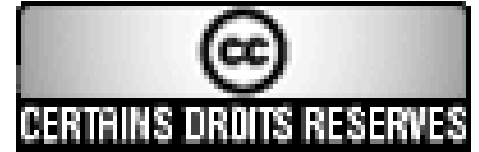


Cours de Thierry BRIERE



## OXYDOREDUCTION

### Généralités et Aspects qualitatifs

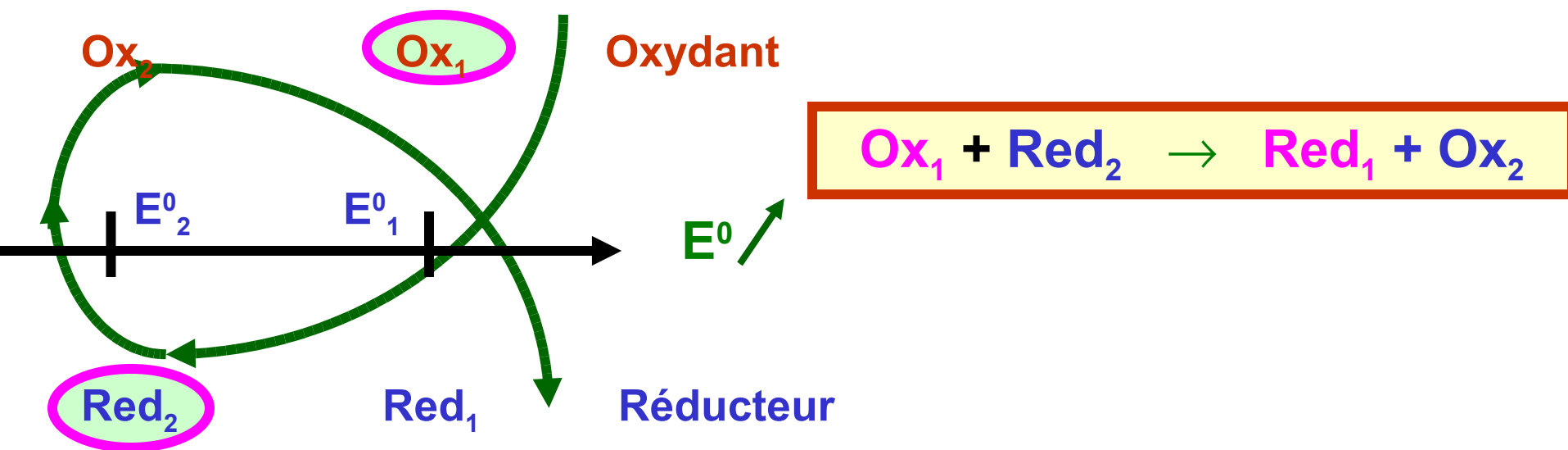


Cette page est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et **NON COMMERCIALES**, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

# Réactions d'Oxydoréduction

## GENERALITES et ASPECT QUALITATIF



## Oxydation et réduction

Historiquement, l'oxydation est la fixation d'oxygène par les éléments pour donner des oxydes et la réduction le processus inverse de perte d'oxygène.

Ces concepts ont été depuis généralisés et on considère que l'**oxydation** correspond à la **perte d'électrons** par un corps et la **réduction** 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.**

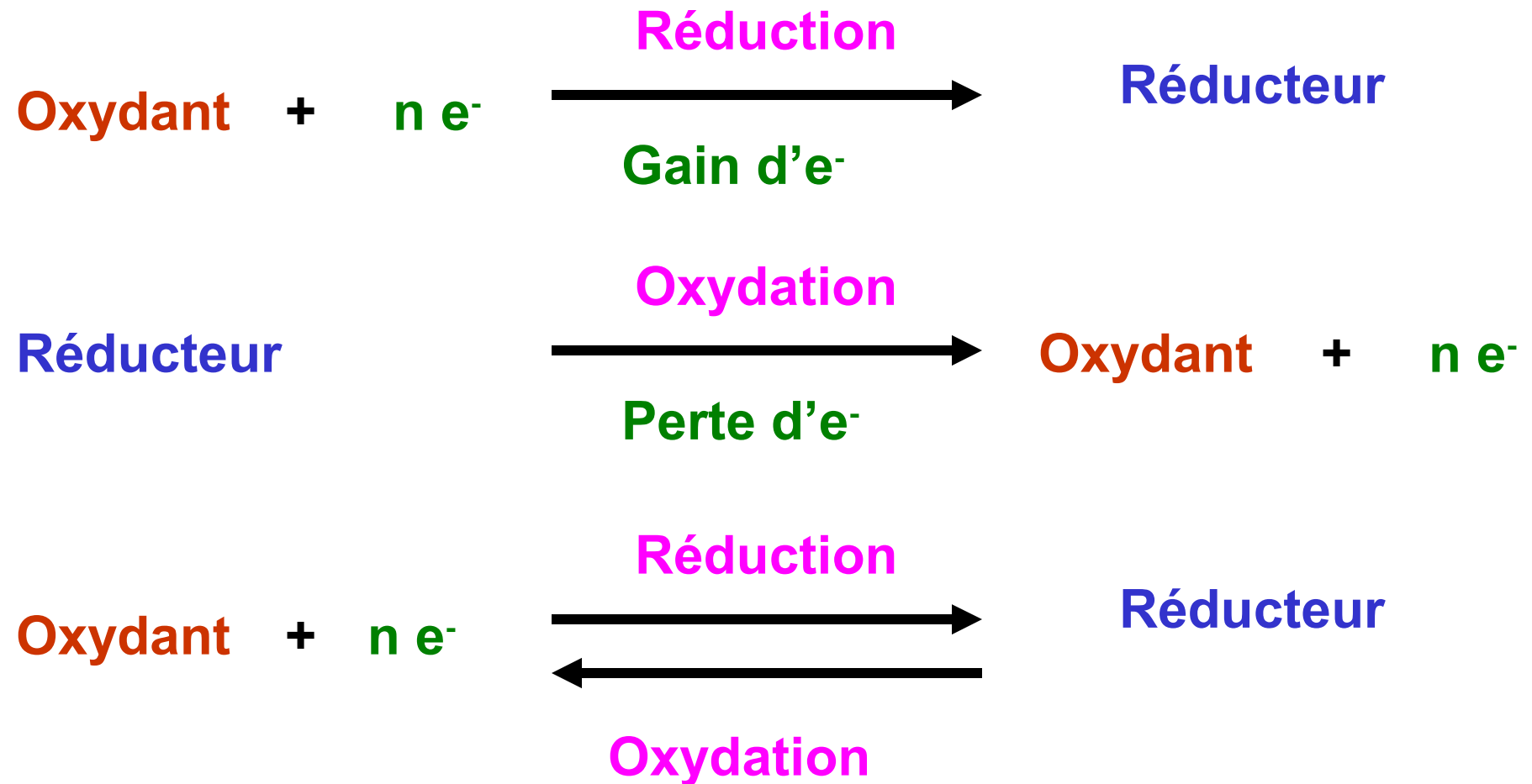
Dans les réactions d'oxydoréduction, les électrons sont transférés d'un corps à un autre.

