

Ressources Educatives Libres

Équilibres d'oxydo-reduction

Université Nationale des Sciences,
Technologies, Ingénierie et Mathématiques d'Abomey



Novembre 2023

OXYDOREDUCTION

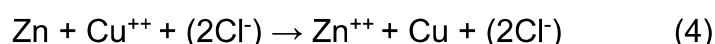
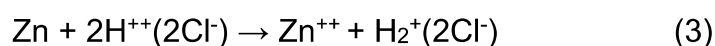
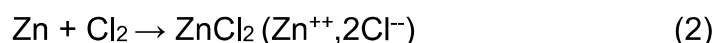
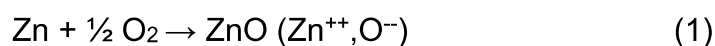
I- Définitions diverses

Introduction

Des réactions de combustion aux réactions de synthèses, de nombreuses réactions sont considérées en Chimie comme des réactions d'oxydoréduction. Les réactions d'oxydo-réduction sont exploitées dans les diverses batteries (Nickel-Cadmium, Nickel-Metal Hybride, piles à hydrogène) utilisées pour les téléphones portables, lecteurs MP3, etc... Il est indispensable de les définir, d'exprimer leurs équations chimiques et de connaître les lois qui les gèrent. Dans cette première partie, nous nous efforcerons de maîtriser quelques définitions

I- NOTIONS D'OXYDATION, DE REDUCTION ET D'OXYDO-REDUCTION

Le zinc à l'état solide peut réagir, par exemple, directement avec le dioxygène, le dichlore ou dans une solution aqueuse avec de l'acide chlorhydrique (H^+ ou H_3O^+) ou des ions cuivriques suivant les réactions :



Dans les 4 cas envisagés, le Zinc métallique se retrouve sous forme ionique (solide ou en solution). **Il a chaque fois perdu des électrons. Ce fait caractérise une oxydation. Le Zinc a été oxydé.** Les espèces responsables : **O_2 , Cl_2 , H^+ , Cu^{++} sont des oxydants.**

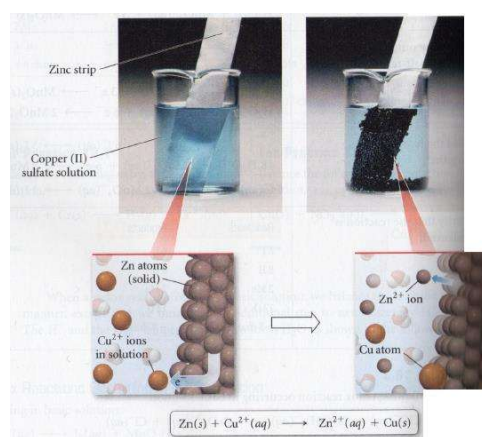


Fig.1 Réaction Redox du $Zn + Cu^{2+}$

Remarquons également que le terme oxydation n'implique pas toujours la participation du dioxygène. Si le Zinc a perdu des électrons, ils ont obligatoirement été récupérés par la substance antagoniste pour donner respectivement : O^{-} , Cl^{-} , H_2 , Cu . Les espèces : O_2 , Cl_2 , H^+ et Cu^{++} ont donc **gagné des électrons**. Ce fait caractérise une **réduction**. O_2 , Cl_2 , H^+ et Cu^{++} ont été réduits. Le zinc s'est comporté comme **réducteur**.

En résumé :

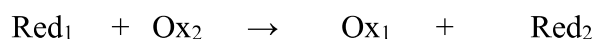
Oxydation : **perte d'électrons**

Réduction : **gain d'électrons**

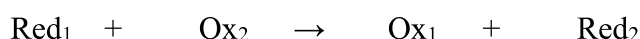
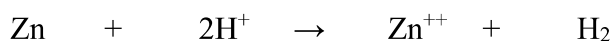
Oxydant (Ox) : **accepteur d'électrons**

Réducteur (Red) : **donneur d'électrons**

On résume l'échange d'électrons par le schéma



Les formes réduites Zn et H₂ sont considérées également comme réducteurs et H⁺, Zn⁺⁺ comme des oxydants, ce qui permet encore d'écrire :



Notons que cette dernière représentation n'a de véritable intérêt que lorsque la réaction d'oxydoréduction donne lieu à une véritable réaction équilibrée (auparavant nous n'avions considéré que des réactions supposées totales) par exemple :



Exemples de réaction d'oxydation et de réduction

Nous venons de voir que toute réaction d'oxydation implique une réduction et réciproquement. Cependant il est évident qu'en fonction de la substance que l'on traite c'est-à-dire que l'on veut transformer on utilisera soit une méthode d'oxydation soit une méthode de réduction.

Exemples 1 : Exemples de réactions d'oxydation et de réduction en industries

Méthodes d'oxydation

- Les réactions à haute température en présence d'oxygène : combustion, grillage,...
- Les réactions d'oxydation en solution en présence d'oxydants tels que le permanganate de potassium (KMnO₄), le bichromate de potassium (K₂Cr₂O₇), l'acide nitrique (HNO₃), l'iode (I₂)...

Méthodes de réduction

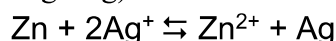
- Les réductions à haute température par l'hydrogène, le carbone, le monoxyde de carbone, les métaux électropositifs... ;

- Les réactions de réduction en solution en présence de réducteurs tels que le thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), l'acide sulfhydrique (H_2S), l'oxalate de sodium ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), le persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$),...

II- REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

Sur la base des définitions précédentes, une réaction entre un oxydant et un réducteur consiste en un échange d'électron(s), cédé(s) par le réducteur à l'oxydant.

