

Cette séquence s'appuie sur la notion de **couple oxydant-réducteur** (T^{le}STL.PCM)

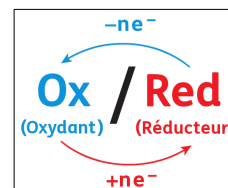
Objectifs :

- Écrire l'équation d'une réaction d'oxydo-réduction en milieu acide ou basique.
- Connaître les tests d'identification des aldéhydes (liqueur de Fehling et miroir d'argent).

1.1. Couple redox

• Un couple redox Ox/Red est défini en écrivant la demi équation d'échange d'électrons entre l'oxydant Ox et le réducteur Red : $Ox + n e^- = Red$, où n est le nombre d'électrons échangés.

• La transformation qui forme l'oxydant est une oxydation : le réducteur est oxydé. La transformation qui produit le réducteur est une réduction : l'oxydant est réduit.



1.2. Équilibrer des demi-équations redox

• Certaines demi-équations redox s'équilibrent facilement :

- ↳ Couple Ion cuivre II / Cuivre métallique, $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)} : Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = Cu_{(s)}$
- ↳ Couple Fer III / Fer métallique, $Fe^{3+}_{(aq)} / Fe_{(s)} : Fe^{3+}_{(aq)} + 3 e^- = Fe_{(s)}$

• Dans l'exemple suivant, il s'agit d'écrire la demi-équation redox du couple $MnO_4^-_{(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}$.

① On écrit de part et d'autre les deux partenaires du couple, et on assure la conservation des éléments autres que l'hydrogène et l'oxygène.



↳ Ici, chaque espèce possède un unique atome de manganèse. Il n'est donc pas nécessaire d'ajuster avec des coefficients stœchiométriques.

② On étudie les réactions redox en phase aqueuse. L'eau est donc toujours présente dans le milieu. On assure la conservation de l'élément oxygène avec des molécules d'eau H_2O .



↳ L'ion permanganate possède quatre atomes d'oxygène, la molécule d'eau un seul. On ajoute donc quatre molécules d'eau pour avoir le même nombre d'atomes d'oxygène de part et d'autre.

③ On assure la conservation de l'élément hydrogène avec des protons H^+ . Cela sous entend que l'on travaille en milieu acide.



↳ Une molécule d'eau possède deux atomes d'hydrogène. Puisqu'il y a quatre molécule d'eau à droite de la double flèche, on ajoute huit protons à gauche pour assurer la conservation en élément hydrogène.

④ Enfin, on assure la conservation de la charge électrique avec des électrons e^- .



↳ À gauche, il y a initialement une charge négative et huit charges positives, soit un total de sept charges positives. À droite, on dénombre uniquement deux charges positives. On ajoute 5 électrons à gauche pour rétablir la conservation de la charge.

2.1. Réaction redox

- L'électron n'existe pas à l'état isolé dans la nature. Aussi :

↳ la demi-équation ne correspond à aucune réalité chimique, on parle d'équation « formelle »

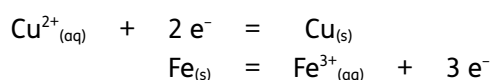
↳ l'échange d'électrons met toujours en jeu un second couple redox.

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction au cours de laquelle des électrons sont échangés entre les réactifs : l'oxydant d'un couple redox reçoit les électrons cédés par le réducteur d'un autre couple redox.

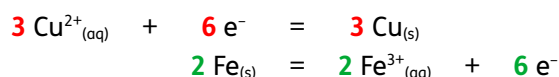
2.2. Écrire des équations redox

- On observe au laboratoire que l'ion cuivre II $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ réagit avec le fer métallique $\text{Fe}_{(\text{s})}$ pour former du cuivre métallique $\text{Cu}_{(\text{s})}$ et des ions fer III $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$. Pour écrire l'équation bilan décrivant cette transformation redox, il faut combiner les demi-équations des deux couples mis en jeu.