**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 est nommé l'oxydant de la réaction.**

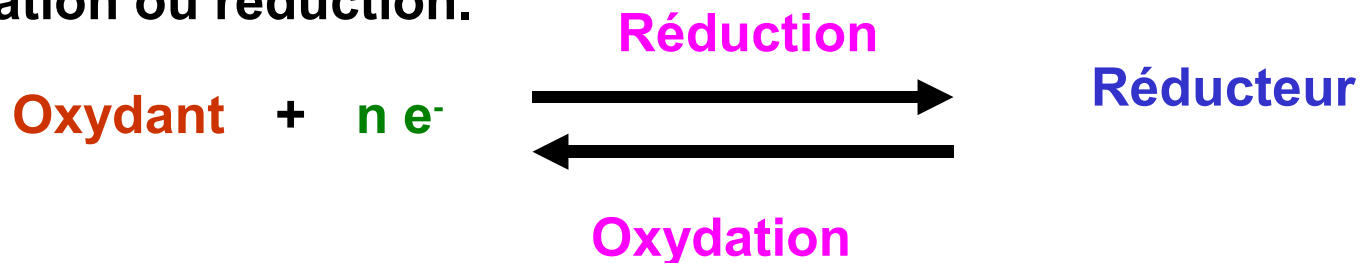
Au cours de la réaction :

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



# Couple d'Oxydoréduction

On appelle couple d'oxydoréduction ou couple oxydoréducteur un couple de deux substances qui peuvent être transformées l'une dans 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.

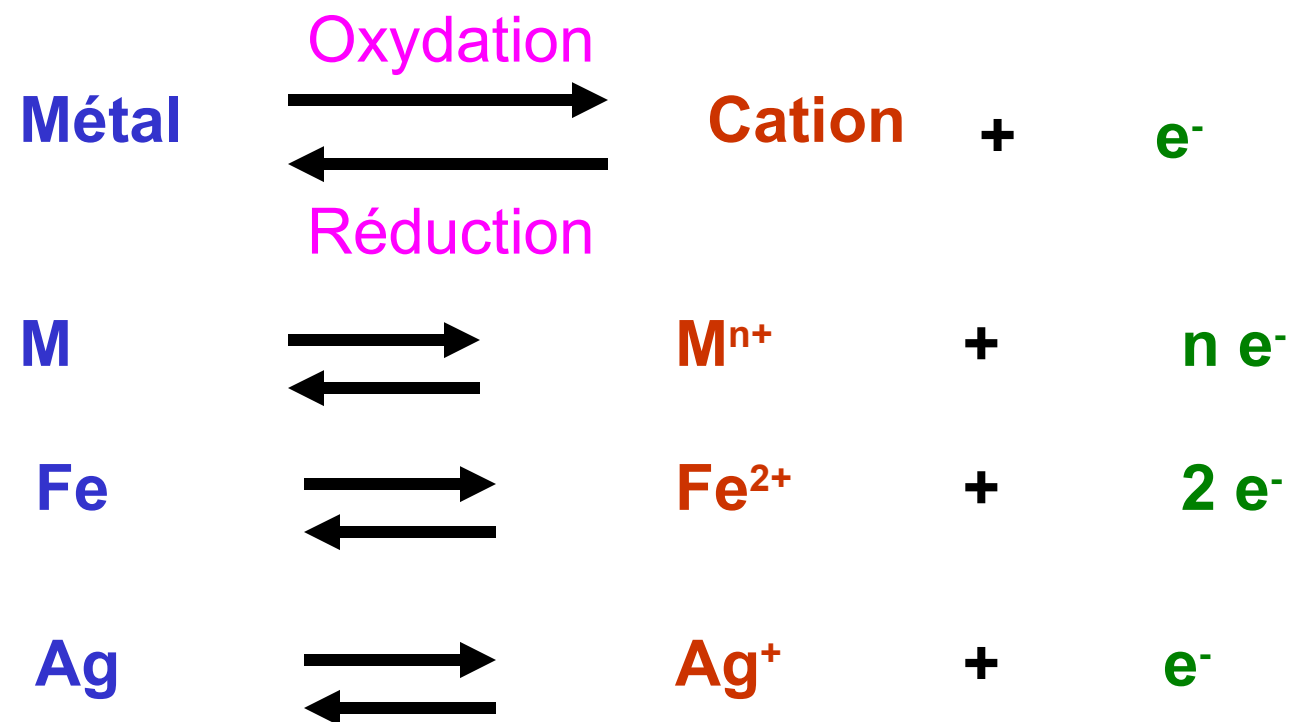
Cette variation du nombre d'électrons peut être évidente quand des ions interviennent mais elle peut aussi ne pas l'être quand aucune des espèces du couple n'est chargée.

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

## exemples

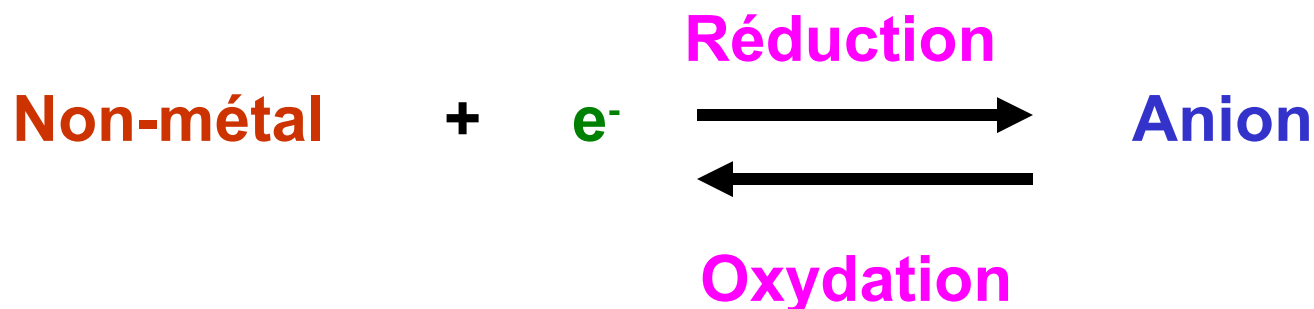
Un **métal** et son **cation** forment un couple d'oxydoréduction puisque l'on passe du **métal** au **cation** par **arrachement d'électrons (oxydation)** et inversement du **cation** au **métal** par **fixation d'électrons (réduction)**.

