



Lundi 14 octobre 2019

Séance tutorat chimie : réactions redox

I. Les réactions d'oxydoréduction

1. Définitions

- Une **réaction d'oxydoréduction** est une réaction au cours de laquelle s'effectue un transfert d'électron.
 - Une **oxydation** est une perte d'électron : on observe alors une augmentation (en valeur algébrique) du nombre d'oxydation.
 - Une **réduction** est un gain d'électron : on observe alors une diminution (en valeur algébrique) du nombre d'oxydation.
- **L'oxydant se réduit** : il gagne un ou plusieurs électron(s). $Ox + n e^- \rightarrow Red$
- **Le réducteur s'oxyde** : il perd un ou plusieurs électron(s). $Red \rightarrow Ox + n e^-$



- A chaque couple redox Ox/Red correspond une valeur de potentiel standard E^0 (défini par rapport à une référence).
 - L'oxydant le plus fort est celui qui possède le potentiel standard E^0 le plus grand.
 - Le réducteur le plus fort est celui qui possède le potentiel standard E^0 le plus petit.
 - L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort (règle du gamma)

2. Détermination du nombre d'oxydation (n.o.) d'un élément chimique

	Nombre d'oxydation (n.o)	Exemples / Remarques
Atome isolé neutre	n.o. = 0	Fe, Cu, Au... n.o = 0
Ion monoatomique	n.o. = charge ion	K^+ (n.o. = +I) Pb^{2+} (n.o. = +II) Cl^- (n.o = -I)
Molécule neutre	\sum n.o. = 0	CO_2 (C = +IV, O = -II) NaCl (Na = +I, Cl = -I)
Ion polyatomique	\sum n.o. = charge ion	MnO_4^- (Mn = +VII, O = -II) NH_4^+ (N = -III, H = +I)
Hydrogène	n.o. (H) = +I	Sauf hydrure (NaH, LiH) pour qui n.o. (H) = -I
Oxygène	n.o. (O) = -II	Sauf peroxydes (H_2O_2) pour qui n.o. (O) = -I
Métaux alcalins	n.o = +I	Li, Na, K... n.o. = +I
Alcalino-terreux	n.o = +II	Be, Mg, Ca... n.o. = +II

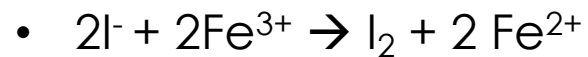


3. Réaction redox ou pas ?

Si au cours d'une réaction, **aucun élément ne subit une variation de son nombre d'oxydation**, alors cette réaction n'est **pas une réaction d'oxydo-réduction**.

Calculer le **nombre d'oxydation (n.o)** des différents éléments de l'équation permet donc de déterminer si nous avons affaire à une réaction redox ou pas.

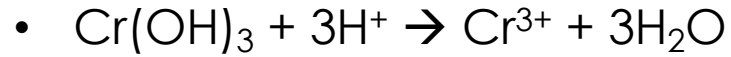
Exemples :



Variation des n.o. \rightarrow
REDOX



Variation des n.o. \rightarrow **REDOX**



Pas de variation du n.o. \rightarrow **Pas REDOX**



Pas de variation du n.o. \rightarrow **Pas REDOX**



4. Equilibrer une réaction redox

Méthode des demi-équations :

1. Equilibrer l'élément qui subit la redox.
2. Equilibrer les atomes d'oxygène en ajoutant des molécules d' H_2O .
3. Equilibrer les atomes d'hydrogène en ajoutant des ions hydrogènes H^+ .
4. Equilibrer les électrons (pour vérifier, compter les charges à droite et à gauche)
5. Multiplier par un facteur commun puis faire la somme.

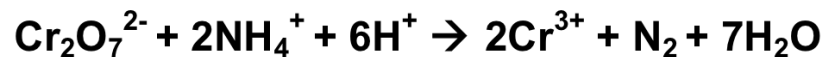
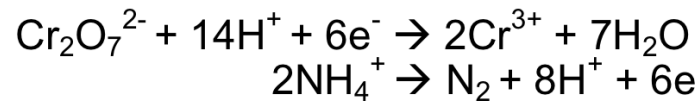


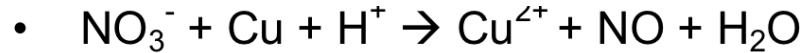
Exemples :



Les couples à considérer sont $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et NH_4^+/N_2 .

