

1. Qu'est-ce qu'une réaction d'oxydoréduction ?

La plupart des réactions mises en œuvre dans les *chapitres 2, 3 et 4* étant des réactions d'oxydoréduction, quelques rappels de cours de Première S sont nécessaires.

1.1 Un exemple de réaction d'oxydoréduction

Activité 1

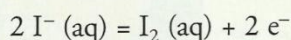
Comment définir un couple oxydant / réducteur ?

- Introduire environ 1 mL de solution de chlorure de fer (III), $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$, dans un tube à essai T_1 , puis ajouter 3 mL de solution incolore d'iodure de potassium, $\text{K}^{+}(\text{aq}) + \text{I}^{-}(\text{aq})$; boucher et agiter. Observer [Doc. 1a].
- Ajouter ensuite 2 mL de cyclohexane ; boucher, agiter puis laisser décanter [Doc. 1b].
- Prélever un peu de la solution constituant la phase inférieure, l'introduire dans un tube à essai T_2 et ajouter goutte à goutte une solution d'hydroxyde de sodium, $\text{Na}^{+}(\text{aq}) + \text{HO}^{-}(\text{aq})$ [Doc. 1c].

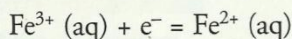
1. Qu'observe-t-on ? Comment interpréter ces observations ?
2. Quels couples oxydant / réducteur met en jeu cette réaction ?
3. En déduire l'équation de la réaction entre les ions fer (III) et iodure.

> Exploitation

- La coloration rose de la phase organique (phase supérieure du tube T_1) est caractéristique de la présence de diiode I_2 . Des molécules de diiode se sont donc formées selon le schéma formel :



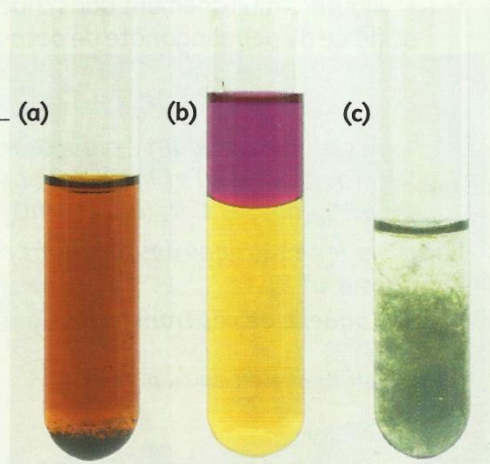
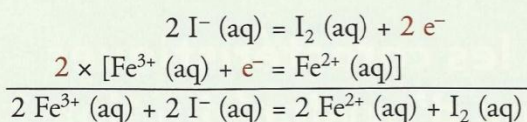
La couleur du précipité formé dans le tube T_2 montre que les ions fer (II) Fe^{2+} sont présents dans la phase inférieure du tube T_1 . Les ions fer (III) ont donc gagné des électrons pour donner des ions fer (II) Fe^{2+} selon le schéma formel :



- L'ion fer (III), qui peut **capter un électron**, est donc un **oxydant** : il est réduit en son réducteur conjugué, l'ion fer (II). Ces deux espèces forment le couple oxydant / réducteur : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

L'ion iodure, qui peut **céder un électron**, est donc un **réducteur** : il est oxydé en son oxydant conjugué, le diiode. Ces deux espèces forment le couple oxydant / réducteur : $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^{-}(\text{aq})$.

- L'équation de la réaction peut être obtenue en combinant les demi-équations d'oxydoréduction, de façon à ce que les ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{I}^{-}(\text{aq})$ soient les réactifs et que les électrons transférés n'apparaissent pas dans le bilan, car ils n'existent pas en solution aqueuse¹ :



Doc. 1 Tube T_1 après réaction (a) ; après décantation (b). Tube T_2 : précipité d'hydroxyde de fer (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ caractérisant les ions Fe^{2+} (c).

1. Pour écrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction, il faut repérer, dans les demi-équations, l'oxydant et le réducteur qui vont réagir et les placer dans le premier membre de chaque égalité.

Il faut éventuellement ajuster les nombres stœchiométriques de ces demi-équations de façon à ce que le nombre d'électrons gagnés par l'oxydant soit égal au nombre d'électrons cédés par le réducteur.

L'équation s'obtient en faisant la somme des demi-équations. Ainsi, aucun électron n'apparaît dans l'équation de la réaction.