Métal = Réducteur      Cation = Oxydant



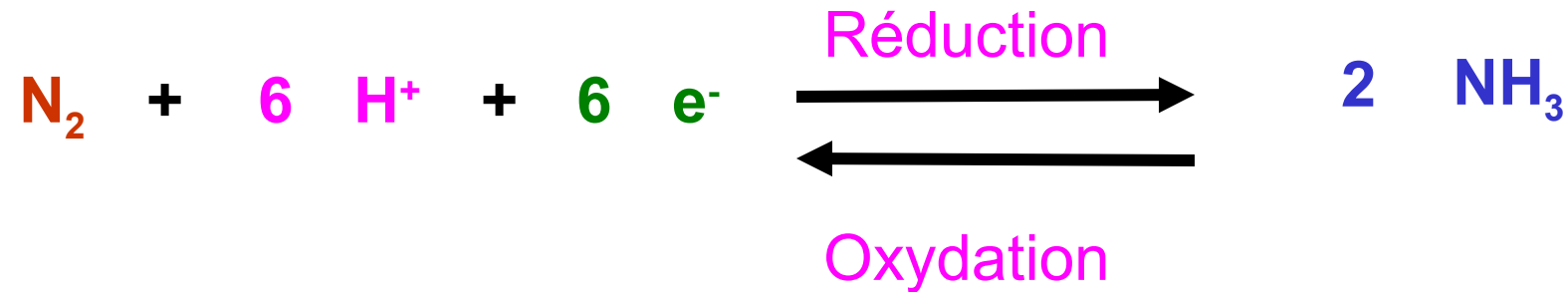
## exemples

Un **non-métal** et son **anion** forment un couple d'oxydoréduction puisque l'on passe du **non-métal** à l'**anion** par **fixation d'électrons** (**réduction**) et inversement de l'anion au non-métal par **arrachement d'électrons** (**Oxydation**).

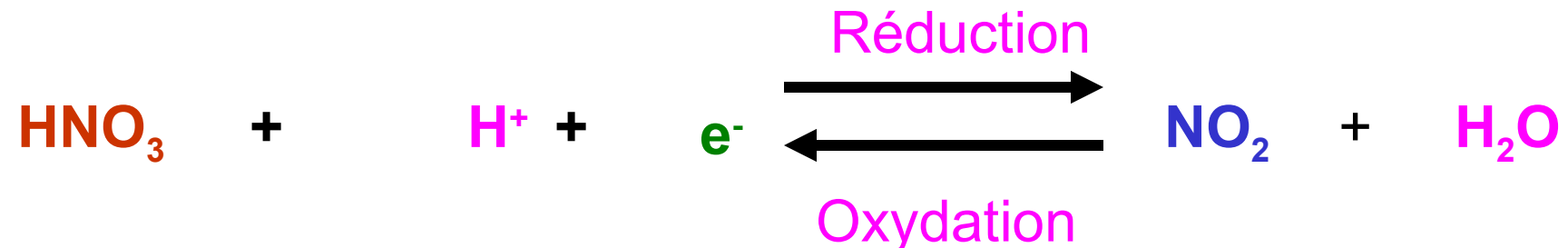


La plupart des couples d'oxydoréduction concernent des espèces non chargées et il n'est pas toujours évident de se rendre compte que le passage d'une espèce à l'autre implique une variation du nombre d'électron.

**N<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>**      **N<sub>2</sub> = Oxydant**      **NH<sub>3</sub> = Réducteur**



**HNO<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub>**      **HNO<sub>3</sub> = Oxydant**      **NO<sub>2</sub> = Réducteur**





**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 oxydoréducteurs 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<sub>1</sub> / Red<sub>1</sub>

Couple 2 : Ox<sub>2</sub> / Red<sub>2</sub>

Demi-réaction 1 : Ox<sub>1</sub> + n<sub>1</sub> e<sup>-</sup> → Red<sub>1</sub>

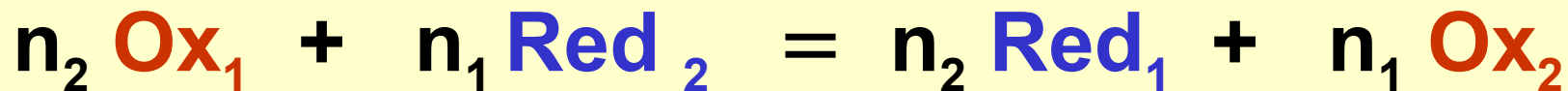
Demi-réaction 2 : Ox<sub>2</sub> + n<sub>2</sub> e<sup>-</sup> → Red<sub>2</sub>

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<sub>2</sub> et la réaction 2 par n<sub>1</sub> ainsi le nombre d'électrons échangés est n<sub>1</sub> \* n<sub>2</sub>

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**.

## Équilibrage 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.

Cet équilibrage est plus complexe que pour les réactions ordinaires et il est souvent difficile de le faire directement.

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.**

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

**Equilibrage des demi-réactions :**

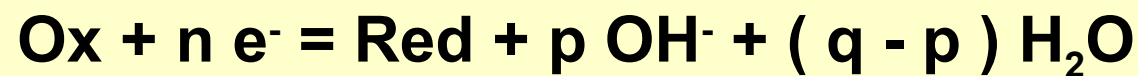
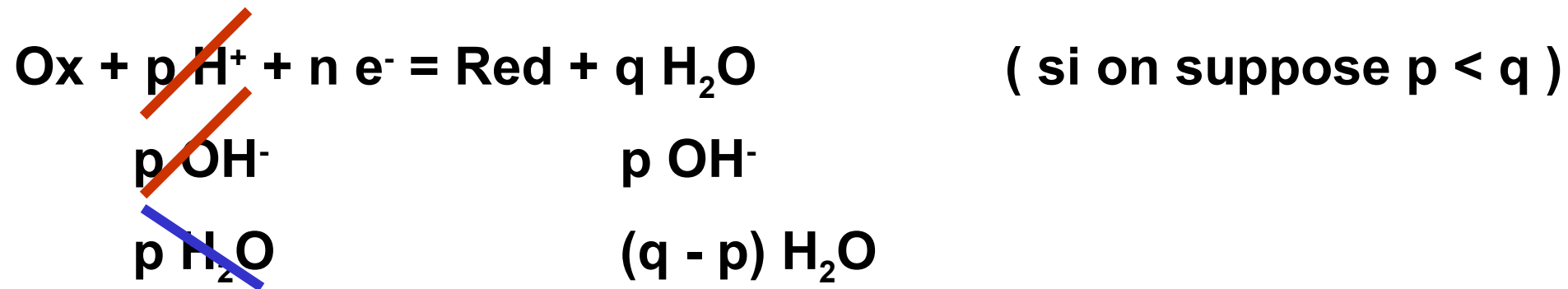
- 1) On équilibre en premier lieu les « atomes ordinaires » (autres que O et H) en introduisant des coefficients stœchiométriques.**
- 2) On équilibre les atomes d'Oxygène en ajoutant des molécules d'eau du côté de la flèche ou il en manque.**
- 3) On équilibre les atomes d'Hydrogène en ajoutant des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