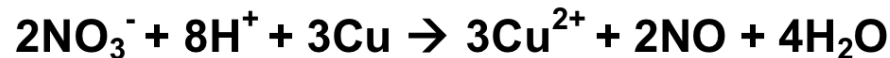
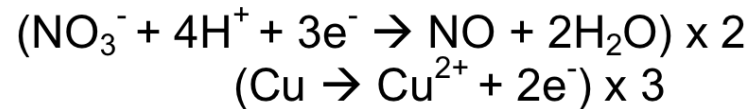
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2$
 $2\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2 + 8\text{H}^+$
 $2\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^-$



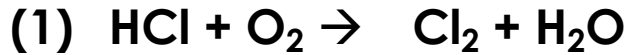


Les couples à considérer sont NO_3^-/NO et Cu^{2+}/Cu .

- $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$
 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$
 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$



QCM 1 : On considère les deux réactions REDOX suivantes :

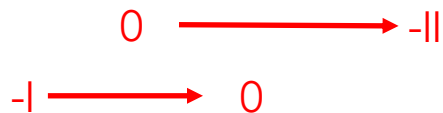
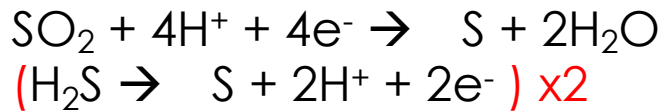
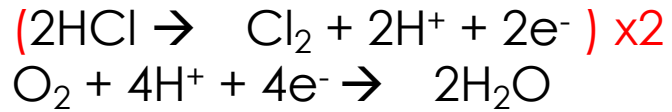


Parmi les affirmations suivantes, laquelle ou lesquelles sont exactes ?

- A. Si on équilibre l'équation (1), les coefficients stoechiométriques seront : 2 équivalents de HCl pour un équivalent de O₂.
- B. Si on équilibre l'équation (1), les coefficients stoechiométriques seront : 4 équivalents de HCl pour 1 équivalent de O₂.
- C. Si on équilibre l'équation (2), les coefficients stoechiométriques seront : 1 équivalent de SO₂ pour 3 équivalent de H₂S.
- D. Si on équilibre l'équation (2), les coefficients stoechiométriques seront : 1 équivalent de SO₂ pour 2 équivalent de H₂S.
- E. Dans l'équation (1), le dioxygène est réduit et le chlore oxydé.



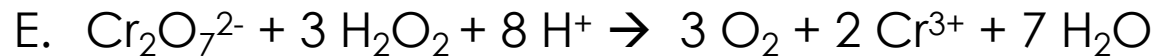
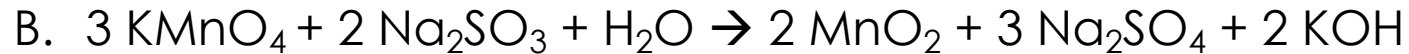
QCM 1 : BDE





QCM 2 :

Parmi les propositions suivantes, cochez celles/celle qui est/sont des réactions redox :



Correction : BCDE



Séance tutorat: Les mécanismes réactionnels



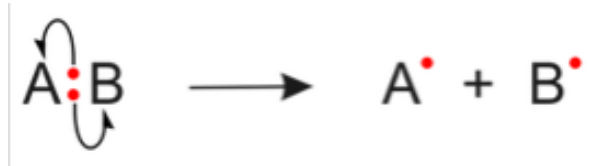
On va parler de 3 familles de réactions :

- les réactions de substitution
- les réactions d'élimination
- les réactions d'addition

I) Les réactions de substitution

Quelques définitions :

une rupture homolytique = c'est le partage symétrique du doublet commun de la liaison covalente. Les atomes conservent donc chacun un électron.



Les réactions de substitution

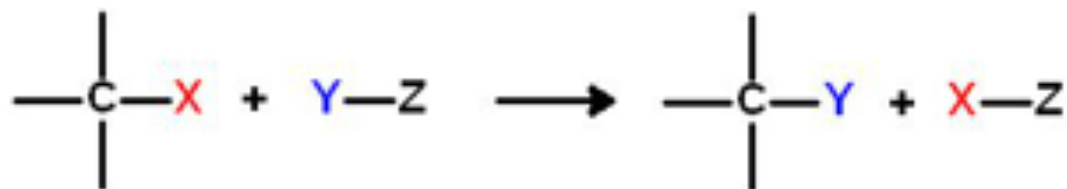


Une rupture hétérolytique : le doublet de la liaison covalente est conservé par l'atome le plus électronégatif, l'autre possède donc une orbitale vacante. C'est un processus dissymétrique.



