

Oxydation et réduction

L'**oxydation** est la **perte d'électrons** par un corps et la **réduction** correspond au processus inverse de **fixation d'électrons**.

- Un corps qui perd des électrons est donc oxydé.
- Un corps qui gagne des électrons est au contraire réduit.

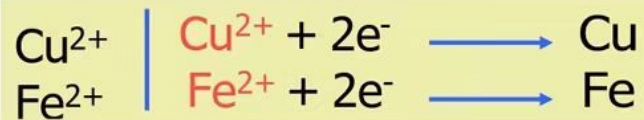
Dans les réactions d'oxydoréduction, les électrons sont transférés d'un corps à un autre.

- ❖ Le corps qui **libère** des électrons (et les perd donc) est **oxydé** et est nommé **le réducteur de la réaction**.
- ❖ Le corps qui **capte** les électrons est **réduit** et nommé **l'oxydant de la réaction**.

LES RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

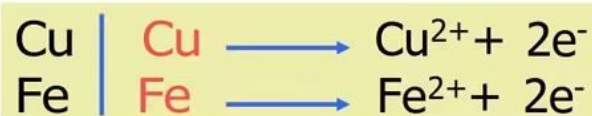
➤ **L'oxydant** est le réactif capable de provoquer une oxydation c'est-à-dire qu'il capte un ou plusieurs électrons

Exemple



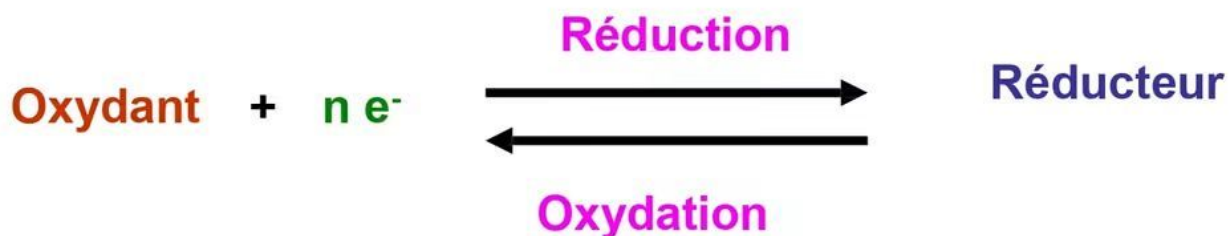
➤ **Le réducteur** est le réactif capable de provoquer une réduction c'est-à-dire qu'il cède un ou plusieurs électrons.

Exemple



Au cours de la réaction :

l'**oxydant** est **réduit** et le **réducteur** est **oxydé**.

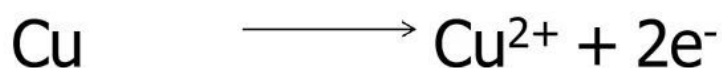


- **Oxydant** : espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons



Oxydant = **accepteur d'électrons**

- **Réducteur** : espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons

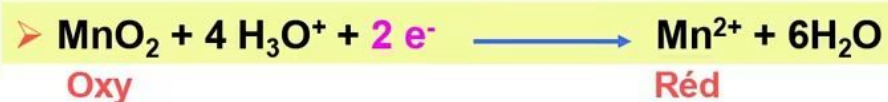
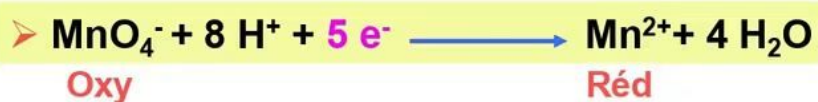


Réducteur = **donneur d'électrons**

Question 1 Indiquer l'oxydant et le réducteur dans les réactions suivantes :



Avec: **Réd:** Réducteur
Oxy: Oxydant



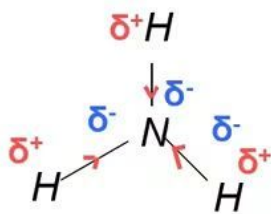
(nombre d'oxydation)

Le nombre d'oxydation d'un atome est la **charge** formelle que porte cet atome, lorsque, dans chaque liaison où il intervient, on attribue une charge négative à l'atome le plus **électronégatif** et une charge positive à l'autre

Le nombre d'oxydation s'exprime par un nombre entier positif ou négatif.

