

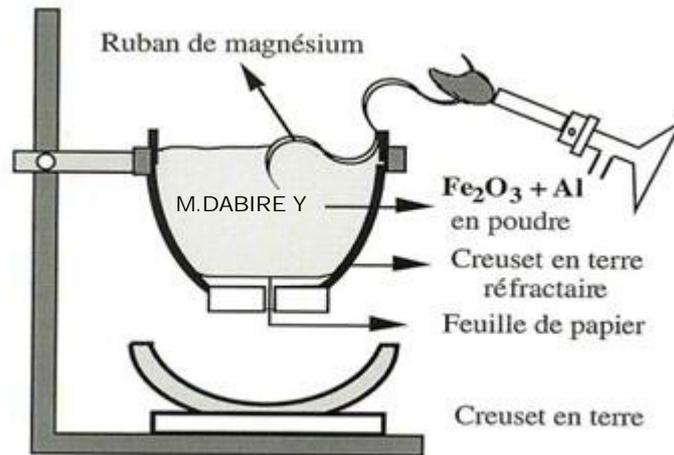
## Chap7 : L'oxydoréduction par voie sèche (3h)

### 7.1. Exemples de réactions d'oxydoréduction par voie sèche

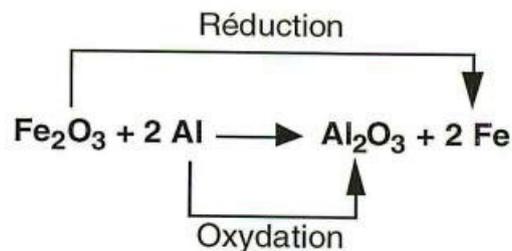
Ce sont des réactions qui ont lieu en absence d'eau directement entre solides ; solides et gaz ; entre gaz ou en milieu fondu.

#### 7.1.1 .Réaction entre l'aluminium (Al) et l'oxyde ferrique (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

##### Expérience



Dans un creuset en terre réfractaire on place un mélange intime de poudres bien sèches d'aluminium et d'oxyde de fer III. Le tout est ensuite porté par l'intermédiaire d'un ruban de magnésium que l'on enflamme à l'incandescence. La réaction est vive et il s'écoule au fond du creuset une masse incandescente liquide qui après refroidissement peut être attirée par un aimant : c'est du **fer II** ; il se dégage aussi une « **fumée** » blanche qui s'avère être en fait un solide blanc pulvérulent : l'oxyde d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou alumine. Cette réaction est utilisée pour la préparation de petites quantités de fer pur liquide dont une application est la soudure des rails de chemin de fer. Cette réaction se traduit par une équation suivante :

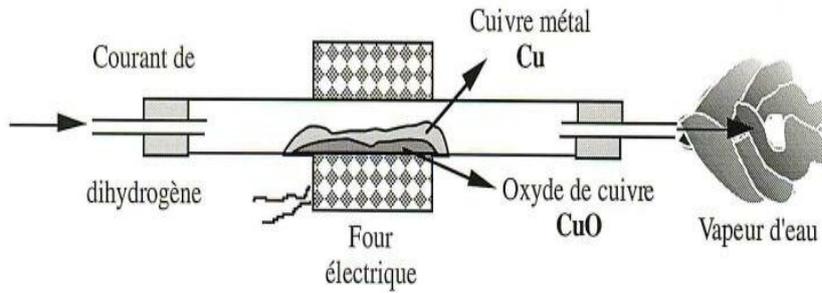


- Les oxydes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont des oxydes ioniques dont les réseaux cristallins sont obtenus respectivement par l'empilement des ions Fe<sup>3+</sup> et O<sup>2-</sup> et celui des ions Al<sup>3+</sup> et O<sup>2-</sup>.
- L'élément oxygène O n'est pas modifié car on le retrouve dans les deux oxydes.
- L'élément Fe<sup>3+</sup> (dans Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) réduit est en Fe :  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$
- L'élément Al est oxydé en Al<sup>3+</sup> (dans Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):  $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$

**Conclusion** : Il y a eu transfert d'électrons de l'aluminium aux ions Fe<sup>3+</sup> contenus dans Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$ ). Le transfert n'a pas eu lieu en solution aqueuse nous sommes donc en présence d'une réaction d'oxydoréduction par voie sèche.