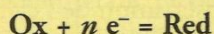
En Terminale, le signe = remplace la flèche $\rightarrow$ dans l'écriture des équations des réactions chimiques. La justification de ce choix sera faite au chapitre 5.

1.2. Définitions

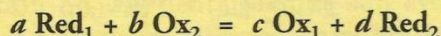
Le résultat établi au *paragraphe 1.1* est général.

- Un oxydant est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons ; un réducteur est une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

- Un couple d'oxydoréduction Ox / Red est constitué par un oxydant et un réducteur conjugués, c'est-à-dire reliés par une écriture formelle appelée demi-équation d'oxydoréduction :



- Une réaction d'oxydoréduction met en jeu un transfert d'électrons du réducteur Red_1 d'un couple oxydant / réducteur vers l'oxydant Ox_2 d'un autre couple oxydant / réducteur :



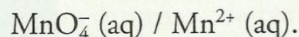
Par convention, les espèces conjuguées d'un couple d'oxydoréduction sont toujours écrites dans l'ordre :

oxydant / réducteur

1.3. Établissement d'une demi-équation d'oxydoréduction

Les réactions étudiées dans l'*activité préparatoire A*, page 21, constituent des exemples de réaction d'oxydoréduction.

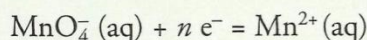
Les ions permanganate MnO_4^- (aq) et manganèse (II) Mn^{2+} (aq) forment le couple oxydant / réducteur :



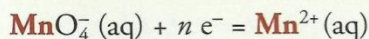
La demi-équation d'oxydoréduction est plus complexe à établir que celles du *paragraphe 1.1*.

Comme précédemment, cette demi-équation doit respecter la conservation des éléments [Doc. 2] et des charges, d'où la méthode suivante :

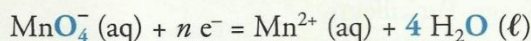
1. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction sous la forme :



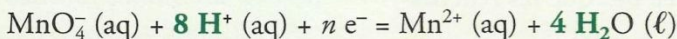
2. Assurer ou vérifier la **conservation de l'élément manganèse** :



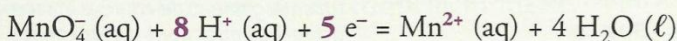
3. Assurer la **conservation de l'élément oxygène** à l'aide de molécules d'eau qui constituent le solvant :



4. Assurer la **conservation de l'élément hydrogène** à l'aide d'ions hydrogène hydratés H^+ (aq) :



5. Assurer la **conservation de la charge** à l'aide d'électrons :



TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE DE CHIMIE.

PREMIERE PARTIE.

De la formation des fluides aëriiformes & de leur décomposition ; de la combustion des corps simples & de la formation des acides.

CHAPITRE PREMIER.

Des combinaisons du calorique & de la formation des fluides élastiques aëriiformes.

C'EST un phénomène constant dans la nature ; & dont la généralité a été bien établie par Boerhaave, que lorsqu'on chauffe un corps

Tome I.

A

Doc. 2 Dans son « Traité de chimie » paru en 1789, Antoine LAVOISIER fait état de ses expériences sur la conservation des éléments et consacre plusieurs chapitres à l'oxydation des métaux.

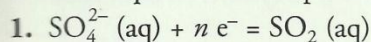
Exercice d'entraînement

Oxydations de l'acide oxalique et du dioxyde de soufre

Établir les demi-équations d'oxydoréduction des couples rencontrés dans l'activité préparatoire A :

a. $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_2(\text{aq})$; b. $\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$.

a. Demi-équation du couple $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_2(\text{aq})$

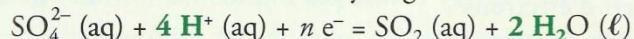


2. Conservation de l'élément soufre assurée.

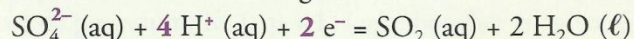
3. Conservation de l'élément oxygène :



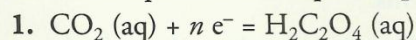
4. Conservation de l'élément hydrogène :



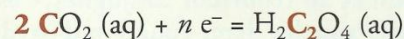
5. Conservation de la charge :



b. Demi-équation du couple $\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$