Exemple

Les nombres d'oxydation du l'azote (N) et de l'hydrogène (H) dans l'ammoniac (NH₃) sont **-3** pour N et **+1** pour l'H.



$$\text{NH}_3$$
$$\text{E.O} = [(-3) \times 1] + [(+1) \times 3] = 0$$

N H
 nbr de liaison

Calcul du nombre d'oxydation des atomes

Il est important de savoir calculer Le nombre d'oxydation des atomes, car nous en aurons besoin pour déterminer le nombre d'électrons transférés lors d'une oxydoréduction

1) La première chose à retenir est que la somme algébrique des nombres d'oxydation des éléments constitutifs d'une molécule (ou d'ion) est égale à la charge électrique nette.

Cela veut dire que si la molécule est neutre, la somme des n.O est égale à zéro, s'il s'agit d'un ion, la somme est égale à la charge de l'ion.

$$\sum_i (\text{n.O.})_i = \text{charge nette}$$

Exemple

$$\sum (\text{n.O.}) \text{ de } \text{H}_2\text{SO}_4 = 0$$

$$\sum (\text{n.O.}) \text{ de } \text{SO}_4^{2-} = -2$$

Calcul du nombre d'oxydation des atomes

2) La deuxième chose à retenir est le nombre d'oxydation de certains éléments:

Les métaux	N.O. = +1	Famille Ia: Li, Na, K, Ag
	N.O. = +2	Famille IIa: Be, Mg, Ca, Ba, Zn
	N.O. = +3	Famille IIIa: B, Al
L'hydrogène	N.O. = -1	Dans un hydrure (H^+). Ex: NaH
	N.O. = 0	Exclusivement dans la molécule H_2
	N.O. = +1	À part ces deux cas ci-dessus, l'hydrogène est toujours à l'étage +1
L'oxygène	N.O. = -2	Presque toujours
	N.O. = -1	Dans peroxyde H_2O_2
	N.O. = 0	Exclusivement dans la molécule O_2 et O_3 (Ozone)
Le fluor	N.O. = -1	Presque toujours
	N.O. = 0	Exclusivement dans la molécule F_2

Calcul du nombre d'oxydation des atomes

Exemples

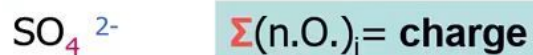
► n.O. Du soufre dans la molécule Na_2SO_3 ?



$$2 \text{ n.O.}_{(\text{Na})} + \text{ n.O.}_{(\text{S})} + 3 \text{ n.O.}_{(\text{O})} = 0$$

$$2(+1) + \text{ n.O.}_{(\text{S})} + 3(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad \text{ n.O.}_{(\text{S})} = 0 - (2 - 6) = +4$$

► n.O. Du soufre dans l'ion SO_4^{2-} ?



$$\text{ n.O.}_{(\text{S})} + 4 \text{ n.O.}_{(\text{O})} = -2$$

$$\text{ n.O.}_{(\text{S})} + 4(-2) = -2 \quad \longrightarrow \quad \text{ n.O.}_{(\text{S})} = -2 - (-8) = +6$$

Calcul du nombre d'oxydation des atomes

Question 1: Quel est le n.O. du chlore dans:

L'acide perchlorique, HClO_4 ,	$\longrightarrow$	$(\text{Cl}) + 4(-2) + (+1) = 0$	Cl : +7
l'oxyde chloreux, Cl_2O_3 ,	$\longrightarrow$	$2(\text{Cl}) + 3(-2) = 0$	Cl : +3
le Chlorure d'hydrogène, HCl ,	$\longrightarrow$	$(\text{Cl}) + (+1) = 0$	Cl : -1
l'ion hypochlorite, ClO^-	$\longrightarrow$	$(\text{Cl}) + (-2) = -1$	Cl : +1
l'ion Chlorate ClO_3^-	$\longrightarrow$	$(\text{Cl}) + 3(-2) = -1$	Cl : +5

