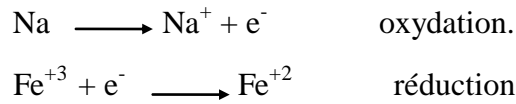


Oxydo - réduction

I - Définition :

Une oxydation est une perte d'électrons alors qu'une réduction est un gain d'électrons.

Exemple :

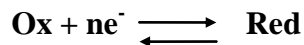


II - couple redox et réaction d'oxydo-réduction :

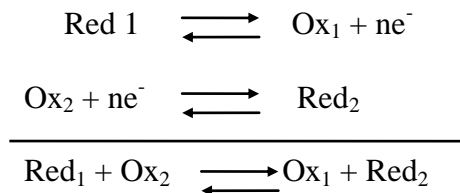
Par définition :

- Un **réducteur** est un donneur d'électron (s).
- Un **oxydant** est un accepteur d'électron (s).

A tout réducteur (ou forme réduite d'un composé), **Red**, correspond un oxydant (ou forme oxydée du composé), **Ox**. Ils forment un couple redox (**Ox / red**) et sont liés par l'équilibre formel suivant :



* L'interaction de deux couples redox, ($\text{Ox}_1 / \text{red}_1$) et ($\text{Ox}_2 / \text{red}_2$) Conduit à l'établissement d'un équilibre **d'oxydo-réduction** :



Dans la réaction de gauche à droite, le réducteur 1 subit une oxydation et l'oxydant 2 une réduction. La position de cet équilibre traduit le bilan du transfert d'électrons.

Conclusion :

Toute réaction chimique faisant apparaître un transfert d'électron est une **réaction d'oxydo-réduction**.

III - Nombre ou degré d'oxydation (n.o) :

1- Définition :

le nombre d'oxydation est une charge arbitraire. Elle consiste à attribuer à l'élément le plus électronégatif les électrons de la liaison ou de les partager si les atomes sont identiques. L'élément le plus électronégatif se verra donc attribuer une charge négative.

2 - Règles pratiques et conventions :

- Le n.o d'un élément à l'état de corps simple est nul quelque soit le nombre d'atomes qui constituent une molécule élémentaire.
- La somme algébrique des n.o des différents éléments présents dans une molécule est nulle.
- Pour les espèces ioniques :
 - * le n.o d'un élément à l'état d'ion simple est égal à la valeur algébrique de la charge électronique de cet ion.
 - * La somme algébrique des n.o des éléments présents dans un ion polyatomique ou complexe est égale à la valeur algébrique de la charge de cet ion.

Remarque :

- Un même élément peut avoir des n.o différents selon la combinaison dans laquelle il intervient.
- Les n.o sont toujours des nombres entiers.

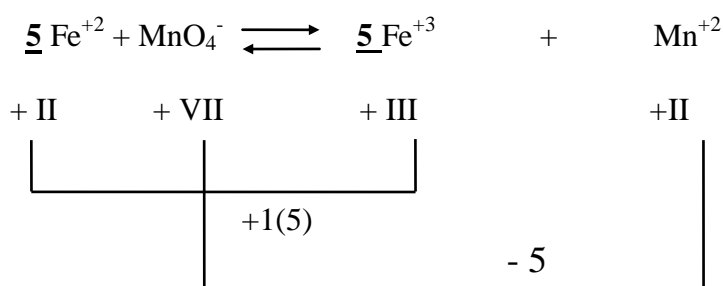
IV - Equilibrage des réactions d'oxydo-réduction :

Pour équilibrer les réactions redox; il faut passer par les étapes suivantes :

- Déterminer les **réactifs** et les **produits**.
- Déterminer l'oxydant et le réducteur : pour cela, il faut déterminer le n.o de chaque atome des réactifs et des produits. Celui dont le n.o augmente est le **réducteur** ; par contre, celui dont le n.o diminue est l'**oxydant**.
- Equilibrer les variations du nombre d'oxydation : Il faut que l'augmentation d'unités du n.o du réducteur soit égal à la diminution du nombre d'unités du n.o de l'oxydant.
- Equilibrer les charges électriques : s'il s'agit d'une réaction entre ions, après avoir fait le bilan des équations, Il faut considérer les conditions de la réaction (milieu acide ou basique). On a joute ensuite les ions H⁺ ou OH⁻ nécessaire pour équilibrer les équations, en sachant qu'ils donnent de l'eau.
- Equilibrer les atomes : on doit avoir le même nombre d'atomes de chaque espèce dans les deux membres.