#### 7.1.2. Réduction de l'oxyde cuivrique (CuO) par le dihydrogène (H<sub>2</sub>)

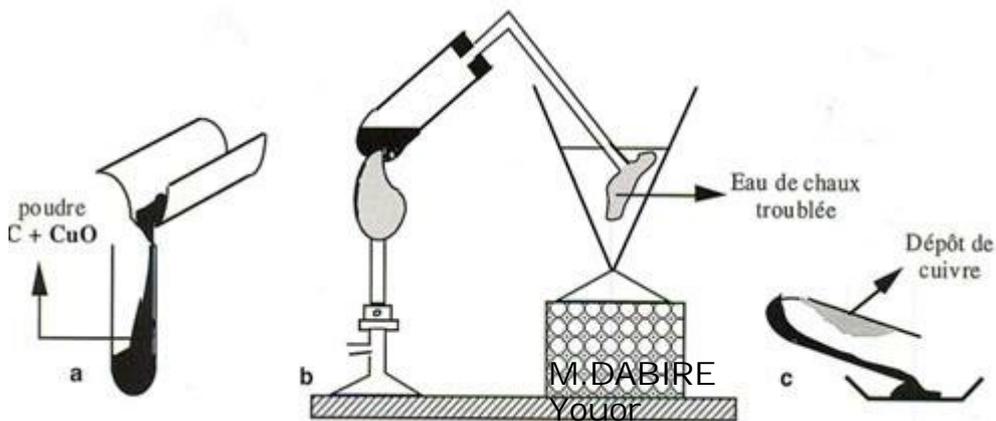
##### Expérience



Un courant de dihydrogène sec passe sur l'oxyde de cuivre .On constate qu'une de la poudre noire d'oxyde de cuivre a changé de couleur et que de l'eau s'est condensée sur la partie froide du tube et s'échappe sous forme de vapeur. On peut déceler sur les parois du tube des particules rougeâtres de cuivre métallique.

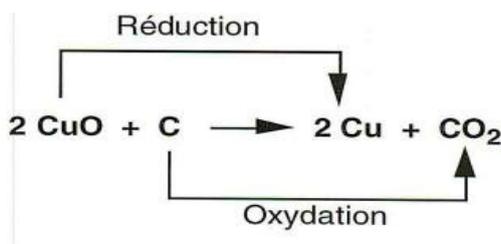
Le dihydrogène a été oxydé en eau par fixation d'oxygène et l'oxyde de cuivre réduit en cuivre par perte d'oxygène ce qui correspond à la définition classique de l'oxydoréduction. L'équation bilan de la réaction s'écrit :  $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$

7.1.3. Réduction de l'oxyde cuivrique (CuO) par le carbone (C)  
Expérience

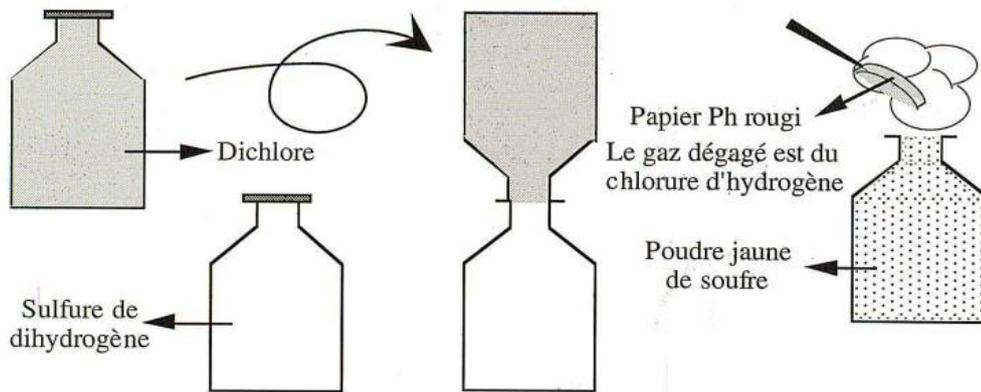


Un mélange d'oxyde de cuivre et de carbone(fig a) est fortement chauffé dans un tube à essais(fig b).Le mélange devient incandescent et il se dégage du dioxyde de carbone qui trouble l'eau de chaux(b).On remarque sur les parois du tube la présence d'une poudre rougeâtre qui est du cuivre métallique (fig c).Le carbone est le **réducteur** car il s'oxyde et l'oxyde de cuivre est **l'oxydant** ,car il se réduit.