Question 2: Quel est le n.O. du soufre dans:

L'acide sulfurique, H_2SO_4 ,	$\longrightarrow$	$(\text{S}) + 2(+1) + 4(-2) = 0$	S : +6
l'ion hydrogénosulfure, HS^- ,	$\longrightarrow$	$(\text{S}) + (+1) = -1$	S : -2
l'ion thiosulfate, S_2O_3^-	$\longrightarrow$	$2(\text{S}) + 3(-2) = -2$	S : +2
l'ion hydrogénosulfite, HSO_3^-	$\longrightarrow$	$(\text{S}) + (+1) + 3(-2) = -1$	S : +4

Utilisation du nombre d'oxydation

○ Le nombre d'oxydation (appelé aussi degré d'oxydation) est un nombre qui caractérise l'état d'oxydation d'un élément dans un composé chimique.

❖ Plus ce nombre est élevé et plus le composé est oxydant

❖ Plus ce nombre est faible et plus le composé est réducteur.

○ A l'intérieur d'un même couple, l'oxydant possède donc le nombre d'oxydation le plus élevé et le réducteur le nombre d'oxydation le plus faible.

➤ Au cours d'une oxydation le nombre d'oxydation augmente.

➤ Au cours d'une réduction le nombre d'oxydation diminue.

Si le nombre d'oxydation **ne varie pas**, c'est que la réaction envisagée n'est pas **une réaction d'oxydoréduction**.

La variation du nombre d'oxydation au cours de la 1/2 réaction d'oxydoréduction permet de déterminer le nombre d'électron mis en jeu par celle-ci.

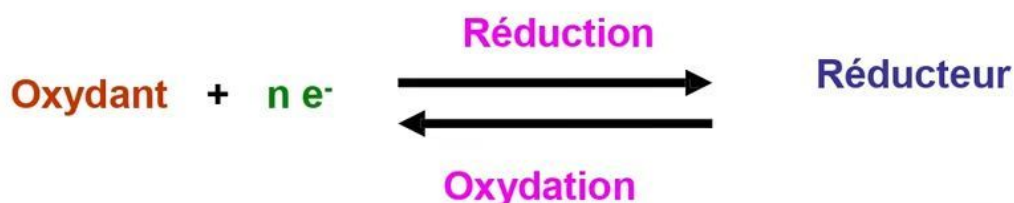
La variation du nombre d'oxydation est égale au nombre d'électrons échangé par un atome de l'élément considéré au cours de la transformation étudiée.

Pour ces diverses raisons on utilise parfois le nombre d'oxydation pour déterminer

- 1)** Si une réaction est ou non une réaction d'oxydoréduction;
- 2)** Pour équilibrer les 1/2 réactions;
- 3)** Pour déterminer qui sont l'oxydant et le réducteur dans un couple.

Couple d'Oxydoréduction

On appelle couple d'oxydoréduction ou couple oxydoréducteur un couple de deux substances qui peuvent être transformées l'une à l'autre par oxydation ou réduction.



Les deux substances sont dites **Espèces Conjuguées**.

Le passage d'une forme à l'autre implique une variation du nombre d'électrons.

Cette variation du nombre d'électrons peut être évidente quand des ions interviennent mais elle peut aussi ne pas l'être quand aucune des espèces du couple n'est chargée.

Des règles simples permettront d'identifier les couples d'oxydoréduction à coup sur.

Couple d'Oxydoréduction

➤ **couple d'oxydo-réduction** ou **couple redox** est un couple formé par un oxydant et son réducteur **conjugué**.