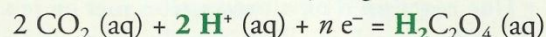


2. Conservation de l'élément carbone :

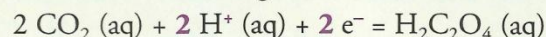


3. Conservation de l'élément oxygène réalisée.

4. Conservation de l'élément hydrogène :



5. Conservation de la charge :



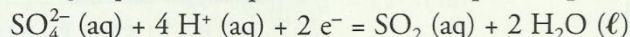
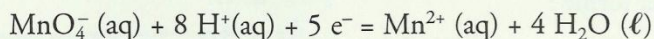
> Pour s'entraîner : Ex. 1, 2 et 3

2. Comment distinguer une transformation rapide* d'une transformation lente ?

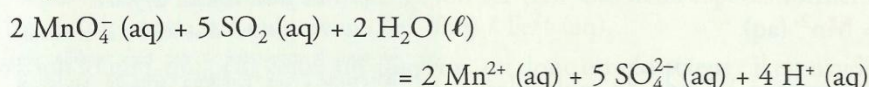
Les expériences présentées dans l'activité préparatoire A, page 21 montrent que la durée d'évolution des systèmes chimiques est variable. Nous allons donc à présent étudier le déroulement temporel des réactions chimiques, c'est-à-dire leur **cinétique**.

2.1. Une transformation instantanée

Exploitions la première expérience de l'activité préparatoire A, page 21. La coloration violette est caractéristique des ions MnO_4^- (aq) ; sa disparition montre qu'il se produit une réaction entre ces ions et les molécules SO_2 (aq). Les demi-équations relatives aux couples mis en jeu ont été établies ci-dessus (paragraphe 1.3. et exercice d'entraînement) :



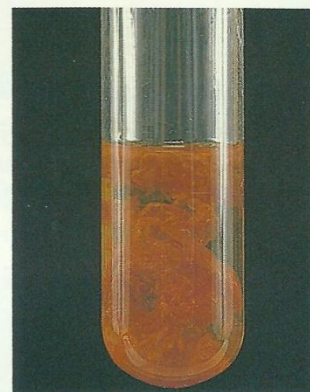
L'équation de la réaction est donc :



Tous les produits de cette réaction étant incolores et les ions MnO_4^- (aq) étant en défaut, on assiste à la décoloration totale du mélange. Par ailleurs, la décoloration est immédiate : cette transformation est donc instantanée*.

Une transformation est dite instantanée lorsque l'évolution du système est si rapide, que celle-ci semble achevée dès que les réactifs entrent en contact.

De nombreuses réactions sont instantanées ; par exemple, les réactions de précipitation [Doc. 3] ou les réactions acido-basiques [Doc. 4].



Doc. 3 L'ajout de quelques gouttes de soude dans une solution contenant des ions fer (III) provoque l'apparition immédiate d'un précipité ; les réactions de précipitation sont généralement instantanées.

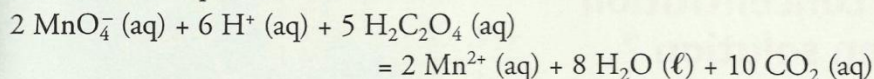


Doc. 4 L'ajout de quelques gouttes de soude dans une solution incolore de phénolphthaléine provoque un changement de couleur immédiat : les réactions acido-basiques sont instantanées.

2.2. Une transformation lente

Exploitions la deuxième expérience de l'activité préparatoire A, page 21.

La décoloration progressive de la solution est due à la réaction des ions MnO_4^- (aq) avec l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (aq). Les demi-équations relatives aux couples MnO_4^- (aq) / Mn^{2+} (aq) et CO_2 (aq) / $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (aq) mis en jeu ont été établies ci-dessus (paragraphe 1.3. et exercice d'entraînement) et conduisent à l'équation :



Tous les produits de cette réaction étant incolores et les ions MnO_4^- (aq) étant en défaut, on assiste à la décoloration totale du mélange.

L'évolution progressive de la teinte du mélange montre que la transformation chimique est lente.

Une transformation est dite lente lorsque son évolution dure de quelques secondes à plusieurs minutes, voire plusieurs dizaines de minutes.

2.3. Une transformation infiniment lente

Activité 2

Existe-t-il des transformations très lentes ?

Une solution de permanganate de potassium a été préparée par dissolution de quelques cristaux dans de l'eau distillée.

Observer les photographies du **document 5**.

La coloration violette de la solution contenant du permanganate de potassium reste inchangée au bout de quelques jours : les ions MnO_4^- (aq) ne semblent donc subir aucune réaction **[Doc. 5a]**.