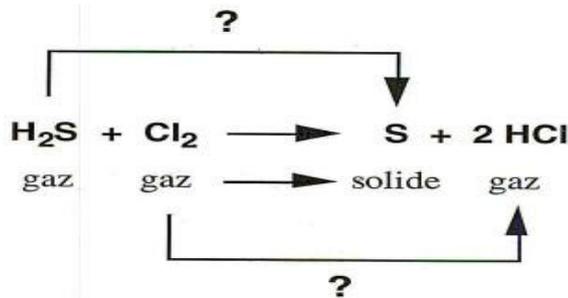
Cela correspondant toujours à la définition classique de **l'oxydoréduction** d'où l'équation de cette réaction s'écrit :



7.1.4 .Réaction entre le sulfure d'hydrogène et le dichlore (Cl<sub>2</sub>)  
Expérience



Un flacon de dichlore( $\text{Cl}_2$ ) est renversé sur un flacon de sulfure de dihydrogène( $\text{H}_2\text{S}$ ) . Les parois des flacons se recouvrent d'une fine poudre jaune : c'est du **soufre** et il se dégage du chlorure d'hydrogène( $\text{HCl}$ ) mis en évidence par le papier pH qui rougit en présence d'un gaz acide. Les réactifs comme les produits ont une structure moléculaire et ne renferme pas l'élément oxygène. Il est impossible de mettre en évidence la présence des électrons et aussi des échanges d'atomes d'oxygènes.



Alors Comment interpréter cette réaction **d'oxydoréduction** ? Il faut introduire donc une notion nouvelle : Le nombre d'oxydation d'un élément(n.o).

### 7.1.5. L'électronégativité

#### a) Définition

L'étude du tableau de classification périodique révèle que :

-Les atomes qui captent facilement des électrons pour donner des ions négatifs sont regroupés dans la partie droite de celui-ci :  $\text{F}^-$  ;  $\text{Cl}^-$  ;  $\text{Br}^-$  ;  $\text{O}^{2-}$  ;  $\text{S}^{2-}$ ...ils sont dits **très électronégatifs**.

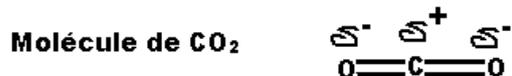
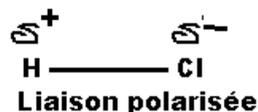
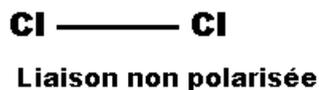
-La plupart des autres atomes donnent des cations par perte d'électrons :  $\text{Mg}^{2+}$  ;  $\text{Fe}^{2+}$  ;  $\text{Fe}^{3+}$  ;  $\text{Al}^{3+}$ ...ils sont dits **peu électronégatifs**.

-L'électronégativité d'un élément lorsqu'il est engagé dans une liaison à attirer vers lui le doublet de la liaison.

#### b) Polarisation

La tendance qu'ont les éléments à perdre ou à attirer des électrons se retrouve dans les molécules. Dans la molécule  $\text{Cl}_2$ , le doublet est équitablement partagé entre les deux atomes : la liaison n'est pas **polarisée**.

Dans la molécule  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}$  est plus électronégatif que  $\text{H}$ . Cela se traduit par un excès de charges négatives (noté  $\delta^-$ ) sur  $\text{Cl}$  et un déficit de charge (noté  $\delta^+$ ) sur  $\text{H}$  : la liaison est **polarisée**.