On équilibre d'abord la réaction comme si elle avait lieu en milieu acide en suivant les règles précédentes.

On élimine les ions  $H^+$  en ajoutant des ions  $OH^-$  de chaque côté de la flèche.

On remplace les  $H^+$  et  $OH^-$  situés du même côté par des molécules d'eau.

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 $\text{N}_2 / \text{NH}_3$



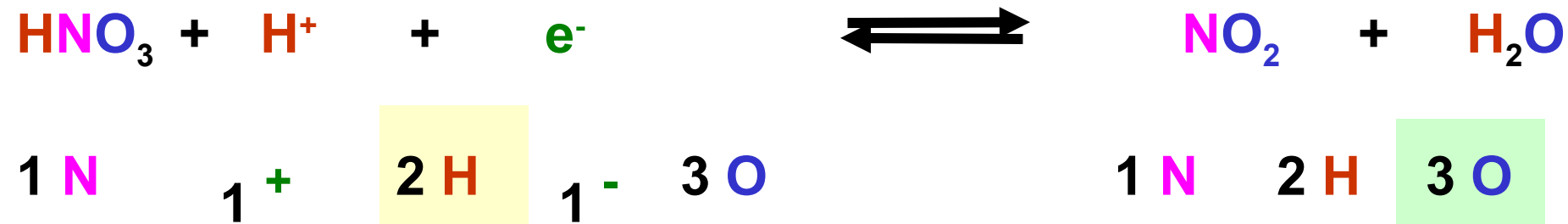
$6 \text{H}^+$  et  $6 \text{e}^-$  se compensent

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<sup>+</sup>**
- 4 ) on équilibre les **charges** en ajoutant des **e<sup>-</sup>**

## Exemple

## Couple $\text{HNO}_3 / \text{NO}_2$



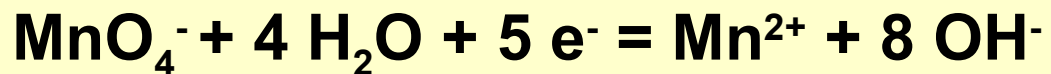
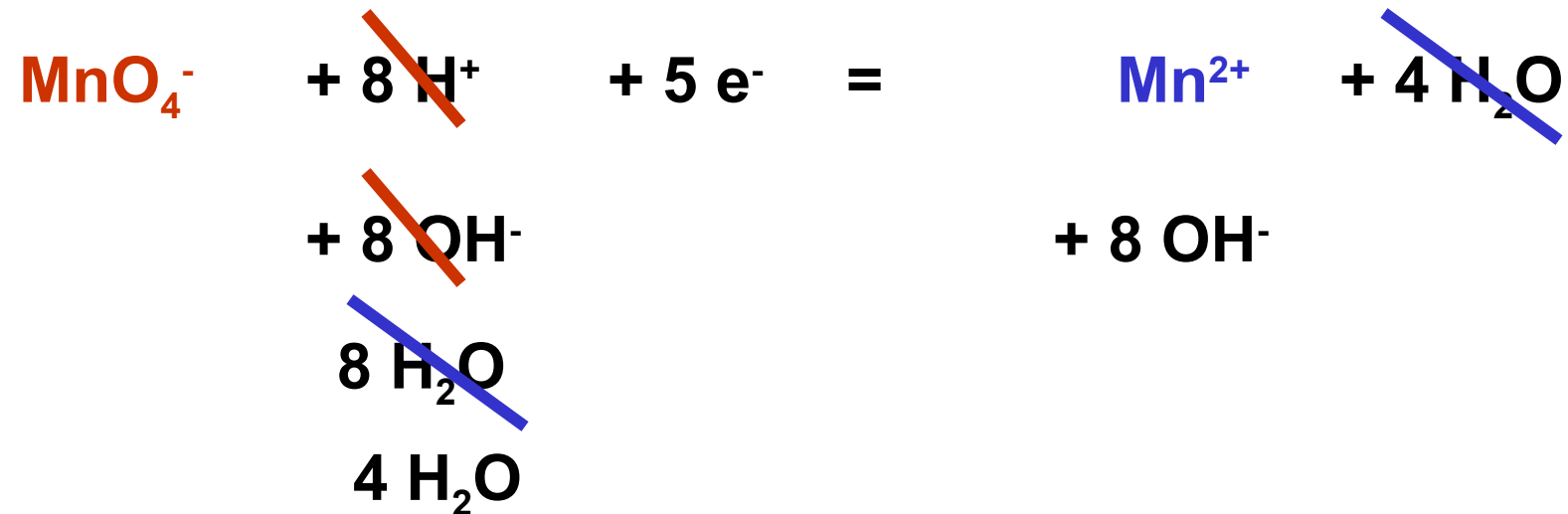
1 + et 1 - se compensent

Pas de charges

- 1) on équilibre les atomes d'Azote N (rien à faire)
- 2) on équilibre les atomes d'oxygène O en ajoutant  $\text{H}_2\text{O}$
- 3) on équilibre les atomes d'Hydrogène H en ajoutant des  $\text{H}^+$
- 4) on équilibre les charges en ajoutant des  $\text{e}^-$