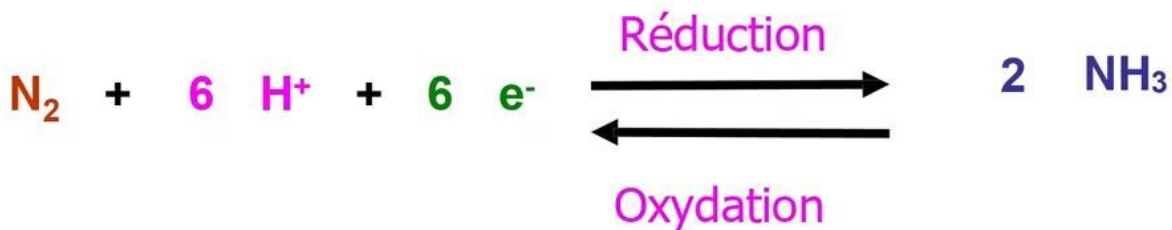
Exemples de couple rédox:

Couple rédox	Oxydant	+ n e ⁻	⇌	Réducteur
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺	+ 2 e ⁻	⇌	Cu
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺	+ 2 e ⁻	⇌	Fe
H ⁺ / H ₂	2 H ⁺	+ 2 e ⁻	⇌	H ₂
Fe ³⁺ / Fe ²⁺	Fe ³⁺	+ 1 e ⁻	⇌	Fe ²⁺

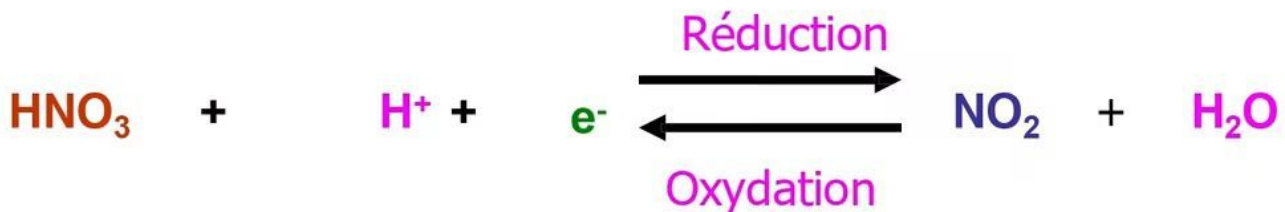
➤ Par convention, on écrit l'oxydant à gauche et le réducteur à droite du trait oblique

La plupart des couples d'oxydoréduction concernent des espèces non chargées et il n'est pas toujours évident de se rendre compte que le passage d'une espèce à l'autre implique une variation du nombre d'électron.

N₂ et NH₃ **N₂ = Oxydant** **NH₃ = Réducteur**



HNO₃ et NO₂ **HNO₃ = Oxydant** **NO₂ = Réducteur**



Couple oxydo-réducteur: **forme oxydée** / **forme réduite**

Dans une réaction d'oxydation ou de réduction, les formes oxydées et réduites se correspondent donc deux à deux et se transforment mutuellement l'une à l'autre. On dit que la réaction met en œuvre un couple oxydo-réducteur. Chaque couple oxydo-réducteur est formé de l'association d'une forme oxydée (ou oxydante) et d'une forme réduite (ou réductrice).

Exemples:

identifier les formes réduites et les formes oxydées des espèces rédox suivantes. (SO_3 , SO_3^{2-} ; Na , Na^+ et NH_3 , N_2)

Couple SO_3 / SO_3^{2-}

Forme oxydée / **forme réduite**

Couple Na^+ / Na

Forme oxydée / **forme réduite**

Couple N_2 / NH_3

Forme oxydée de l'azote / **forme réduite**

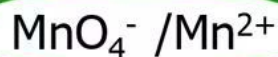
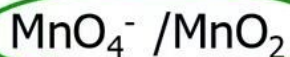
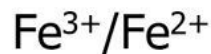
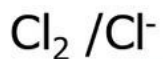
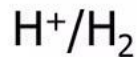
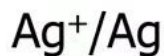
Couples redox et réactions redox

Couples redox

Convention:

les couples rédox toujours écrits Ox/Red

Exemples de couples rédox :



Une même espèce peut appartenir à plusieurs couples rédox

Un couple rédox n'est défini que si l'on connaît l'oxydant et le réducteur

Écriture des demi réaction du couples redox



On équilibre du point de vue masse :

- l'espèce principale
- Les O sous forme de molécules d'H₂O
- Les H avec des H⁺

On équilibre du point de vue charge avec des électrons

Toute demi-réaction doit être équilibrée
du point de vue masse et du point de vue charge

Écriture des demi réaction du couples redox



On équilibre du point de vue masse :