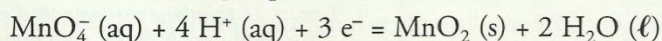
En revanche, après plusieurs mois de stockage, les parois du flacon sont couvertes d'un dépôt brun de dioxyde de manganèse MnO_2 (s) **[Doc. 5b]**.

1. Écrire l'équation de la réaction de formation de MnO_2 (s).

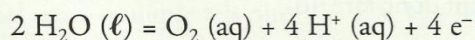
2. Comment interpréter la formation lente du dépôt ?

► Exploitation

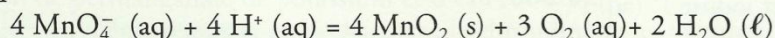
- Le dépôt brun, constitué de dioxyde de manganèse MnO_2 (s), résulte de la réduction des ions MnO_4^- (aq) selon :



Le seul réducteur présent dans le système est l'eau, qui est oxydée en dioxygène selon :

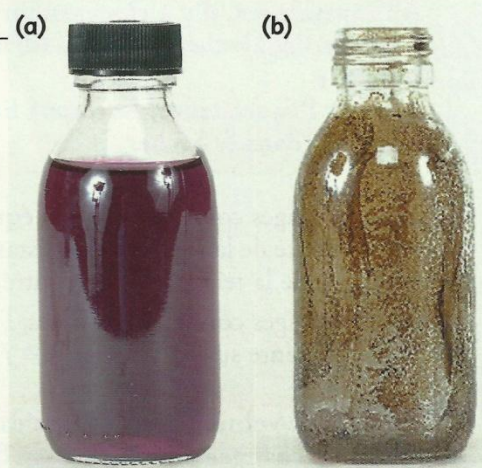


L'équation de la réaction s'en déduit :



- La formation lente du dépôt provient de la très grande lenteur de cette réaction, dans les conditions de l'expérience.

Une transformation est dite infiniment lente lorsque l'évolution du système est possible mais ne peut être appréciée, même après plusieurs jours : ce système est dit cinétiquement inerte.



Doc. 5 Après quelques jours de stockage, la solution reste violette (a). Après plusieurs mois de stockage, un dépôt brun apparaît (b).

Il existe également des systèmes qui n'évoluent pas car aucune réaction spontanée ne peut s'y dérouler [Doc. 6] : de tels systèmes sont dits stables (voir chapitre 9).

➤ Pour s'entraîner : Ex. 6 et 7

3. Comment déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution ?

3.1. Réalisation d'un dosage

Pour déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution, on réalise son **dosage**.

Pour cela, on peut faire réagir l'espèce à doser, appelée **réactif titré***, avec une autre espèce, dite **réactif titrant***, introduite en quantité connue. On réalise alors un **titrage**¹. La réaction mise en jeu, d'équation connue, est appelée **réaction de titrage**².

L'équivalence d'un titrage correspond au mélange stoechiométrique* des réactifs pour la réaction mise en jeu.

À l'équivalence, il y a changement du réactif limitant :

- avant l'équivalence, le réactif limitant est le réactif ajouté à la burette ;
- après l'équivalence, le réactif limitant est le réactif initialement introduit dans le bécher.

Dans les titrages colorimétriques, l'**équivalence** est repérée par un changement de teinte de la solution : persistance de la coloration du réactif titrant, disparition de la teinte du réactif titré, virage d'un indicateur [Doc. 7], etc.

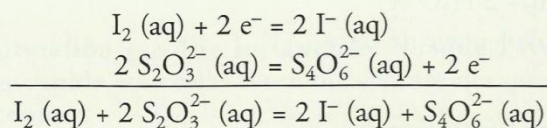
Dans les titrages conductimétriques, l'équivalence est repérée par un changement de pente sur les graphes $G = f(V_{\text{versé}})$.

Afin que le volume versé à l'équivalence V_E soit déterminé avec précision, le changement de teinte à l'équivalence doit être instantané. Cela n'est possible que si la réaction de titrage est rapide.