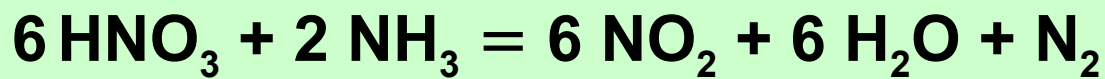
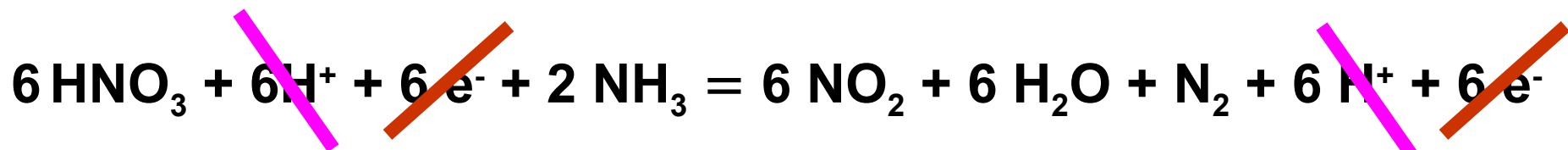
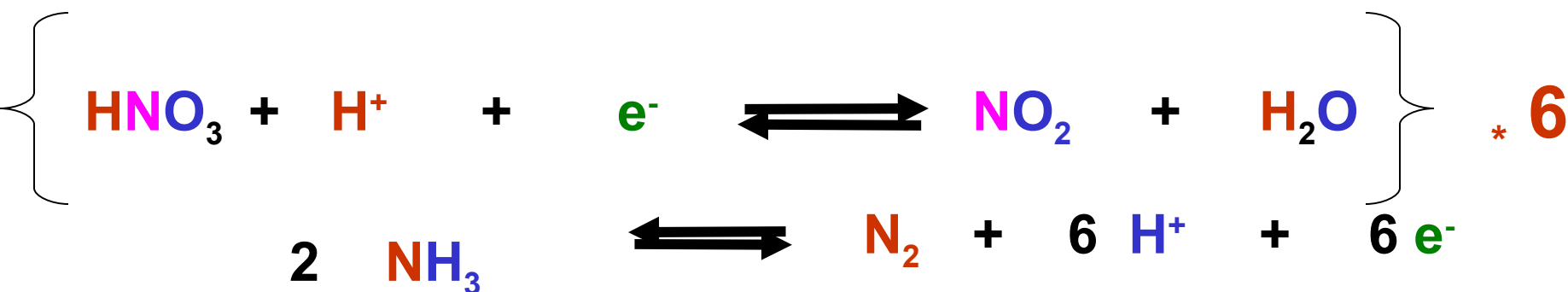
# Couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ en milieu basique



## Equilibrage de la réaction

L'oxydant d'un des couples va réagir avec le réducteur de l'autre couple.

Il suffit de multiplier chaque 1/2 réaction par un coefficient tel que le nombre d'électron échangé soit le même. Puis de faire la somme des deux 1/2 réactions pour obtenir l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction entre les deux couples.



## Prévision du sens de la réaction d'oxydoréduction

Les réactions d'oxydoréduction sont des équilibres chimiques.

Elles sont caractérisées par une constante d'équilibre  $K_R$ .

La valeur de  $K_R$  permet de savoir quel est le sens privilégié de la réaction. Le sens pour lequel  $K_R$  est le plus élevé est le sens « normal » (ou spontané) de la réaction.

Dans bien des cas, la valeur de  $K_R$  est très élevée dans un sens ( $K_R > 10^5$ ) et très petite dans l'autre ( $K_R^{-1} < 10^{-5}$ ).

La réaction peut alors être considérée comme totale dans un sens et négligeable dans l'autre.

Dans la pratique, on utilise une autre grandeur caractéristique des deux couples d'oxydoréduction concernés.

Cette grandeur  $E^0$  est appelée le Potentiel Standard ou le Potentiel de Référence du couple oxydoréducteur.

**Cette grandeur est une tension électrique et s'exprime donc en Volts (V).**

**Chaque couple possède ainsi son propre Potentiel de Référence et celui-ci est indiqué dans des tables.**

**Plus la valeur de ce Potentiel de Référence est élevé et plus le pouvoir oxydant du couple est élevé.**

**Plus la valeur de ce Potentiel de Référence est faible et plus le pouvoir réducteur du couple est élevé.**

**Une substance est d'autant plus **oxydante** que le potentiel de son couple est **élevé****

**Une substance est d'autant plus **réductrice** que le potentiel de son couple est **faible**.**

**La réaction spontanée se produisant dans les conditions standards entre deux couples d'oxydoréduction est celle qui se produit entre le meilleur oxydant (de  $E^0$  le plus élevé) et le meilleur réducteur (de  $E^0$  le plus faible)**

### **Conditions standards**

**On est dans les conditions standards quand les concentrations de toutes les espèces intervenant dans les couples concernés sont égales à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .**

**De plus la pression doit être égale à  $1 \text{ atm}$ .**

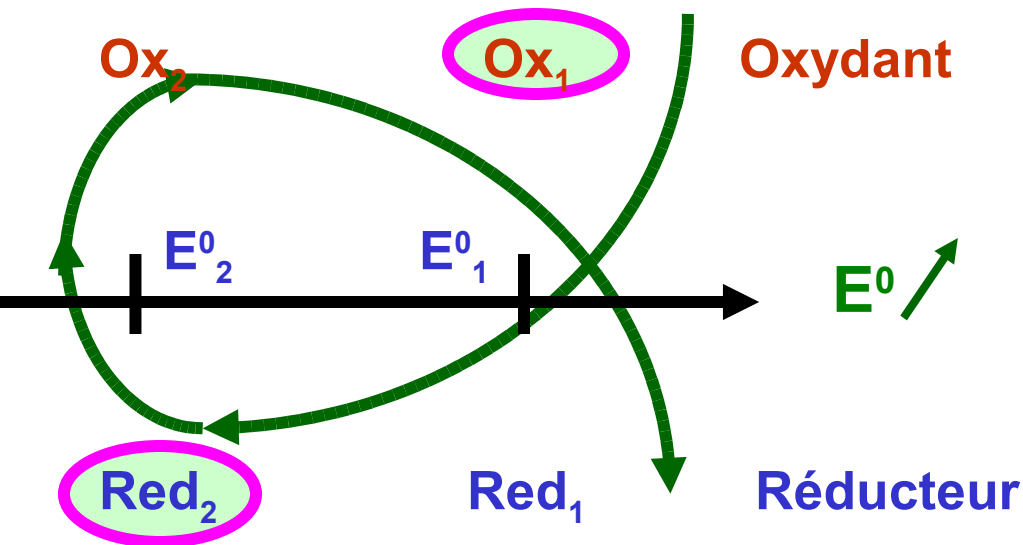
**La température peut être quelconque, mais les tables donnant les valeurs thermodynamiques à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $298 \text{ K}$ ), on se place en général à cette température.**

# « Règle » du $\alpha$

Moyen mnémotechnique permettant la prévision de la réaction spontanée entre 2 couples dans les conditions standards