Les réactions de substitution

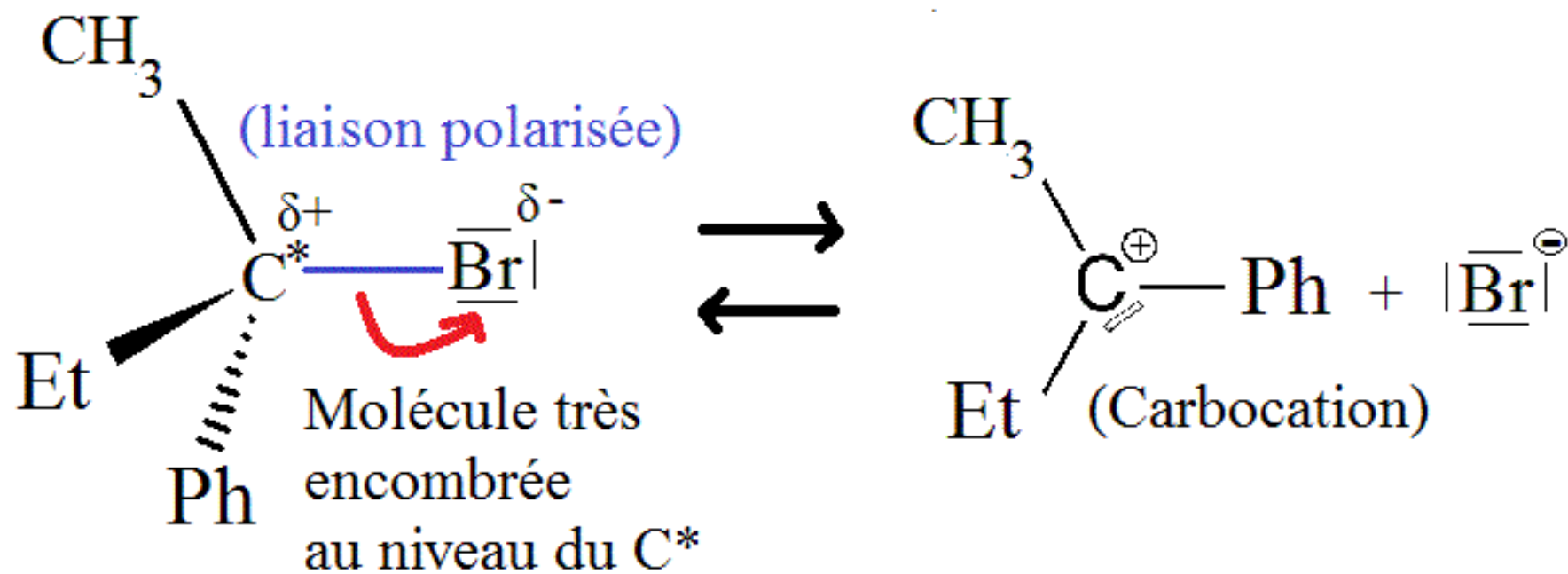
Schéma général

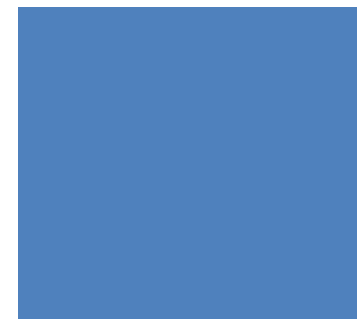


Le groupe partant X est appelé aussi le nucléofuge.