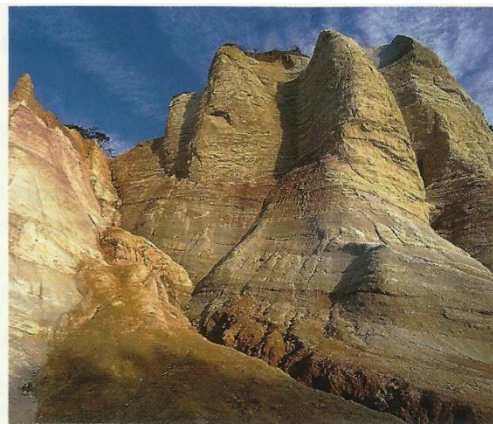
3.2. Les titrages iodométriques

L'expérience décrite à l'activité préparatoire B, page 21, avec la solution de Lugol®, montre que les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ (aq) réagissent avec les molécules de diiode I_2 (aq) selon une réaction très rapide. Elle peut donc être utilisée comme réaction de titrage.

Il se forme des ions tétrathionate $S_4O_6^{2-}$ (aq) et iodure I^- (aq) :



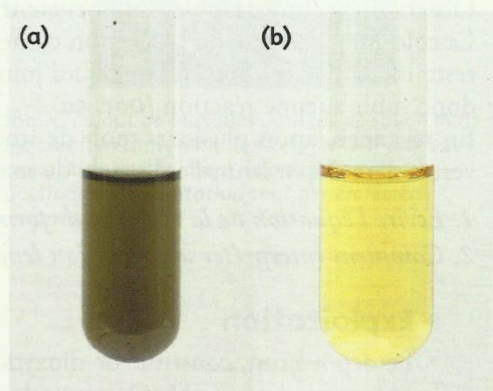
Soit $n_i(I_2)$ la quantité de diiode présent initialement dans l'échantillon à doser, de volume V_1 .



Doc. 6 Les ocres de Roussillon renferment des oxydes de fer (III) : ce mélange d'oxydes est un système stable.

1. Le terme « titrage » est employé lorsque le dosage effectué s'appuie sur une réaction chimique avec consommation des réactifs titrant et titré.

2. Le réactif à titrer peut être, suivant les circonstances, dans le bécher ou dans la burette.



Doc. 7 Le thiodène ou l'empois d'amidon s'associent avec le diiode pour donner des produits fortement colorés ; leur apparition (a) ou leur disparition (b) permet de repérer l'équivalence.

Comme cela a été vu en Première S, une réaction de titrage doit être rapide, totale et unique.

On peut utiliser un tableau d'avancement afin de déterminer la relation qui lie les quantités de matière à l'équivalence¹ :

Équation	$I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) = 2 I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$			
Quantités apportées à l'équivalence	$n_i(I_2) = C_1 \cdot V_1$	$n_E(S_2O_3^{2-}) = C_2 \cdot V_{2E}$	0	0
État final	$C_1 \cdot V_1 - x_E = 0$	$C_2 \cdot V_{2E} - 2x_E = 0$	$2x_E$	x_E

À l'équivalence : $n_i(I_2) = C_1 \cdot V_1 = \frac{C_2 \cdot V_{2E}}{2}$

Lors d'une manipulation, on a obtenu : $V_{2E} = 8,2$ mL. On peut alors calculer la quantité de diiode initialement contenu dans l'échantillon dosé puis sa concentration, en tenant compte des chiffres significatifs :

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_{2E}}{2 V_1} = \frac{0,100 \times 8,2}{2 \times 10,0} = 0,041 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 41 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

► Pour s'entraîner : Ex. 9

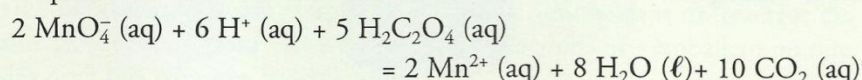
1. Nous avons choisi de noter V_E le volume à l'équivalence pour le distinguer des grandeurs à l'équilibre qui seront indicées eq dans les chapitres suivants.

4. Comment accélérer ou ralentir une transformation chimique ?

L'évolution temporelle des systèmes chimiques dépend d'abord de la nature des réactifs mis en présence. D'autres paramètres peuvent également intervenir : les grandeurs qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelées des **facteurs cinétiques**.

4.1. Influence de la concentration des réactifs

Nous avons vu au *paragraphe 2.2* qu'en milieu acide, les ions permanganate $MnO_4^- (aq)$ réagissent lentement avec l'acide oxalique $H_2C_2O_4 (aq)$. L'équation de cette réaction s'écrit :



Activité 3

La concentration est-elle un facteur cinétique ?