Exemple :

Oxydation de l'ion ferreux Fe⁺² par l'ion permanganate MnO₄⁻ en milieu acide :

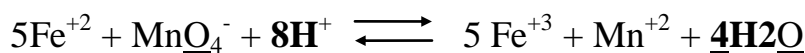


n.o (Fe⁺²) = + II ; n.o (Mn⁺²) = + II ; n.o (Fe⁺³) = + III

Pour MnO₄⁻ : Σn.o = - 1 ⇒ n.o (Mn) + 4(-2) = - 1
 ⇒ n.o (Mn) = + VII

MnO₄⁻ est donc un oxydant; Fe⁺² réducteur.

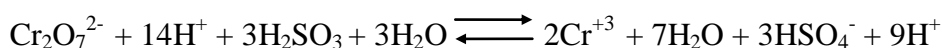
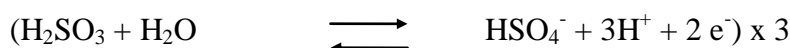
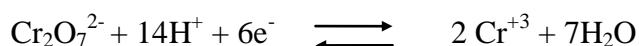
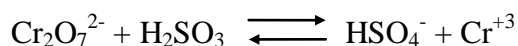
Enfin :



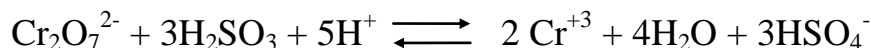
Il existe une deuxième méthode pour équilibrer les réactions redox. C'est la méthode des **équations partielles** :

- Sélectionner une des demi-réactions.
- Equilibrer ses deux membres pour tous les éléments autres que l'hydrogène et l'oxygène.
- Equilibrer l'oxygène en ajoutant dans le membre déficient en cet élément le nombre nécessaire d' H_2O .
- Equilibrer l'hydrogène en ajoutant dans le membre déficient en cet élément le nombre nécessaire de proton H^+ .
- Comparer la somme des équations dans les deux membres et ajouter le nombre d'électron nécessaire pour avoir la même équation dans les deux membres.
- Opérer de la même façon pour la deuxième demi-réaction.
- S'il est précisé que la réaction étudiée se passe en milieu basique ajouter à chaque membre de chaque équation partielle suffisamment d'ions OH^- pour neutraliser les protons qui y figurent.
- multiplier l'une ou l'autre des équations partielles par un coefficient approprié de telle manière que le nombre d'électrons mis en jeu soit le même.
- Additionner les deux équations partielles en soustrayant ensuite des deux membres les mêmes entités qui interviennent de façon équivalente.

Exemple :



D'où:

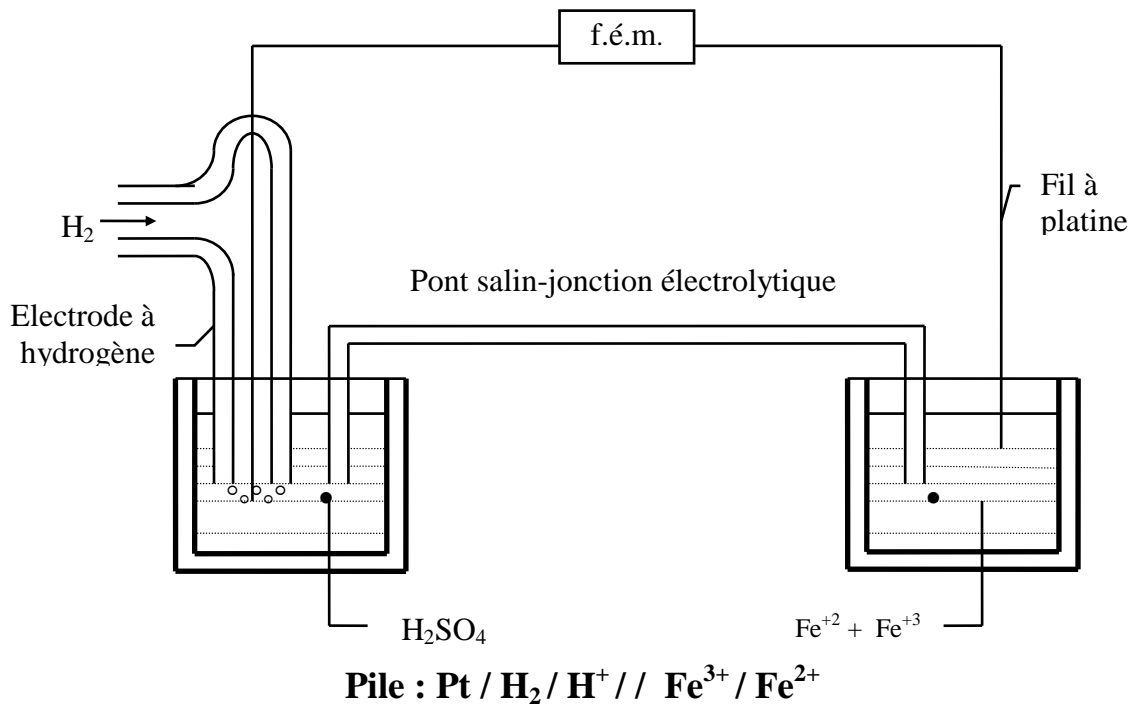


V - Potentiel d'électrode (potentiel redox) :

V - 1 - Définition :

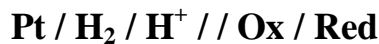
De même qu'on a introduit la notion de pH pour définir l'acidité (ou la basicité) d'une solution, on utilise la notion de **potentiel redox** (ou potentiel d'électrode) pour caractériser un couple redox donné. En effet, un couple redox constitue de fait une demi-pile, on l'a donc associé à une autre demi-pile de référence à potentiel fixe ($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{H}_2$ avec $P_{\text{H}_2} = 1\text{atm}$ et $[\text{H}^+] = 1\text{mol/l}$ c'est à dire $\text{pH} = 0$).

La force électromotrice (f.é.m.) de cette pile nous donne alors directement le potentiel redox du couple étudié par rapport à l'électrode à hydrogène.



Remarque :

- La pile est toujours constituée suivant le schéma suivant :



- Expérimentalement, on utilise d'autres électrodes de référence plus pratiques.

VI - 2 - Echelle d'oxydoréduction :

Les différents couples d'oxydant/réducteur ont été classés au sein d'une table. Cette classification se base sur une propriété mesurée de façon empirique. Il s'agit du potentiel standard de réduction.

Par convention, le potentiel standard de réduction du couple H⁺/H_{2(g)} a été fixé à 0 volt. Les autres couples sont classés par rapport à cette référence. Ces potentiels standards sont mesurés selon des conditions particulières de pression : 1 atm, de concentration : 1 mole.L⁻¹ et de température : 25°C.

Notation : Le potentiel standard se note : E⁰

Nous classerons les couples du potentiel de réduction le plus petit au potentiel de réduction le plus grand

Réducteur le plus fort

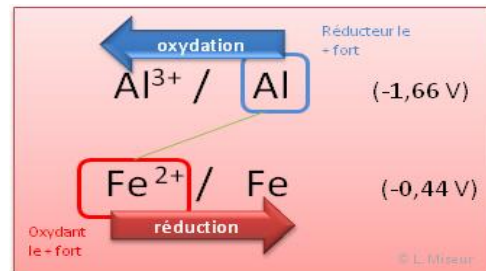
Oxydant	Réducteur	E° (V)
Li ⁺	Li	-3,04
K ⁺	K	-2,92
Ba ²⁺	Ba	-2,9
Ni ²⁺	Ni	-0,257
Sn ²⁺	Sn	-0,14
Pb ²⁺	Pb	-0,13
H ₃ O ⁺	H _{2(g)}	0
O _{2(g)}	H ₂ O	1,23
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	1,33
Cl _{2(aq)}	Cl ⁻	1,39
PbO ₂	Pb ²⁺	1,45
MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	1,51
Au ³⁺	Au	1,52
MnO ₄ ⁻	MnO ₂	1,69
S ₂	SO ₄ ²⁻	2,1
F ₂	F ⁻	2,87

© L. Miseur

V - 3 - Comment déterminer dans quel sens aura lieu la réaction lorsque les éléments de deux couples sont mis en présence ?

Afin de pouvoir déterminer qui jouera le rôle de réducteur ou d'oxydant, il faut regarder dans la table des potentiels standards la position relative des deux couples.

Le couple qui possédera le potentiel de réduction le plus élevé sera réduit et le couple au potentiel le plus petit sera oxydé. Plus la différence entre les potentiels de réduction des couples sera élevée, plus la réaction sera favorisée.



• **Prévision des réactions chimiques :**

La connaissance des potentiels normaux des couples oxydo-réducteurs permet de prévoir le sens spontané de la réaction d'oxydo-réduction. L'oxydant du couple qui a le potentiel normal le plus élevé va réagir avec le réducteur du couple qui a le potentiel normal le plus bas.