- l'espèce principale
- Les O sous forme de molécules d'H₂O
- Les H avec des H⁺

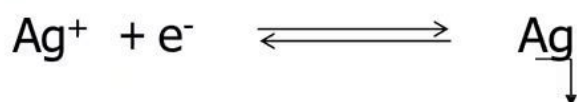
On équilibre du point de vue charge avec des électrons



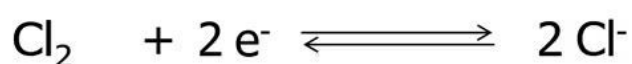
Toute demi-réaction doit être équilibrée
du point de vue masse et du point de vue charge

Écriture des demi réaction du couples redox

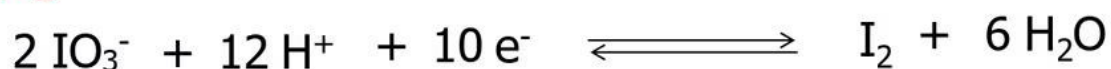
Ag^+/Ag



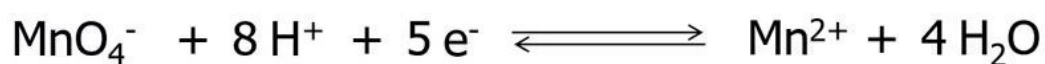
Cl_2/Cl^-



IO_3^-/I_2



$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$



$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$

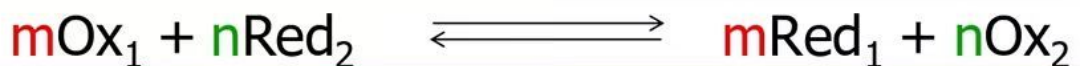
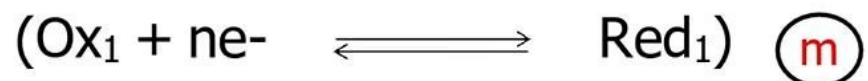


Réactions rédox

Pas d'électrons libres en solution

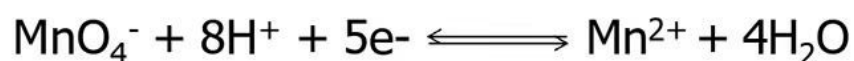
→ obligatoirement réactions entre deux couples redox

Le nombre d'électrons échangés doit être le même pour les deux couples rédox



Réactions rédox

Exemples de réactions rédox :



Sens de la réaction?

 Nécessité de classer les différents couples rédox les uns par rapport aux autres

Réaction d'oxydoréduction

Pour un couple, le passage d'une forme à l'autre constitue une **demi-réaction** d'oxydoréduction.

➤ Une réaction d'oxydoréduction implique en effet **deux couples oxydoréduction différents**.

➤ Au cours de la réaction d'oxydoréduction, le réducteur d'un des couples cède des électrons à l'oxydant de l'autre couple.

➤ Une réaction d'oxydoréduction est donc une réaction d'échange d'électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.

➡ **Les deux réactifs se transforment en leur espèce conjuguée.**

Les électrons sont simplement **échangés** entre les réactifs. Ils ne sont ni créés, ni détruits. Le nombre d'électron cédé par le réducteur est obligatoirement strictement égal au nombre d'électron fixé par l'oxydant. Ils n'apparaissent pas dans l'équation bilan.

Couple 1 : Ox_1 / Red_1

Couple 2 : Ox_2 / Red_2

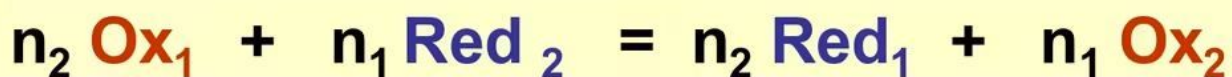
Demi-réaction 1 : $\text{Ox}_1 + n_1 e^- = \text{Red}_1$ Demi-réaction 2 : $\text{Ox}_2 + n_2 e^- = \text{Red}_2$

La réaction entre les couples est la somme des deux 1/2 réactions affectées de coefficients tels que le nombre d'électrons échangé soit le même.