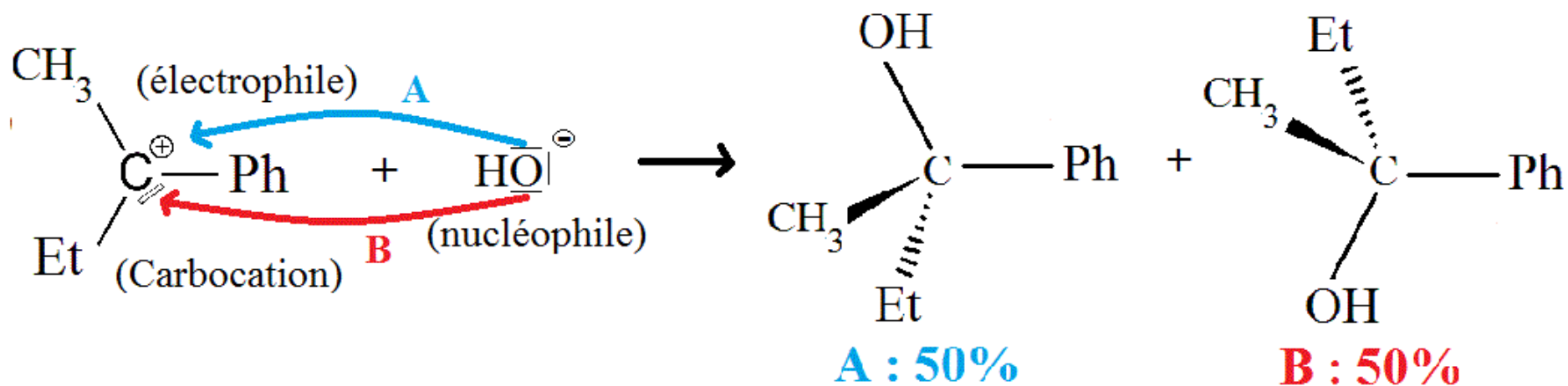
Il existe 2 mécanismes de substitution nucléophile : la SN1 et la SN2.

Étape 1 de la SN1 : Rupture hétérolytique de la liaison C-nucléofuge (formation d'un carbocation)





Étape 2 de la SN1 : Addition du nucléophile sur le Carbocation (électrophile), obtention d'un mélange racémique (équiprobable)



La substitution nucléophile unimoléculaire SN1

C'est un mécanisme en 2 étapes.

La première étape est lente, c'est le départ du nucléofuge avec formation d'un carbocation.

La deuxième étape est rapide, c'est l'attaque du nucléophile sur le carbocation. Le nucléophile pouvant attaquer des 2 côtés du plan (molécule triangulaire plan), on obtient solution racémique c'est-à-dire qu'on a les 2 configurations absolues présentes à 50%.

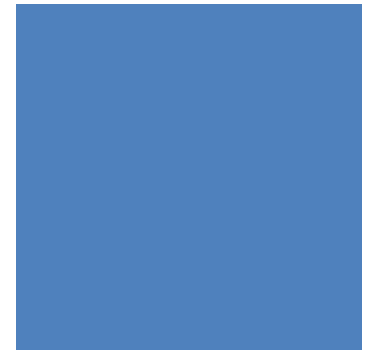


La substitution nucléophile bimoléculaire SN2

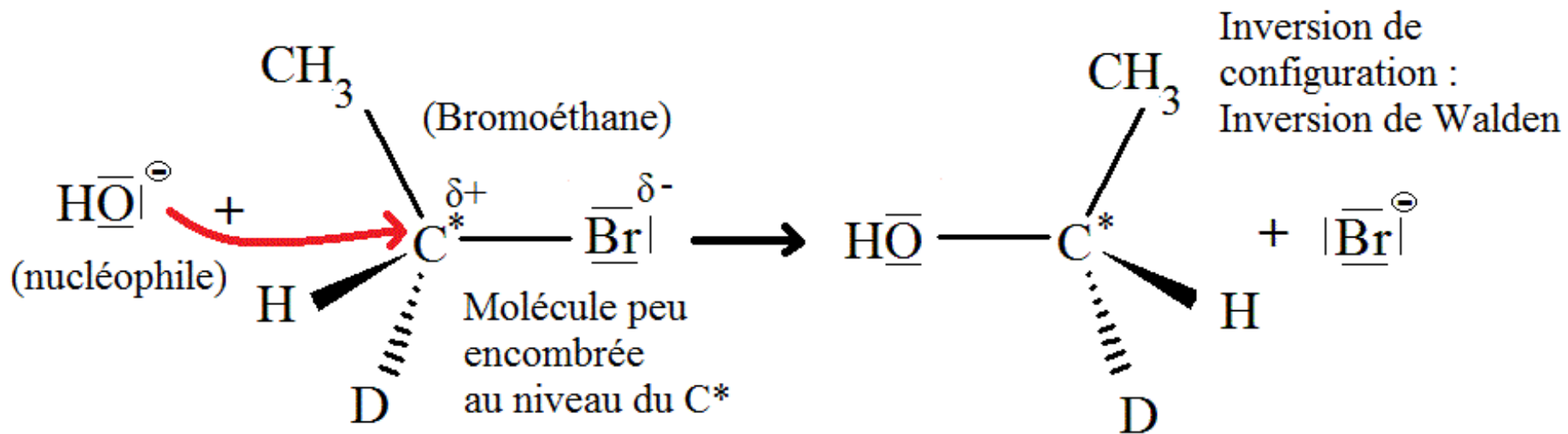
C'est une réaction en une seule étape.