Meilleur Oxydant

$$E^0_1 > E^0_2$$



$Ox_1$  meilleur oxydant que  $Ox_2$

$Red_2$  meilleur réducteur que  $Red_1$

Meilleur Réducteur



Réaction spontanée

# Règle du $\gamma$

Moyen mnémotechnique permettant la prévision de la réaction spontanée entre 2 couples dans les conditions standards

Oxydant

$E^0$

Réducteur

Ox<sub>1</sub>

$E^0_1$

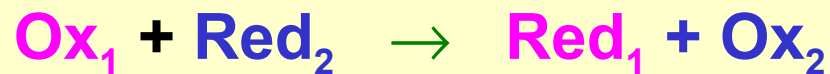
Red<sub>1</sub>

Ox<sub>2</sub>

$E^0_2$

Red<sub>2</sub>

$$E^0_1 > E^0_2$$



Réaction spontanée

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

Quelques couples oxydoréducteurs et leur potentiel de référence

Pouvoir Oxydant



Pouvoir Réducteur

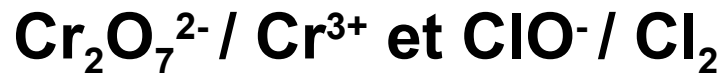
Forme Oxydante	Forme Réductrice	$E^0$ ( V )
$\text{IO}_3^-$ (ion iodate)	$\text{I}_2$	1,19
$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (ion dichromate)	$\text{Cr}^{3+}$ (ion chromique)	1,33
$\text{Cl}_2(\text{aq})$	$\text{Cl}^-$	1,34
$\text{MnO}_4^-$ (ion permanganate)	$\text{Mn}^{2+}$	1,51
$\text{BrO}_3^-$ (ion bromate)	$\text{Br}_2$	1,52
$\text{Ce}^{4+}$ (ion cerrique)	$\text{Ce}^{3+}$ (ion cerreux)	1,61
$\text{ClO}^-$ (ion hypochlorite -Javel)	$\text{Cl}_2$	1,72
$\text{H}_2\text{O}_2$ (eau oxygénée)	$\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{F}_2$	$\text{F}^-$	2,87

Pouvoir Oxydant

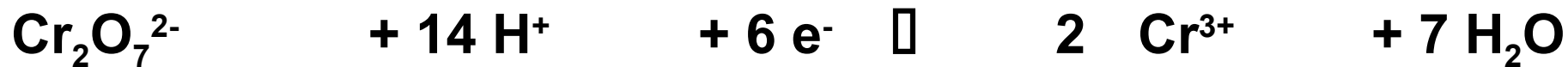
Quelques couples oxydoréducteurs et leur potentiel de référence

## Application

Prévoir la réaction qui se produit dans les conditions standards entre les deux couples suivants :

