Séquence 7

Les réactions d'oxydoréduction

A. Oxydant et réducteur

A.1. Définitions

Def:	- **Un réducteur** est une espèce capable de former des électrons au cours d'une réaction nommée **réaction d'oxydation**	- **Un oxydant** est une espèce capable de capter des électrons au cours d'une réaction nommée **réaction de réduction**
Rem:	*Une oxydation est donc une réaction au cours de laquelle des électrons sont produits*	*Une réduction est donc une réaction au cours de laquelle des électrons sont consommés*
Ex :	*L'atome de zinc est un réducteur* ↳ *il peut former des électrons au cours de la réaction d'oxydation : $Zn = Zn^{2+} + 2\ e^-$*	*L'ion cuivre II est un oxydant* ↳ *il peut capter des électrons au cours de la réaction de réduction : $Cu^{2+} + 2\ e^- = Cu$*

A.2. Le couple oxydant/réducteur (ou couples rédox)

- Deux entités chimiques constituent **un couple oxydant / réducteur** si l'une peut se transformer en l'autre par perte ou gains d'électrons.

Exemple: Cu^{2+}/Cu ; Zn^{2+}/Zn

B. La réaction d'oxydo-réduction

B.1. Définition

▪ Oxydation et réduction sont deux réactions intimement liées : lorsque des électrons sont formés d'un côté, ils sont captés d'un autre.

- **Une réaction d'oxydoréduction** est une réaction au cours de laquelle des électrons sont échangés entre un donneur d'électrons (le réducteur) et un receveur d'électrons (l'oxydant)

▪ Le nombre d'électrons donnés dans la réaction d'oxydation doit etre égal au nombre d'électrons reçus dans la réaction de réduction

Exemples :

	Réaction entre les ions cuivre et le zinc	*Réaction entre les ions argent et le cuivre*	*Réaction entre les ions cuivre et l'aluminium*
(1) Oxydation	$Zn = Zn^{2+} + 2\ e^-$	$Cu = Cu^{2+} + 2\ e^-$	$Al = Al^{3+} + 3\ e^-$ (x2)
(2) Réduction	$Cu^{2+} + 2\ e^- = Cu$	$Ag^+ + e^- = Ag$ (x2)	$Cu^{2+} + 2\ e^- = Cu$ (x3)
BILAN	**$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$**	**$Cu + 2\ Ag^+ = Cu^{2+} + 2\ Ag$**	**$2\ Al + 3\ Cu^{2+} = 2\ Al^{3+} + 3\ Cu$**

Remarque :

- Les écritures (1) et (2) sont appelées "demi-équation électronique" ; elles obéissent à toutes les règles de conservation des réactions chimiques (matière, charges).

- Le nombre d'électrons échangés par les deux couples doit être le même : le nombre d'électrons donnés par le réducteur doit être le même que le nombre d'électrons captés par l'oxydant

▪ À chaque couple OX/RED est associé un nombre, appelé "**potentiel standard d'oxydo-réduction**" ou "**potentiel normal**" (*voir cours SPCL chimie)* noté E° et qui s'exprime en volts. Ce potentiel permet de classer les couples les uns par rapport aux autres.

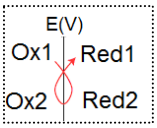
Plus le potentiel est élevé, plus le pouvoir oxydant de l'oxydant du couple est fort et plus le pouvoir réducteur du réducteur du couple est faible.

Couples OX/RED (Pouvoir oxydant croissant)		Potentiel normal (V)
Au^{3+}	Au	1,50
Pt^{2+}	Pt	1,00
Hg^{2+}	Hg	0,85
Ag^{+}	Ag	0,80
Cu^{2+}	Cu	0,34
H^{+}	**H_2**	**0**
Pb^{2+}	Pb	- 0,13
Sn^{2+}	Sn	- 0,14
Ni^{2+}	Ni	- 0,23
Fe^{2+}	Fe	- 0,44
Zn^{2+}	Zn	- 0,76
Al^{3+}	Al	- 1,66
Mg^{2+}	Mg	- 2,37
Na^{+}	Na	- 2,71
Li^{+}	Li	- 3,04
(Pouvoir réducteur croissant)		

▪ Les potentiels des couples permettent de déterminer la réaction spontanée donc le sens de circulation des électrons :

- Une réaction d'oxydoréduction met en jeu 2 couples OX/RED. Elle se déroule spontanément entre l'oxydant le plus fort *(oxydant du couple de plus fort potentiel)* **et le réducteur le plus fort** *(réducteur du couple de plus faible potentiel)*

▪ On résume parfois cette loi par le schéma ci-contre ; et cette loi est communément appelée « **règle du gamma** »



B.2. Ajuster les coefficients d'une réaction d'oxydo-réduction

▪ Si le milieu réactionnel est aqueux, des molécules d'eau H_2O, des ions $H^+_{(aq)}$ peuvent aussi être échangés

1) Ajuster chaque demi-équation électronique séparément :

1.1. Ecrire de part et d'autre du signe = les deux partenaires du couple dans le sens de la réaction

1.2. Assurer la conservation des éléments autres que H et O.

1.3. Assurer la conservation de l'élément O en rajoutant des molécules d'eau si nécessaire.

1.4. Assurer la conservation de l'élément H en rajoutant des protons H^+ si nécessaire

1.5. Assurer la conservation de la charge avec des électrons e-

2) Multiplier chaque demi-équation par un coefficient (si nécessaire) afin que le nombre d'électrons donnés dans la réaction d'oxydation soit égal au nombre d'électrons reçus dans la réaction de réduction