Le départ du nucléofuge et l'attaque du nucléophile se font en même temps.

On observe lors de cette réaction une inversion de Walden = la configuration absolue de la molécule de départ est l'inverse de la configuration du produit → inversion de configuration, on obtient donc qu'un seul produit dans la solution en fin de réaction.



Étape bimoléculaire d'une SN2 :



II) Elimination : Généralités

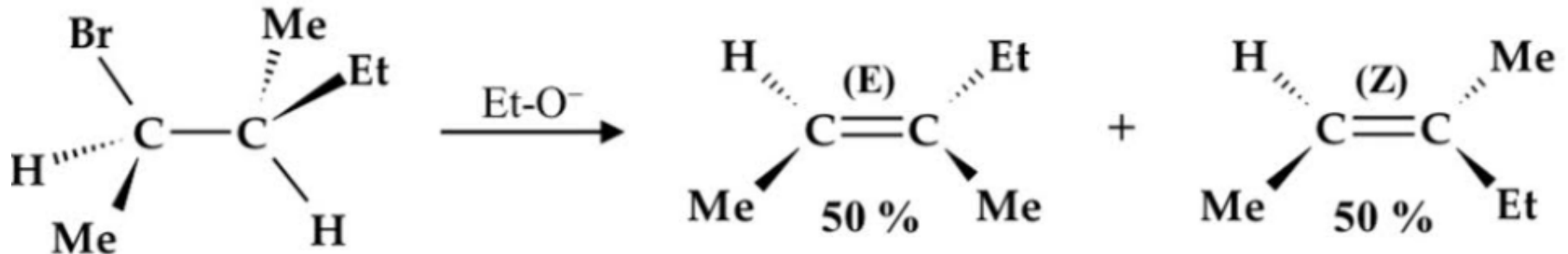
Des atomes, ou un groupe d'atomes, portés par des atomes adjacents, sont éliminés pour **former une liaison multiple**.

Caractéristiques générales :

- ❖ Rupture de liaisons **hétérolytiques**
- ❖ Réaction **régiosélective** (règle de **Zaitsev**) : formation préférentielle de **l'alcène le plus substitué** (le plus stable).

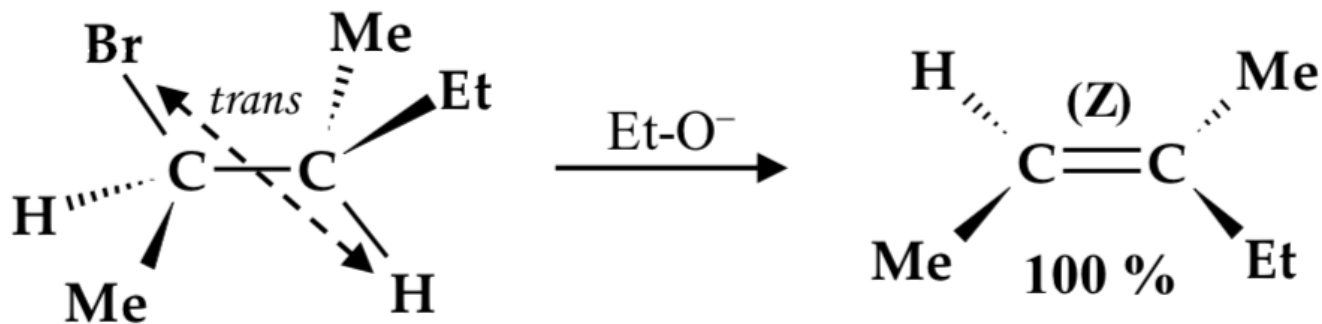
Elimination unimoléculaire E1

- ❖ Réaction du **1^{er} ordre**: vitesse ne dépend que du **substrat**.
- ❖ Réaction en **2 étapes**:
 - Formation d'un intermédiaire réactionnel : **Carbocation**
 - Formation de la **double liaison**
- ❖ Régiosélectivité : **Zaïstev**
- ❖ Réaction **non stéréosélective (pas de stéréochimie)** : si la double liaison formée présente une isomérie Z/E, obtention d'un **mélange équimolaire de Z et de E**.