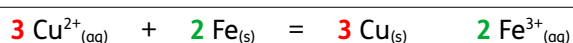
① On réécrit les demi-équations mises en jeu en plaçant les réactifs (Ion $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ et métal $\text{Fe}_{(\text{s})}$) à gauche :



② Le nombre d'électrons captés par l'oxydant (Ion Cuivre II) doit être égal au nombre d'électrons libérés par le réducteur (Fer métallique) Pour cela, la demi équation du couple $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$ est multipliée par **× 3** ; celle du couple $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}$ par **× 2**. Un total de six électrons est échangé.



③ On additionne les demi-équations réécrites, les électrons n'apparaissent plus dans le bilan final.



- L'ion cuivre II a été réduit ; le fer métallique a été oxydé.

↳ On dit que l'ion cuivre II oxyde le fer métallique ; que le fer métallique réduit l'ion cuivre II.

3.1. Redox en chimie organique

- Les espèces organiques oxygénées (Alcools, aldéhydes, cétones et acides carboxyliques) sont mises en jeu dans des couples redox. Elles peuvent alors subir des oxydations « ménagées » – au cours desquelles la chaîne carbonée reste intacte – ou des réductions.

- On note R- et R'- des groupes alkyls quelconque, les couples suivants peuvent être formés :

	Oxydant / Réducteur		Oxydant / Réducteur
Aldéhyde	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	/ Alcool primaire	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$ noté : R-CHO / R-CH ₂ OH
Cétone	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	/ Alcool secondaire	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{R}' \end{array}$ noté : R-CO-R' / R-CHOH-R'
Acide carboxylique	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	/ Aldéhyde	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ noté : R-COOH / R-CHO

- Les demi-équations de ces couples sont :

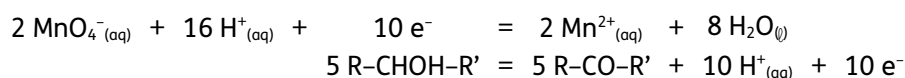
↳ Aldéhyde / Alcool primaire : $\text{R}-\text{CHO} + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} = \text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$

↳ Cétone / Alcool secondaire : $\text{R}-\text{CO}-\text{R}' + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} = \text{R}-\text{CHOH}-\text{R}'$

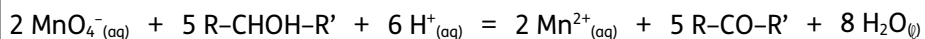
↳ Acide carboxylique / Aldéhyde : $\text{R}-\text{COOH} + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} = \text{R}-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

3.2. Équations redox en milieu acide

- L'oxydant classiquement utilisé en chimie organique est l'ion permanganate du couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.
- On peut écrire l'équation de l'oxydation d'un alcool secondaire du couple $\text{R-CO-R}' / \text{R-CHOH-R}'$ par l'ion permanganate, dix électrons étant échangés :



soit, après addition et simplification :



- On note la présence des ions hydrogène H^+ , qui indique que la réaction a lieu en milieu acide.

3.3. Équations redox en milieu basique

- En milieu basique, les espèces prédominantes des couples redox peuvent être différentes.
- Pour écrire l'oxydation d'un aldéhyde par le permanganate en milieu basique, il convient de réécrire les demi-équations.

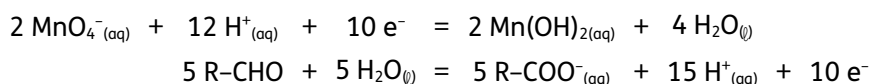
↳ En milieu basique, le réducteur associé à l'ion permanganate MnO_4^- est l'hydroxyde de manganèse Mn(OH)_2 . Le couple formé est : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn(OH)}_2$.

La demi-équation redox s'écrit : $\text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- = \text{Mn(OH)}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

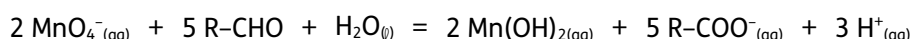
↳ En milieu basique, l'oxydant associé à l'aldéhyde R-CHO est l'ion carboxylate de l'acide, R-COO^- . Le couple formé est : $\text{R-COO}^- / \text{R-CHO}$.

