oxydé en Ox₁ et Ox₂ est réduit en Red₂.

Équilibrage de l'équation d'une réaction d'oxydoréduction

- Les électrons n'existent pas en solution aqueuse, ils doivent être obligatoirement échangés entre un réducteur et un oxydant de deux couples redox (ou transiter par un circuit électrique). Pour obtenir l'équation d'une réaction d'oxydoréduction entre un réducteur Red₁ et un oxydant Ox₂ de deux couples redox, Ox₁/Red₁ (n_1) et Ox₂/Red₂ (n_2), il faut le même nombre d'électrons échangés.
- Si $n_1 = n_2 = n_{\text{éch}}$ = nombre d'électrons échangés, on additionne les demi-équations électroniques correspondant à l'oxydation de Red₁ et de la réduction de Ox₂ en simplifiant les électrons et les éventuelles autres espèces chimiques (H₂O, H₃O⁺, HO⁻, etc) présentes des deux côtés.
- Si $n_1 \neq n_2$, on détermine les nombres entiers x et y tels que : $x \times n_1 = y \times n_2 = n_{\text{éch}}$ soit le plus petit et on fait la combinaison linéaire pondérée (avec les coefficients x et y) des demi-équations électroniques de l'oxydation de Red₁ et de la réduction de Ox₂ en simplifiant les électrons et les éventuelles autres espèces chimiques (H₂O, H₃O⁺, HO⁻, etc) présentes des deux côtés.

Exemple : oxydation du sodium Na_(s) par l'ion permanganate MnO₄⁻ (ce dernier est réduit)

Na⁺ / Na_(s) : (1) $Na^+ + e^- = Na_{(s)}$ ($n_1 = 1$) \Leftrightarrow Na_(s) est le réducteur qui va être oxydé dans le sens inverse (-1) : $Na_{(s)} = Na^+ + e^-$ (oxydation)

MnO₄⁻ / Mn²⁺ : (2) $MnO_4^- + 8 H_3O^+ + 5 e^- = Mn^{2+} + 12 H_2O$ ($n_2 = 5$) \Leftrightarrow MnO₄⁻ est l'oxydant qui va être réduit dans le sens direct (2) : $MnO_4^- + 8 H_3O^+ + 5 e^- = Mn^{2+} + 12 H_2O$ (réduction)

de plus $n_1 \neq n_2 \Rightarrow$ donc on choisit $x = n_2 = 5$ et $y = n_1 = 1 \Leftrightarrow x \times n_1 = y \times n_2 = n_{\text{éch}} = 5$ (PPCM)

$1 \times (2) + 5 \times (-1) \Rightarrow MnO_4^- + 8 H_3O^+ + 5 Na_{(s)} = Mn^{2+} + 12 H_2O + 5 Na^+$ à pH = 0

ATTENTION :

- On ne peut pas combiner des demi-équations électroniques qui ne sont pas équilibrées avec la même convention (par exemple l'une à pH = 0 et l'autre à pH = 14).
- Au final, l'équation ne doit pas mélanger les espèces H⁺, H₃O⁺ et HO⁻.

Prévision graphique

- Lorsqu'on mélange un oxydant Ox₂ et un réducteur Red₁ l'utilisation de l'échelle redox permet de prévoir leur réactivité potentielle ; on peut envisager deux cas.

- On observe que si $E_2^\circ > E_1^\circ \Leftrightarrow E_2^\circ - E_1^\circ > 0$ (ci-contre)
 $\Leftrightarrow \text{Ox}_2$ est en haut à gauche et Red_1 est en bas à droite ;
 les deux réactifs ont un pouvoir oxydant et réducteur supérieur à ceux des produits, ils sont dits « incompatibles », c'est-à-dire qu'ils ne peuvent pas coexister en même temps dans le milieu ;
 il faut envisager une réaction d'oxydoréduction spontanée ($K^\circ > 1$) entre les deux réactifs : $\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 = \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$ (à équilibrer)
 elle pourra même être quasi-totale ($K^\circ > 10^4$) si $E_2^\circ - E_1^\circ > 0,25 \text{ V}$ (il y a disparition du réactif limitant $\Rightarrow \xi \approx \xi_{\text{max}}$).

- On observe que si $E_2^\circ < E_1^\circ \Leftrightarrow E_2^\circ - E_1^\circ < 0$ (ci-contre)
 $\Leftrightarrow \text{Ox}_2$ est en bas à gauche et Red_1 est en haut à droite ;
 les deux réactifs ont un pouvoir oxydant et réducteur inférieur à ceux des produits, ils sont dits « compatibles », c'est-à-dire qu'ils peuvent coexister en même temps dans le milieu ;
 il faut envisager une réaction d'oxydoréduction limitée ($K^\circ < 1$) entre les deux réactifs : $\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 \rightleftharpoons \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$ (à équilibrer)
 elle pourra même être négligée ($K^\circ < 10^{-4}$) si $E_2^\circ - E_1^\circ < -0,25 \text{ V}$ (la composition est quasi-constante $\Rightarrow \xi \approx 0$).

Médiamutation : cas des espèces du fer $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}_{(s)}$

$(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}) ; \text{Fe}^{2+} + 2 e^- = \text{Fe}_{(s)} ; E_1^\circ = -0,44 \text{ V} ; n_1 = 2 ;$

$(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) ; \text{Fe}^{3+} + 1 e^- = \text{Fe}^{2+} ; E_2^\circ = 0,77 \text{ V} ; n_2 = 1 ;$

Que se passe-t-il si on introduit Fe^{3+} et $\text{Fe}_{(s)}$ en solution ?

$E_2^\circ > E_1^\circ \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$ est l'oxydant le plus fort et $\text{Fe}_{(s)}$ est le réducteur le plus fort

$E_2^\circ - E_1^\circ = 0,77 - (-0,44) = 1,21 \text{ V} \Rightarrow K^\circ > 10^4 \Rightarrow$ la réaction est quasi-totale

Les 2 espèces Fe^{3+} (oxydant) et $\text{Fe}_{(s)}$ (réducteur) ne peuvent pas coexister en solution.

La réaction donne le même produit ici Fe^{2+} , l'un des deux réactifs doit « disparaître »

\Rightarrow c'est une médiamutation : $2 \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}_{(s)} = 3 \text{Fe}^{2+} ; n_{\text{éch}} = 2 = n_1 = 2 \times n_2$

Dismutation : cas d'une espèce instable le cuivre (I) Cu^+

$(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+) ; \text{Cu}^{2+} + 1 e^- = \text{Cu}^+ ; E_1^\circ = 0,16 \text{ V} ; n_1 = 1 ;$

$(\text{Cu}^+ / \text{Cu}_{(s)}) ; \text{Cu}^+ + 1 e^- = \text{Cu}_{(s)} ; E_2^\circ = 0,52 \text{ V} ; n_2 = 1 ;$

Que se passe-t-il si on introduit Cu^+ en solution ?

$E_2^\circ > E_1^\circ \Rightarrow \text{Cu}^+$ est à la fois l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort

$E_2^\circ - E_1^\circ = 0,52 - 0,16 = 0,36 \text{ V} \Rightarrow K^\circ > 10^4 \Rightarrow$ la réaction est quasi-totale

L'ion Cu^+ doit « disparaître », il n'existe quasiment pas en solution, on dit qu'il est instable

\Rightarrow c'est une dismutation : $2 \text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}_{(s)} ; n_{\text{éch}} = 1 = n_1 = n_2$