En général on multiplie la réaction 1 par n_2 et la réaction 2 par n_1 ainsi le nombre d'électrons échangés est $n_1 * n_2$

Réaction d'oxydoréduction entre les couples 1 et 2

Oxydation



Réduction



Aspects thermodynamique et cinétique :

➤ A priori, les réactions d'oxydoréduction peuvent se produire aussi bien dans un sens que dans l'autre.

Il s'agit d'équilibres chimiques classiques.

Néanmoins, la plupart des réactions d'oxydoréduction ont un sens très nettement favorisé (constante d'équilibre très grande) et pourront être considérées comme **quasi quantitatives** dans ce sens privilégié.

Nous verrons plus loin qu'il est possible de prévoir à priori ce sens privilégié.

➤ D'un point de vue **cinétique**, les réactions d'oxydoréduction sont souvent des réactions **lentes**.

Equilibrage des réactions d'oxydoréduction

- ✓ Comme toute réaction chimique une réaction d'oxydoréduction doit respecter les règles de conservation de la matière et des charges électriques...
- ✓ On doit donc équilibrer l'équation bilan en y faisant figurer les coefficients stœchiométriques adéquats.
- ✓ Il existe des règles simples qu'il suffira de suivre strictement pour pouvoir équilibrer les réactions d'oxydoréduction sans risques d'erreurs.
- ✓ On procède différemment selon que la réaction a lieu en milieu acide ou basique.

Dans la grande majorité des cas on opère en milieu acide.

MARCHE A SUIVRE DANS UN MILIEU ACIDE

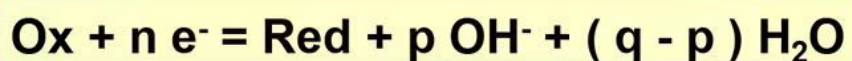
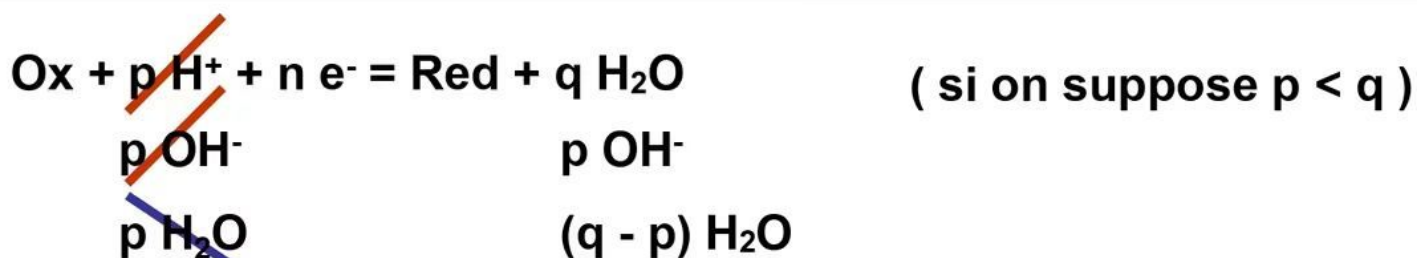
On commence par équilibrer les deux demi-réactions d'oxydoréduction avant d'équilibrer la réaction elle-même.

Equilibrage des demi-réactions :

- 1) On équilibre en premier lieu les « atomes ordinaires » (autres que O et H) en introduisant des coefficients stœchiométriques.
- 2) On équilibre les atomes d'oxygène en ajoutant des molécules d'eau du côté de la flèche ou il en manque.
- 3) On équilibre les atomes d'hydrogène en ajoutant des ions hydrogène H^+ du côté de la flèche ou il en manque.
- 4) On équilibre les charges électriques en ajoutant des électrons (e^-) du côté de la flèche ou il en manque.

MARCHE A SUIVRE DANS UN MILIEU BASIQUE

- 1) On équilibre d'abord la réaction comme s'elle avait lieu en milieu acide en suivant les règles précédentes.
- 2) On élimine les ions H^+ en ajoutant des ions OH^- de chaque côté de la flèche.
- 3) On remplace les H^+ et OH^- situés du même côté par des molécules d'eau.
- 4) On simplifie éventuellement l'écriture en supprimant les H_2O du côté de la flèche ou ils sont le moins nombreux.