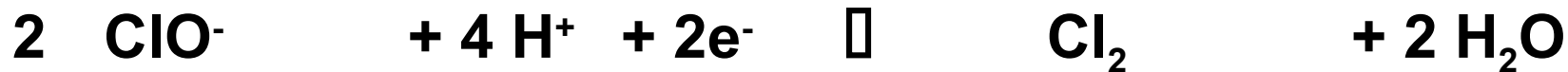


### 1) Ecriture et équilibrage des deux 1/2 réactions



Ox<sub>1</sub>

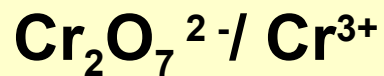
Red<sub>1</sub>



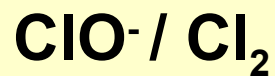
Ox<sub>2</sub>

Red<sub>2</sub>

### 2) Recherche des E<sup>0</sup> dans les tables :

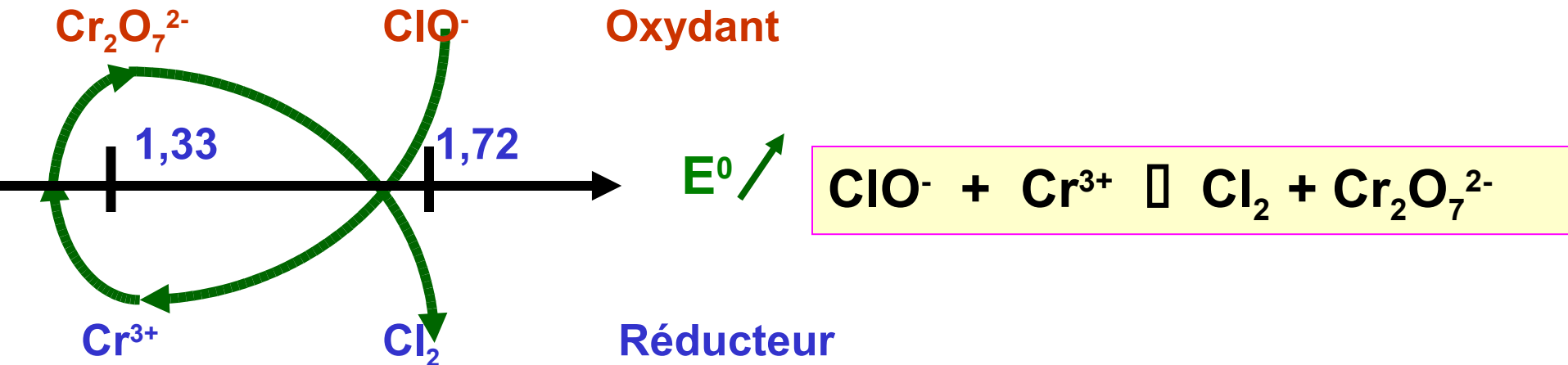


$$E^0_1 = 1,33 \text{ v}$$

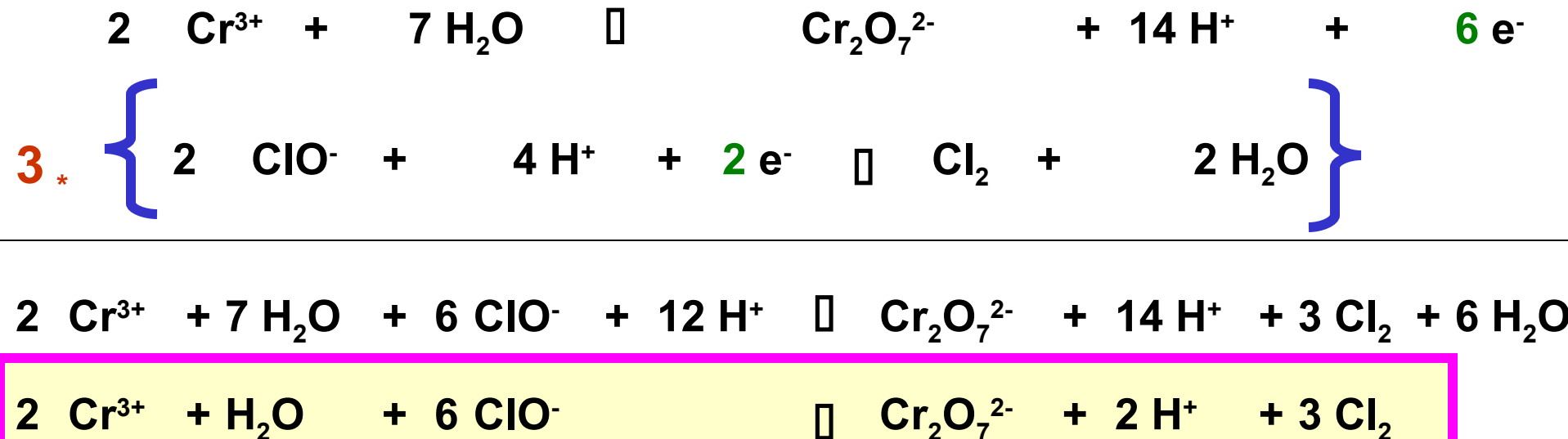


$$E^0_2 = 1,72 \text{ v}$$

## 2) Prévision de la réaction spontanée



## 3) Ecriture et équilibrage la réaction



## Le nombre d'oxydation

La notion de nombre d'oxydation d'un élément est parfois utilisée.

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 si une réaction est ou non une réaction d'oxydoréduction, pour équilibrer les 1/2 réactions ou pour déterminer qui sont l'oxydant et le réducteur dans un couple.**

**Son utilisation n'est toutefois pas une obligation et on peut très bien s'en passer.**

## Détermination des nombres d'oxydation des atomes :

En toute rigueur, la détermination du nombre d'oxydation d'un élément dans un composé nécessite de connaître la structure de Lewis du composé étudié.

On doit, de plus, connaître l'électronégativité des éléments concernés.

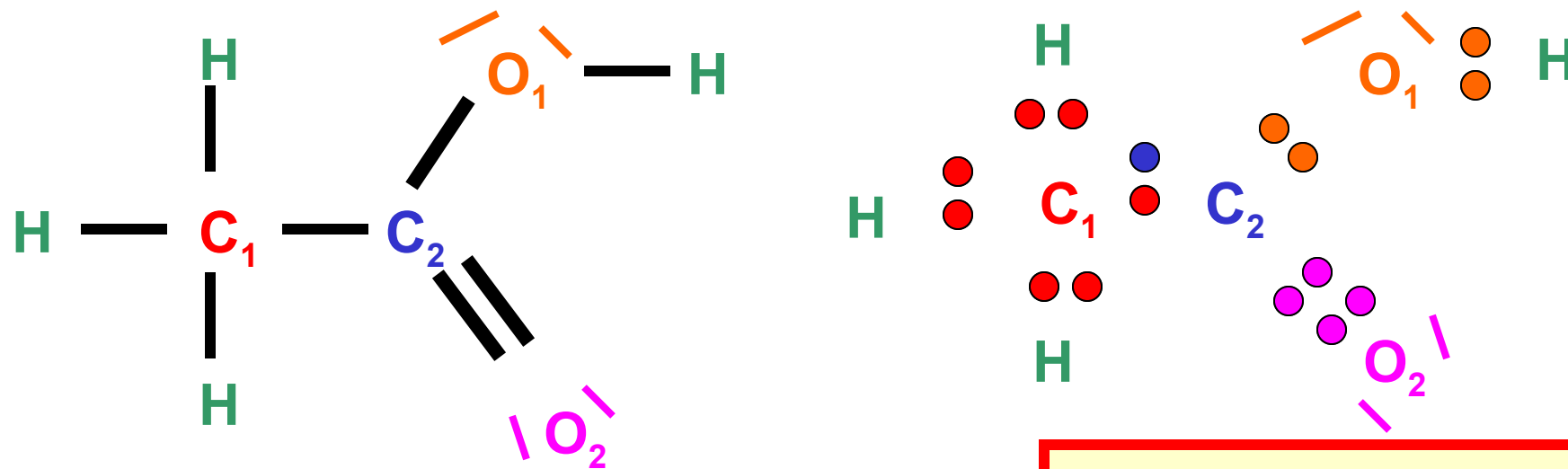
### Démarche à suivre :

- 1) écrire la structure de Lewis
- 2) Remplacer chaque liaison par deux électrons
- 3) Attribuer les électrons de liaison à l'atome le plus électronégatif
- 4) Si les deux atomes sont identiques partager équitablement les électrons de liaison
- 5) Compter les électrons de chaque atome dans la molécule étudiée (soit  $N_m$ ) et le comparer au nombre d'électron de l'atome isolé (soit  $N_a$ ).
- 6) Le nombre d'oxydation est tout simplement égal à  $N_a - N_m$

## Exemple d'application

Acide acétique :  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Le schéma de Lewis de cette molécule est bien connu.



$X_{\text{C}} > X_{\text{H}}$  (C prend les  $e^-$  des liaisons C-H)

$X_{\text{O}} > X_{\text{C}}$  (O prend les  $e^-$  des liaisons C-O)

$X_{\text{O}} > X_{\text{H}}$  (O prend les  $e^-$  des liaisons O-H)

$X_{\text{C}} = X_{\text{C}}$  (les 2 atomes partagent équitablement)

$$C_1 : n.o = 4 - 7 = -3$$

$$C_2 : n.o = 4 - 1 = +3$$

$$O_1 : n.o = 6 - 8 = -2$$

$$O_2 : n.o = 6 - 8 = -2$$

$$H : n.o = 1 - 0 = +1$$

**Des règles plus simples ne nécessitant pas la connaissance du schéma de Lewis moléculaire ont été mises au point pour permettre un calcul rapide des nombres d'oxydation des éléments.**

**1) Quand un élément est seul dans la formule d'un composé, son nombre d'oxydation est nul.**

**En effet, n'étant lié à aucun autre atome, il ne peut, ni perdre, ni gagner des électrons**

**Attention : on n'envisage ici que des composés non chargés  
Le cas des ions sera envisagé plus loin.**

**Exemples :  $N_2$  -  $H_2$  -  $Cu$  -  $S_8$  -  $Fe$  -  $O_2$  -  $Zn$  : n.o = 0**



## 2) Elément Oxygène :

L'Oxygène étant très électronégatif il prend les électrons de tout atome lié à lui à l'exception notable du Fluor.