La demi-équation redox peut s'écrire : $\text{R-COO}^- + 2 \text{e}^- + 3 \text{H}^+ = \text{R-CHO} + \text{H}_2\text{O}$

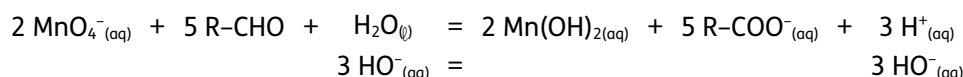
- Pour écrire l'équation de la réaction, on combine les deux demi-équations, dix électrons étant échangés :



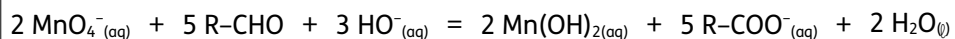
soit, après addition et simplification :



- Enfin il faut passer en milieu basique en ajoutant autant d'ion hydroxyde HO^- qu'il y a d'ion hydrogène H^+ , et simplifier grâce à l'autoprotolyse de l'eau : $\text{H}^+ + \text{HO}^- = \text{H}_2\text{O}$.



Finalement :



- La présence des ions hydroxyde HO^- confirme que la réaction a lieu en milieu basique.

4.1. Test d'identification des aldéhydes : liqueur de Fehling

- Le test à la liqueur de Fehling est un test couramment utilisé en chimie organique pour mettre en évidence la présence d'aldéhyde.

• La liqueur de Fehling est une solution basique contenant des ions cuivre II Cu^{2+} complexés par les ions tartrate, souvent noté T^{2-} . C'est donc une solution d'ion complexe ditartrato-cuivre II CuT_2^{2-} . La complexation permet d'éviter la précipitation des ions cuivre II en milieu basique, sous forme d'hydroxyde de cuivre II Cu(OH)_2 .

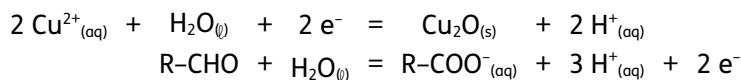
- Au cours du test, l'aldéhyde est oxydé en ion carboxylate $\text{R-COO}^-_{(\text{aq})}$ et les ions cuivre II $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, qui donnent une couleur bleue à la solution, sont réduits en un précipité rouge brique d'oxyde de cuivre I $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$.

- Les demi-équations redox sont donc :

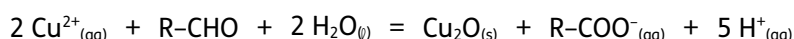
- ↳ Ions cuivre II / Oxyde de cuivre I, $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$: $2 \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})}$

- ↳ Ion carboxylate / aldéhyde : $\text{R-COO}^-_{(\text{aq})} / \text{R-CHO}$: $\text{R-COO}^-_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- + 3 \text{H}^+_{(\text{aq})} = \text{R-CHO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

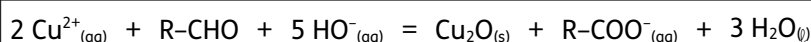
- Deux électrons sont échangés lors du test :



soit, après addition et simplification :



puis passage en milieu basique :

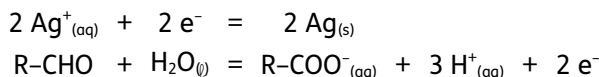


4.2. Test d'identification des aldéhydes : miroir d'argent

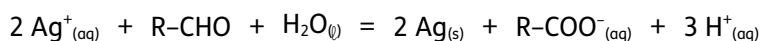
- Le test au miroir d'argent consiste également en l'oxydation d'un aldéhyde en milieu basique, l'oxydant mis en jeu étant cette fois l'ion argent $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ du couple $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} / \text{Ag}_{(\text{s})}$.

- Le réactif de Tollens est une solution basique contenant des ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ complexés par des molécules d'ammoniac NH_3 . C'est donc plus exactement une solution d'ion complexe diammineargent I $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. La complexation permet d'éviter la précipitation des ions argent en milieu basique, sous forme d'hydroxyde d'argent $\text{AgOH}_{(\text{s})}$ et d'oxyde d'argent $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$.

- Deux électrons sont échangés lors du test :



soit, après addition et simplification :



puis passage en milieu basique :