On dispose d'une solution acidifiée de permanganate de potassium à $C_1 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'une solution d'acide oxalique à $C_3 = 0,500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour préparer différents mélanges A, B et C de même volume V .

Soit respectivement V_1 , V_2 et V_3 les volumes de solution de permanganate de potassium, d'eau et d'acide oxalique tels que $V = V_1 + V_2 + V_3 = 20,0$ mL.

- Dans un premier temps, mélanger dans trois béchers les volumes V_1 et V_2 de solution de permanganate de potassium et d'eau [Doc. 8].
- Ajouter en même temps et en déclenchant le chronomètre les volumes V_3 de solution d'acide oxalique aux différents mélanges [Doc. 8]. Homogénéiser rapidement.
- Déterminer la durée t_d nécessaire à la disparition de la teinte rose.

1. Quel est le réactif dont l'influence de la concentration est étudiée dans cette série d'expériences ? Justifier.

2. Qu'observe-t-on et que peut-on en conclure ?

Mélange	A	B	C
V_1 (mL)	5,0	5,0	5,0
V_2 (mL)	9,0	6,0	3,0
V_3 (mL)	6,0	9,0	12,0
$[MnO_4^-]_i$ (mol · L ⁻¹)	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$
$[H_2C_2O_4]_i$ (mol · L ⁻¹)	0,150	0,225	0,300
t_d (s)	300	260	220

Doc. 8 Composition initiale des systèmes étudiés.

> Exploitation

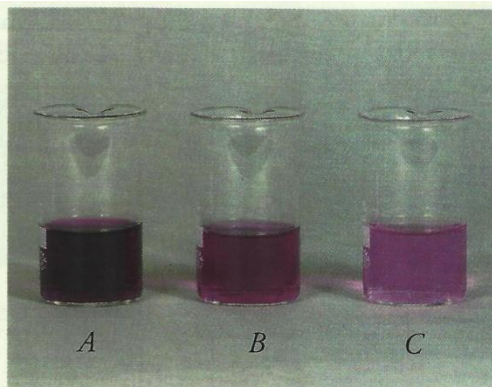
• Les mélanges utilisés ont les mêmes concentrations initiales en ions permanganate $[\text{MnO}_4^-]_i$; en revanche, leurs concentrations initiales en acide oxalique $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_i$ sont différentes : cette série d'expériences permet donc d'étudier l'influence de la concentration initiale en acide oxalique $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_i$.

• On observe que la durée t_d de disparition de la teinte rose est d'autant plus faible que $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_i$ est grande : la vitesse d'évolution croît quand $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_i$ croît [Doc. 9].

Cette observation est générale :

La vitesse d'évolution d'un système chimique est d'autant plus grande que les concentrations en réactifs sont plus importantes.

En général, cette vitesse est indépendante des concentrations en produits de la réaction.



Doc. 9 À un instant donné, la coloration est différente dans chaque bécher.

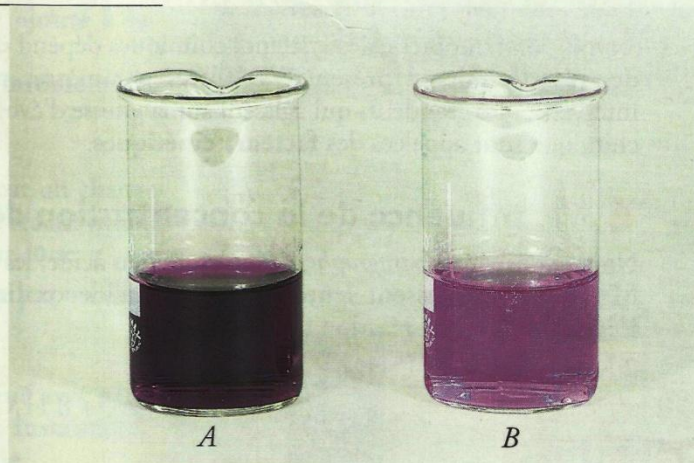
4.2 Influence de la température

Activité 4

La température est-elle un facteur cinétique ?

- Verser dans deux béchers A et B, 10,0 mL d'une solution d'acide oxalique à 0,50 mol . L⁻¹.
- Laisser le bécher A à température ordinaire et porter le bécher B à 60 °C à l'aide d'un bain-marie.
- Ajouter 3,0 mL d'une solution acidifiée de permanganate de potassium à 0,10 mol . L⁻¹ dans chacun des béchers.