**N.B** : L'électronégativité permet de prévoir la polarité d'une liaison covalente.

## 7.2. Nombre d'oxydation (n.o) d'un élément

Le nombre d'oxydation (n.o) d'un élément est un nombre entier qui indique l'état d'oxydation de cet élément dans une espèce chimique. On le note par un chiffre romain précédé du signe + ou -.

### 7.2.1. Détermination

**-Corps simples** : Le nombre d'oxydation d'un élément dans un corps simple est nul  
**Exemple** : Cu (n.o=0) ; S (n.o=0) ; Cl<sub>2</sub>(n.o=0)

**-Ions monoatomiques** : Le nombre d'oxydation d'un élément dans un ion monoatomique est égal au nombre de charges de l'ion.

**Exemple** : Na<sup>+</sup> (n.o= +I) ; Cu<sup>2+</sup> (n.o= +II) ; Cl<sup>-</sup> (n.o=-I) ; O<sup>2-</sup>(n.o= -II)

**-Molécules** : Dans une molécule, la somme des nombres d'oxydation de tous les éléments est égale à zéro, ainsi:  $\boxed{\sum n = 0}$

**Exemple** : Pour le chlorure d'hydrogène HCl on forme des ions fictifs H<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> et on détermine leur n.o, **on a**: H(n.o=+I) et Cl(n.o=-I)

**-Ions polyatomiques** : La somme des nombres d'oxydation des éléments constituant un ion polyatomique est égale au nombre de charge q de cet ion :  $\boxed{\sum n.o = q}$

**Exemple** : Pour l'ion MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> l'élément Mn aura pour n.o = x tel que : x+4(-II)= -I ↔ x=+VII

**N.B** : Dans la plupart des composés contenant les éléments hydrogène H et oxygène O, nous avons: n.o(H) = + I et n.o(O) = -II. Mais il y a exception :

- Dans les hydrures métalliques, le nombre d'oxydation de l'hydrogène est -I.
- Dans l'hydrures de lithium(LiH) et les peroxydes(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), le nombre d'oxydation de l'oxygène est -I.

### 7.2.2. Utilisation des nombres d'oxydation

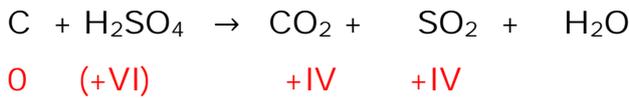
Il y a **oxydation** d'un élément si son nombre d'oxydation (n.o) augmente et **réduction** si ce dernier diminue. Si au cours d'une réaction chimique ; les nombres d'oxydation des éléments ne varient pas, alors cette réaction n'est pas une réaction d'oxydoréduction.

#### Equilibration des équations et les degré d'oxydations(n.o)

**Principe**: Soit Δn.o la variation du nombre d'oxydation d'un élément.

Pour équilibrer l'équation-bilan d'une réaction d'oxydoréduction, il suffit de rechercher des coefficients α et β et tels que:  $\boxed{\alpha \cdot \Delta n.o (\text{élément oxydé}) + \beta \cdot \Delta n.o (\text{élément réduit}) = 0}$  et les reporter dans l'équation.

**Exemple 1 :** Equilibrions l'équation suivante :



$\Delta n. o(\text{C}) = +\text{IV}$  et  $\Delta n. o(\text{S}) = +\text{IV} - (\text{VI}) = -\text{II}$

Déterminons  $\alpha$  et  $\beta$  tels que :  $\alpha \Delta n. o(\text{C}) + \beta \Delta n. o(\text{S}) = 0$  c'est-à-dire