3) Additionner chaque demi-équation

4) Faire des simplifications si nécessaire (H_2O et H^+)

Remarque :

Lorsqu'il faut ajuster l'équation en milieu basique, on l'ajuste tout d'abord en milieu acide puis on fait disparaitre les ions H^+ de l'équation en rajoutant (de chaque côté) des ions HO^-

$H^+ + HO^- = H_2O$

C. Le nombre d'oxydation

C.1. Définition

- L'état d'oxydation correspond au nombre d'électrons qu'un atome peut perdre ou capter lors d'une réaction chimique pour atteindre sa stabilité (*appelée état fondamental, état indiqué dans le tableau périodique*).

- Cet état d'oxydation est caractérisé par un nombre, sans unité, en chiffres romains, appelé « **nombre d'oxydation** » *(ou degré d'oxydation)* et **noté n.o.**

C.2. Comment déterminer le n.o. d'un élément ?

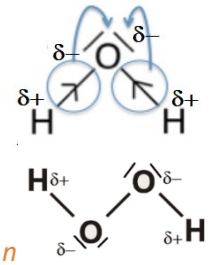
Convention 1/ Le n.o. d'un élément dans une espèce monoatomique est égal à la charge algébrique de cette espèce.

Exemple : *Le n.o. du zinc dans Zn(s) est n.o(Zn)= 0*

Le n.o. du fer dans l'ion Fe^{2+} est n.o (Fe) = + II *Le n.o. du chlore dans l'ion Cl^- est n.o (Cl) = - I*

Convention 2/ Quand deux éléments sont unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif. Le n.o. de chaque élément est alors égal à sa charge partielle

Exemple :	Dans la molécule d'eau :	Dans la molécule d'eau oxygénée :
n.o. de l'hydrogène	n.o (H)= +I	n.o (H)= +I
n.o. de l'oxygène	n.o (O)= -II	n.o (O)= -I



Remarque : *le n.o. d'un élément dans une molécule constituée que de 2 atomes identiques est n*

Exemple : Le n.o. de l'hydrogène dans la molécule de dihydrogène H_2 est n.o (H)= 0

Convention 3/ Dans un édifice polyatomique, la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge globale de l'édifice

Exemple : *La molécule d'eau H_2O contient 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène*

*n.o **(H) = +I** ; n.o **(O) = -II***

$$2 \times n.o.(H) + 1 \times n.o.(O) = 2 \times (+1) + 1 \times (-2) = 0$$

Convention 4/ Dans un oxyde métallique (M_XO_Y où M est un métal) ou d'un hydroxyde ($M_X(OH)_Y$) :

- O est l'élément le plus électronégatif (après F) ↳ **dans les oxydes, on a donc toujours n.o.(O)=-II.**
- H est peu électronégatif ↳ **dans les hydroxydes, on a toujours n.o.(H)=+I.**

On en déduit le n.o. de M grâce à la règle 3.

Exemple : *n.o. de l'élément Cr dans l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$*

$$2 \times n.o.(Cr) + 7 \times n.o.(O) = -2$$
$$2 \times n.o.(Cr) + 7 \times (-2) = -2 \rightarrow 2 \times n.o.(Cr) - 14 = -2 \rightarrow n.o.(Cr) = 6$$

C.3. Evolution du n.o. dans les réactions de réduction et d'oxydation

▪ Prenons les exemples des couples **Cu^{2+}/Cu**, **I_2/I^-**, **MnO_4^-/Mn^{2+}**, **O_2/H_2O_2**

oxydant	réducteur	oxydant	réducteur
Cu^{2+}	Cu	I_2	I^-
n.o (Cu) = + II	n.o (Cu) = 0	n.o (I) = 0	n.o (O) = - I

oxydant	réducteur	oxydant	réducteur
MnO_4^-	Mn^{2+}	O_2	H_2O_2
n.o (Mn) = + VII	n.o (Mn) = + II	n.o (O) = 0	n.o (O) = - I

- Dans un couple oxydant/réducteur, le nombre d'oxydation de l'oxydant est toujours supérieur au nombre d'oxydation du réducteur

- Lors d'une réaction d'oxydation, le nombre d'oxydation (de l'un des éléments composant le réactif et qui constitue l'espèce oxydée) **augmente**

Exemple : *$Zn = Zn^{2+} + 2\ e^-$* *Le n.o. du zinc c passe de 0 (dans Zn) à +II (dans Zn^{2+})*

$H_2O_2 = O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$ *Le n.o. de l'oxygène passe de –I (dans H_2O_2) à 0 (dans O_2)*

- Lors d'une réaction de réduction le nombre d'oxydation (de l'un des éléments composant le réactif et qui constitue l'espèce oxydée) **diminue**

Exemple : *$Cu^{2+} + 2\ e^- = Cu$* *Le n.o. du cuivre passe de +II (dans l'ion Cu^{2+}) à 0 (dans l'atome Cu)*

Exemple : *$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- = Mn^{2+} + 4\ H_2O$*

Le n.o. du manganèse Mn passe de +VII (dans l'ion MnO_4^-) à +II (dans l'ion Mn^{2+})