1/ 2 réaction équilibrée
en milieu basique

Exemple

Couple N_2 et NH_3

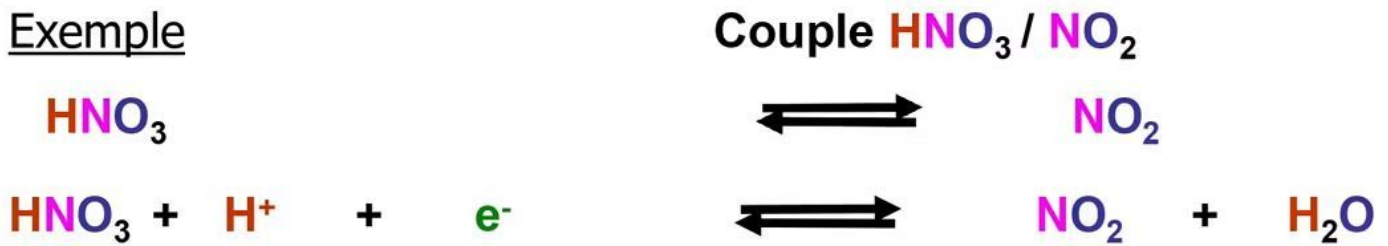


6^+ et 6^- se compensent

Pas de charges

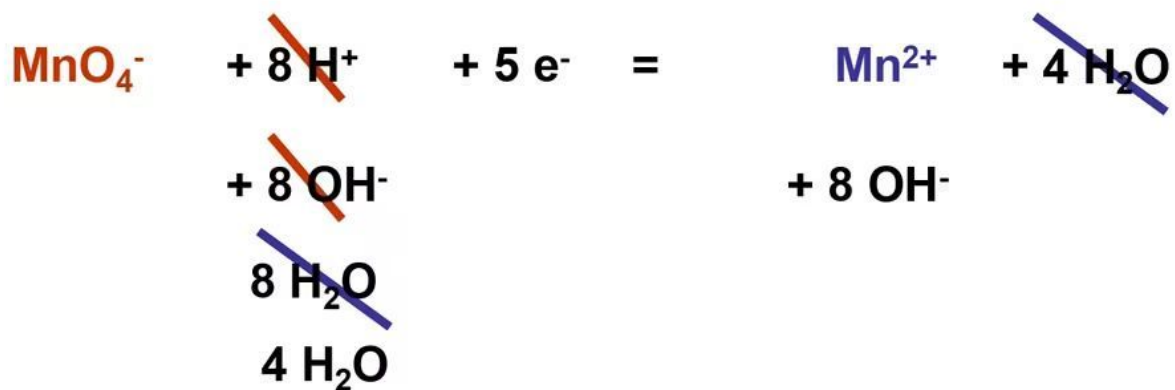
- 1) on équilibre les atomes d'Azote **N**
- 2) on équilibre les atomes d'oxygène : ici , il n'y en a pas
- 3) on équilibre les atomes d '**Hydrogène** en ajoutant des H^+
- 4) on équilibre les **charges** en ajoutant des e^-

Exemple



- 1) on équilibre les atomes d'Azote **N** (rien à faire)
- 2) on équilibre les atomes d'oxygène **O** en ajoutant H_2O
- 3) on équilibre les atomes d'Hydrogène **H** en ajoutant des H^+
- 4) on équilibre les **charges** en ajoutant des e^-

Couple MnO_4^- / Mn^{2+} en milieu basique



Pouvoir Réducteur

Forme Oxydante

Forme Réductrice

E^0 (V)