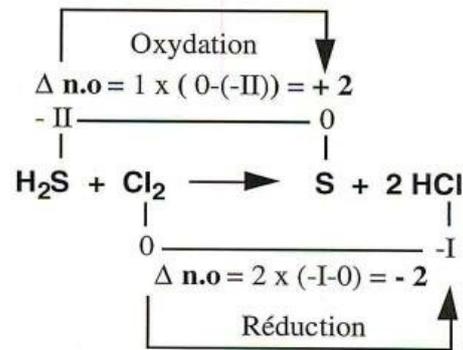
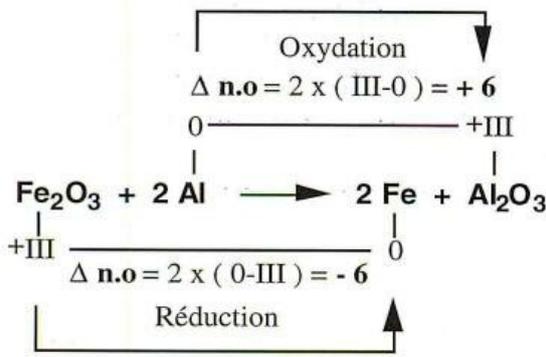
$\alpha(+\text{IV}) + \beta(-\text{II})=0 \Rightarrow \beta = 2$  et  $\alpha = 1$  ainsi , $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

**Remarque:** Ce principe est basé sur la théorie suivante:

Au cours d'une réaction d'oxydoréduction, la somme des augmentations des nombres d'oxydation des éléments oxydés doit être égale à la somme des diminutions de nombres d'oxydation des éléments réduits :  $\sum [n. o \text{ d'oxydation}] = | \sum [n. o \text{ réduction}] |$

**Exemple 2 :** Equilibrions les équations suivantes :

$$\sum [n. o \text{ d'oxydation}] = | \sum [n. o \text{ réduction}] |$$

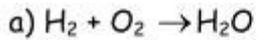


**Exercice d'application**

- 1) Calculer les nombres d'oxydation de l'élément zinc dans les espèces suivantes : Zn ; Zn<sup>2+</sup> ; Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> .Que peut-on alors dire des transformations chimiques suivantes ?
- 2) Calculer les nombres d'oxydation du manganèse Mn dans MnO<sub>2</sub> et MnO(OH).
- 3) En utilisant les n.o équilibrer les équations suivantes :
  - a) H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O
  - b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CO → Fe + CO<sub>2</sub>
  - c) HNO<sub>3</sub> + C → CO<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

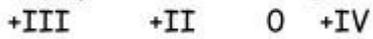
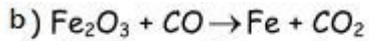
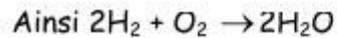
**Réponses**

- 1) n.o(zn)=0 ; dans Zn<sup>2+</sup> : n.o(Zn)=+II et dans Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> ; Zn=+II  
 Dans les deux transformations ; le n.o(Zn) passe de 0 à +II ; il augmente : ce sont des oxydations.
- 2) Calcul de n.o(Mn)  
 Dans MnO<sub>2</sub> ; n.o(Mn)=x+2(-2)=0 donc n.o(Mn)=+IV  
 Dans MnO(OH) ; MnO(OH)= x-2+(-2+1)= 0 d'où n.o(Mn)= +III
- 3) Equilibration des équations en utilisant les n.o:



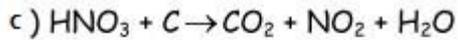
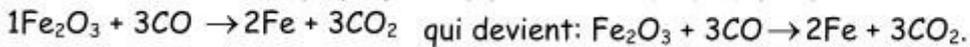
$$\Delta n.o(\text{H}) = +I; \Delta n.o(\text{O}) = -II$$

$$\alpha \Delta n.o(\text{H}) + \beta \Delta n.o(\text{O}) = 0 \Leftrightarrow \alpha(+I) + \beta(-II) = 0 \Rightarrow \alpha = 2 \text{ et } \beta = 1$$



$$\Delta n.o(\text{Fe}) = -III; \Delta n.o(\text{C}) = +II.$$

$$\alpha \Delta n.o(\text{Fe}) + \beta \Delta n.o(\text{C}) = 0 \Leftrightarrow 2\alpha(-III) + \beta(+II) = 0 \Rightarrow \alpha = 1 \text{ et } \beta = 3$$



$$\Delta n.o(\text{N}) = -I; \Delta n.o(\text{C}) = +IV.$$

$$\alpha \Delta n.o(\text{N}) + \beta \Delta n.o(\text{C}) = 0 \Leftrightarrow \alpha(-I) + \beta(+IV) = 0 \Rightarrow \alpha = 4 \text{ et } \beta = 1$$