**Le nombre d'oxydation de l'Oxygène sera considéré comme toujours égal à -2.**

Il existe deux exceptions à cette règle :

- En cas de liaisons OF ( O perd alors des électrons et son nombre d'oxydation est positif)
- En cas de liaisons O - O : les électrons des liaisons O - O sont équitablement partagés

Dans  $O_2$  le nombre d'oxydation de O est nul

Dans les composés de type peroxyde R - O - O - R le nombre d'oxydation de O est -1 ( $H_2O_2 = H - O - O - H = \text{eau oxygénée}$ )

### 3) Élément Hydrogène

L'Hydrogène est un élément peu électronégatif, il perd son électron quand il est lié à un autre atome plus électronégatif que lui.

**Le nombre d'oxydation de H sera donc généralement de +1.**

**Il existe deux exceptions à cette règle.**

**Dans  $H_2$ , H étant lié à lui même ne perd pas son électron et son nombre d'oxydation est nul.**

**Quand H est lié à un métal moins électronégatif que lui, il prend l'électron du métal et son nombre d'oxydation est alors de -1.**

**Ce genre de composés est appelé Hydrure métallique :**

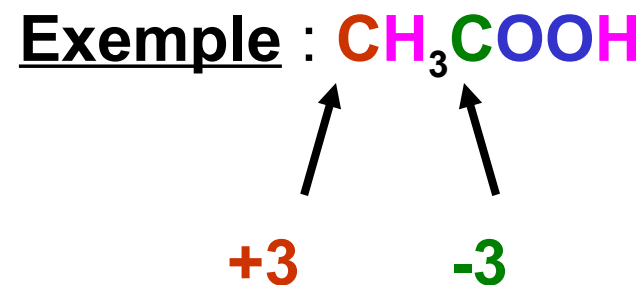
**Exemples : NaH - LiH -  $LiAlH_4$**

Pour un ion monoatomique, le nombre d'oxydation est simplement égal à la charge de l'ion.

Exemples :  $\text{Na}^+ : n.o_{\text{Na}} = +1$  -  $\text{Cl}^- : n.o_{\text{Cl}} = -1$  -  $\text{Al}^{3+} : n.o_{\text{Al}} = +3$

Dans un ion polyatomique la somme des nombres d'oxydation de tous les atomes présents est toujours égale à la charge globale de l'ion.

De même, dans une molécule la somme des nombres d'oxydation de tous les atomes présents est toujours égale à la charge globale et est donc nulle.



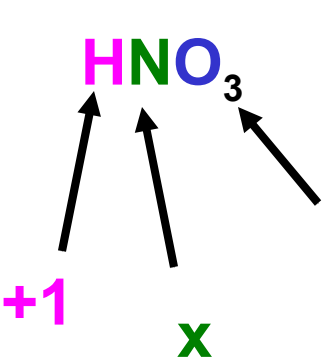
H : +1

O : -2

$$\Sigma n.o = q = 0$$

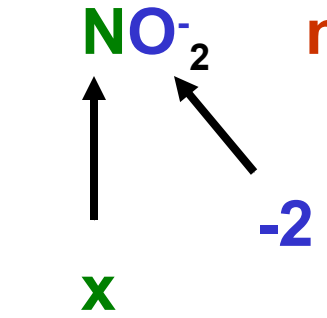
$$+3 + -3 + (2 * -2) + (4 * +1) = 0$$

# Exemple d'application



$n.o_N = ? \quad x + 1 + (3 \cdot -2) = 0 \quad x = +5$

**N (+ V)**



$n.o_N = ? \quad x + (2 \cdot -2) = -1 \quad x = +3$

**N (+ III)**



**N (+ V)**

$\Delta(n.o) = 2$

**N (+ III)**

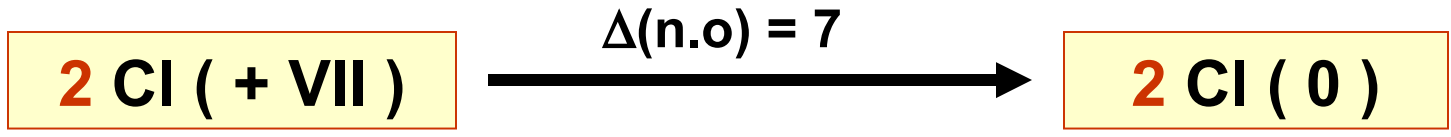
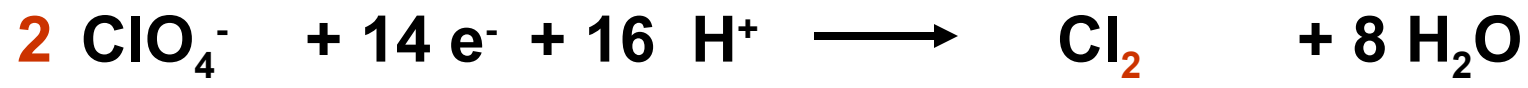
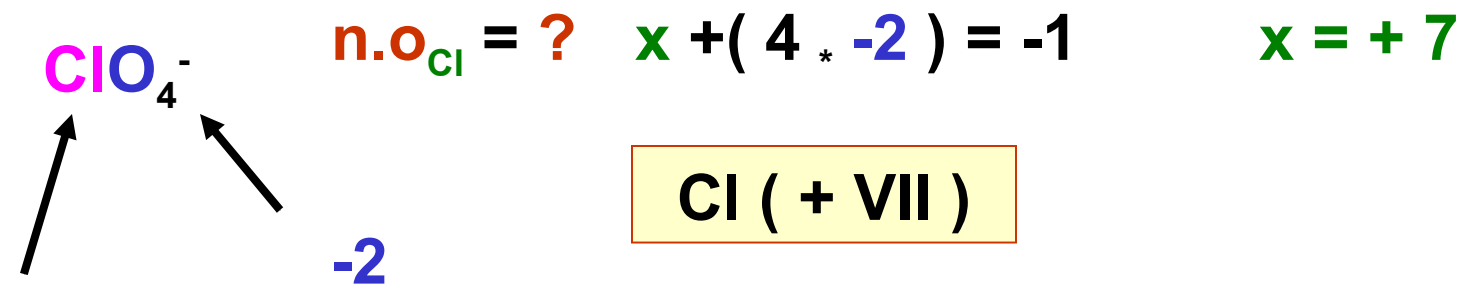
**Oxydant**

**2 e<sup>-</sup> échangés**

**Réducteur**

# Exemple d'application

# Couple $\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_2$



$7 * 2 = 14 e^-$  échangés

**Attention : deux atomes de Chlore sont concernés**