Al^{3+}	Al	-1,66
Cr^{2+} (ion chromeux)	Cr	-0,91
Zn^{2+}	Zn	-0,76
Fe^{2+} (ion ferreux)	Fe	-0,44
Cr^{3+} (ion chromique)	Cr^{2+} (ion chromeux)	-0,41
Sn^{2+} (ion stanneux)	Sn	-0,14
Pb^{2+}	Pb	-0,13
H^+	H_2	0
$S_4O_6^{2-}$ (ion tétrathionate)	$S_2O_3^{2-}$ (ion thiosulfate)	0,09
CH_3-COOH (acide acétique)	CH_3-CH_2-OH (éthanol)	0,11
Sn^{4+} (ion stannique)	Sn^{2+} (ion stanneux)	0,14
Cu^{2+} (ion cuivrique)	Cu^+ (ion cuivreux)	0,15
Cu^{2+}	Cu	0,34
I_2	I^-	0,53
O_2	H_2O_2 (eau oxygénée)	0,69
Fe^{3+} (ion ferrique)	Fe^{2+} (ion ferreux)	0,77
Hg_2^{2+} (ion mercureux)	Hg	0,79
Hg^{2+} (ion mercurique)	Hg	0,79
Ag^+	Ag	0,80
NO_3^- (ion nitrate)	NO (monoxyde d'azote)	0,96
Br_2	Br^-	1,07

Pouvoir Oxydant

Quelques couples oxydoréducteurs et leur potentiel de référence

Pouvoir Réducteur	Forme Oxydante	Forme Réductrice	E° (V)	Pouvoir Oxydant
	IO_3^- (ion iodate)	I_2	1,19	
	O_2	H_2O	1,23	
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (ion dichromate)	Cr^{3+} (ion chromique)	1,33	
	$\text{Cl}_2(\text{aq})$	Cl^-	1,34	
	MnO_4^- (ion permanganate)	Mn^{2+}	1,51	
	BrO_3^- (ion bromate)	Br_2	1,52	
	Ce^{4+} (ion cerrique)	Ce^{3+} (ion cerreux)	1,61	
	ClO^- (ion hypochlorite -Javel)	Cl_2	1,72	
	H_2O_2 (eau oxygénée)	H_2O	1,77	
	F_2	F^-	2,87	

Quelques couples oxydoréducteurs et leur potentiel de référence

Exercice 1

a) Comment varie le nombre d'oxydation lors d'une réduction

b) L'équation : $K = K^+ + e^-$ représente-t-elle une réduction ?

a) Le nombre d'oxydation **diminue** lors d'une **réduction**.

b) Non. K perd un électron pour devenir positif. Le nombre d'oxydation passe ainsi de 0 à +1, donc **augmente** : il s'agit d'une **oxydation**.

Exercice 2 Déterminez l'oxydant et le réducteur dans les oxydoréductions suivantes :



a) On attribue les nombres d'oxydations pour chaque élément à gauche et à droite de l'équation :



Na passe de 0 à +1, donc donne 1 électron : Na est le réducteur.

Cl passe de 0 à -1, donc accepte 1 électron : Cl_2 est l'oxydant.

b) On attribue les nombres d'oxydations pour chaque élément à gauche et à droite de l'équation :

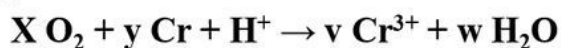


S dans le SO_2 passe de +8 à 0, donc accepte 8 électrons : SO_2 est l'oxydant.

S dans H_2S passe de -2 à 0, donc donne 2 électrons : H_2S est le réducteur.

Exercice 3

- 1) Définir les termes suivants : réaction d'oxydoréduction ; réaction de précipitation ; solubilité et cinétique chimique.
- 2) Equilibrer la réaction d'oxydoréduction ci-dessous en indiquant le couple redox oxydé et le couple redox réduit ?

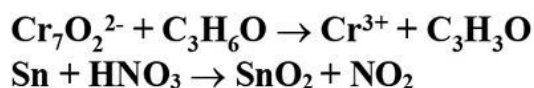


- 3) Dans un réacteur on mélange les couples (Ag^+/Ag), (Cu^{2+}/Cu) et (Zn^{2+}/Zn)
Entre ces 3 couples quelle réaction aura lieu spontanément?

Données : $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = + 0.80 \text{ V}$ $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$ $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0.76 \text{ V}$

Exercice 4

- 1) Equilibrer les réactions suivantes :



- 2) Quelle est la nature de ces réactions. Justifier votre réponse?