Elimination bimoléculaire E2

- ❖ Réaction du **2^{ème} ordre**: vitesse ne dépend du **substrat et du nucléophile**.
- ❖ Réaction en **1 étape**
- ❖ Réaction **stéréosélective (mécanisme trans)** : si la double liaison formée présente une isomérie Z/E, obtention **d'un seul alcène** déterminé à partir du composé de départ.



III) Addition : Généralités



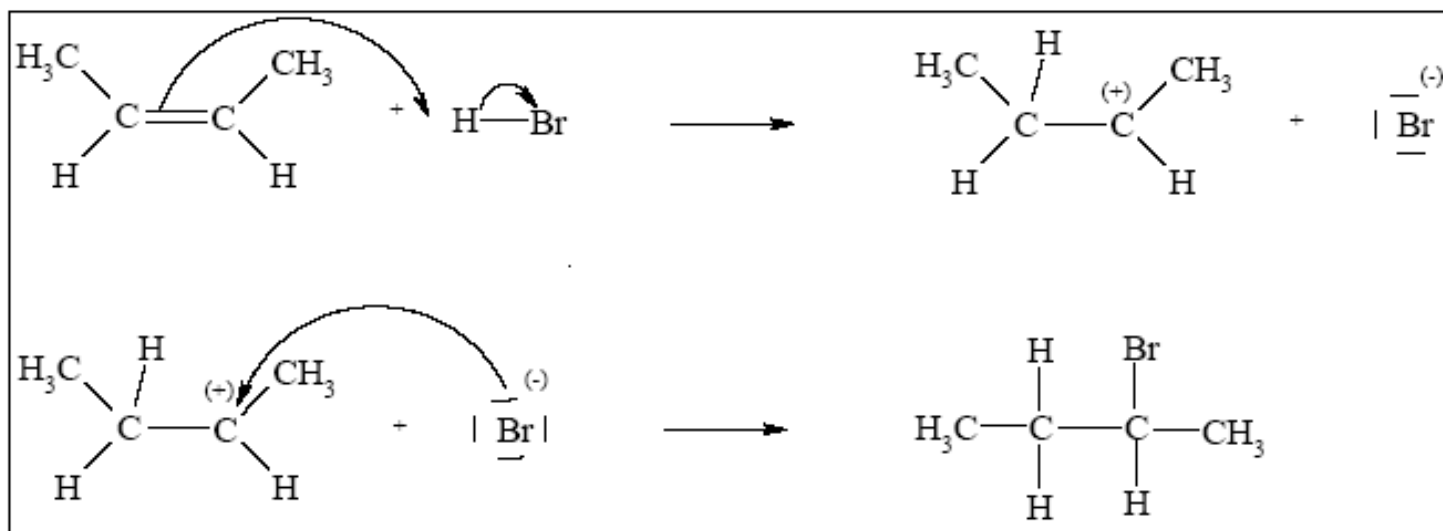
Les réactions d'additions concernent les composés insaturés, c'est-à-dire qui comportent des doubles liaisons comme les alcènes, les alcynes, les cétones, les nitriles par exemple.

Addition électrophile

Addition d'un hydracide HX sur un alcène

Il y a production d'un carbocation intermédiaire → la réaction se fait en **2 étapes**

On respecte la **règle de Markovnikov** : l'halogénure se fixe toujours au carbone le plus substitué et l'hydrogène au carbone le moins substitué afin que le carbocation soit le plus stable possible :



Addition nucléophile

Il s'agit de **l'ajout d'un organomagnésien** sur un aldéhyde ou sur une cétone

Lors de la formation de l'organomagnésien, le carbone qui était électrophile (charge partielle positive) devient alors nucléophile (charge partielle négative)