Comparer les durées de décoloration t_d de chaque mélange et conclure.



Doc. 10 La décoloration est plus rapide dans le bécher B qui a été chauffé au bain-marie à 60 °C.

> Exploitation

Tandis que la coloration violette persiste plusieurs minutes dans le bécher A, elle disparaît bien plus rapidement dans le bécher B [Doc. 10].

Les deux systèmes ont la même composition initiale mais évoluent à des températures différentes.

Le temps de décoloration est d'autant plus faible que la température est plus élevée : la vitesse de disparition des ions MnO_4^- est plus grande quand la température est plus élevée.

Cette conclusion est générale :

La vitesse d'évolution d'un système chimique est d'autant plus grande que sa température est plus élevée.

> Pour s'entraîner : Ex. 11

4.3. Applications

En jouant sur les concentrations initiales et la température du milieu réactionnel, on peut modifier la vitesse d'évolution d'un système chimique.

> Accélération ou déclenchement d'une réaction chimique

- Certaines réactions sont trop lentes à la température ordinaire pour être mises en œuvre industriellement ; on les réalise donc en portant le milieu réactionnel à une température à laquelle elles deviennent suffisamment rapides. C'est le cas de la synthèse des esters, produits odorants utilisés en parfumerie (voir le *chapitre 12*).

- La cuisson des aliments s'accompagne de réactions chimiques [Doc. 11]. Leur temps de cuisson est d'autant plus court que la température est plus élevée.

- Les mélanges comburant-combustible sont en général cinétiquement inertes à la température ordinaire ; la combustion doit être déclenchée par une élévation de température : c'est le rôle de l'allumette dans le mélange d'air et de méthane à la sortie d'un brûleur. C'est aussi celui de l'étincelle jaillissant entre les électrodes de la bougie pour le mélange d'air et de vapeurs d'essence dans les cylindres des moteurs à combustion interne.

> Ralentissement ou arrêt d'une réaction chimique

- Sous l'action de micro-organismes, les aliments deviennent le siège de diverses réactions de décomposition qui produisent des toxines. Il est donc nécessaire de bloquer ces réactions en abaissant suffisamment la température [Doc. 12].

- La trempé désigne le refroidissement brutal que l'on fait subir à un système chimique. Si le refroidissement est suffisamment rapide, la vitesse d'évolution devient très vite négligeable et le système garde la composition qu'il avait à plus haute température [Doc. 13].

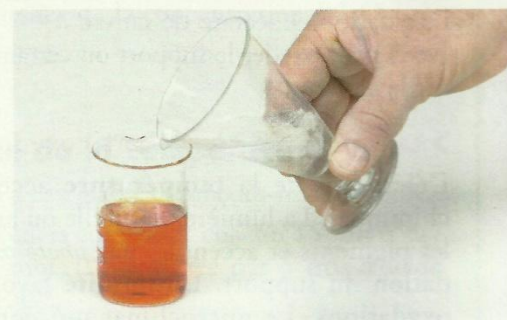
- Le maintien de la température à une valeur donnée dans un réacteur est souvent impératif pour éviter que certaines réactions ne s'emballent ou que des réactions parasites ne se produisent.



Doc. 11 Les réactions de Maillard provoquent l'apparition des mélanoïdines, polymères bruns responsables de la couleur de nombreux aliments après la cuisson.



Doc. 12 Les basses températures, en bloquant les réactions de dégradation, permettent la conservation des aliments.



Doc. 13 Pour arrêter une réaction, on peut également diluer le milieu réactionnel avec un mélange d'eau et de glace pilée. On utilise ainsi simultanément les facteurs cinétiques température et concentration.

4.4. Autres facteurs cinétiques

Les expériences effectuées ont mis en évidence les **facteurs cinétiques** concentrations des réactifs et température. Il existe d'autres facteurs cinétiques : l'**éclaircissement**, la **nature du solvant**... L'un des plus importants est la présence de substances appelées **catalyseurs**. Nous l'étudierons au *chapitre 14*.

Connaissances :

- ✓ Écrire l'équation de la réaction associée à une transformation d'oxydoréduction et identifier dans cette équation les deux couples mis en jeu.
- ✓ Définir un oxydant et un réducteur.

Savoir-faire :

- ✓ Montrer, à partir de résultats expérimentaux, l'influence des facteurs cinétiques sur la vitesse de réaction.