Exemple : entre le zinc métallique (forme réduite du couple Zn^{2+}/Zn) et les ions Ag^+ (forme oxydée du couple Ag^+/Ag) d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 se produit la réaction :



Cette réaction peut se décomposer (sur le papier) en deux « **demi-réactions** » : l'oxydation du zinc, qui passe en solution ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$) et la réduction de l'argent qui se dépose à la surface du zinc ($\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$).

Le bilan quantitatif (un atome de zinc oxydé pour deux ions argents réduits) résulte de la règle de conservation des électrons : il y a nécessairement le même nombre d'électrons cédés par le réducteur et reçus par l'oxydant. Plus généralement, l'équilibre qui s'établit entre les quatre espèces constituant deux couples redox (1) et (2) peut se représenter par : **$\text{ox}_1 + \text{red}_2 \rightleftharpoons \text{red}_1 + \text{ox}_2$ (A)**

Une telle réaction est toujours inversible, mais elle évolue préférentiellement dans le sens qui transforme l'oxydant et le réducteur les plus faibles. Dans l'exemple précédent, le couple Ag^+/Ag est plus fortement oxydant que le couple Zn^{2+}/Zn . cela signifie que l'oxydant le plus fort est Ag^+ et que le réducteur le plus fort est Zn.

On peut vérifier expérimentalement que la réaction dans le sens 1 a lieu si l'on plonge une lame de zinc dans une solution de nitrate d'argent alors que l'on n'observe pas de réaction si l'on plonge une lame d'argent dans une solution de nitrate de zinc (pas de dépôt apparent de zinc sur l'argent) de telles observation ne contredisent pas l'affirmation que ces réactions sont inversibles.

Mais la réaction non spontanée (ici sens 2) ne peut avoir lieu que si l'on apporte de l'énergie au système : C'est alors une électrolyse. Une réaction telle que (A) possède une constante d'équilibre). Plus elle est grande, plus la différence entre le pouvoir oxydant (ou le pouvoir réducteur) des 2 couples est grande. La valeur de cette constante pourrait donc être utilisée pour mesurer la force de l'un des couples par rapport à l'autre, et permettre de classer tous les couples par rapport à l'un deux choisi comme référence (comme on le fait pour les couples acidobasiques). Mais en fait on préfère **des couples redox par un potentiel électrique**, plus facile à mesurer qu'une constante d'équilibre.

Il n'existe donc pas de « réactions de réduction », mais seulement des réactions d'oxydoréduction (ou réactions redox.) Au cours de ces réactions il se produit

nécessairement, de façon simultanée une oxydation et une réduction. Le langage courant semble parfois contredire ce point de vue. Ainsi la réaction :



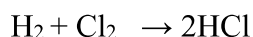
qui se produit dans les hauts fourneaux, est désignée comme « réaction de réduction de l'oxyde ferrique ». Elle ne fait cependant pas exception à la règle : La réduction du fer s'accompagne de l'oxydation du carbone. Le langage que l'on tient en de tel cas provient de l'intérêt que l'on porte à l'une des deux « Demi – réactions » On ne fait pas cette réaction pour obtenir CO₂ mais pour obtenir du fer.

*On peut remarquer un parallélisme entre les définitions concernant l'acidobasicité et l'oxydoréduction : Notion de donneur, d'accepteur et de couple, réaction entre deux couples qui échangent des particules, conduisant aux espèces les plus « faibles ». Mais la nature des particules échangées constitue une différence fondamentale entre les deux types de réaction : **Protons dans les réactions acido-basiques, électrons dans les réactions d'oxydoréduction.** Les mécanismes de ces deux types de réaction sont en fait totalement différents.*

II. 1 Les transferts électroniques partiels

Les définitions qui précèdent sont fondées sur l'idée d'un échange effectif (transfert d'électrons, de réducteurs à l'oxydant). On a trouvé logique, et utile de les étendre à des cas où le gain ou la perte d'électron(s) sont seulement partiels.

Ainsi dans la réaction :



les atomes des molécules H₂ et Cl₂ sont dans l'état de neutralité électrique (molécules symétriques) alors que la liaison HCl est polarisée.

Dans HCl, H est déficitaire en densité électronique (charge δ⁺) et Cl est au contraire excédentaire (charge δ⁻) donc, lors de la formation de la molécule HCl, H a subi une oxydation (perte de densité électronique) et Cl a subi une réduction (gain de densité électronique), bien qu'il ne s'agisse pas de l'échange total des électrons. La notion de nombre d'oxydation permet de faire entrer ce cas, en même temps que le précédent, dans une description unifiée.

II. 2 Nombre d'oxydation

Au cours d'une réaction d'oxydoréduction, il y a échange d'électrons. Ce transfert électronique peut être précisé en introduisant le nombre d'oxydation (abréviation : n.o.) appelé aussi degré d'oxydation.

II.2.1 Notion de nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydations correspond à la charge formelle de l'élément. C'est un nombre entier, positif ou négatif, représenté par un chiffre romain, en exposant ou entre parenthèses.

n.o. mesure le nombre d'électrons que cet élément peut :

- capter ou perdre dans les liaisons ioniques qu'il forme avec les autres éléments ;
- capter, perdre ou partager dans les liaisons covalentes qu'il forme avec les autres éléments, en posant que le plus électronégatif capte les électrons.

La valeur maximale de n.o. ($n.o._{max}$) est égale au nombre d'électrons que doit perdre cet élément pour acquérir la structure électronique du gaz rare de numéro atomique inférieur.

La valeur minimale de n.o. ($n.o._{min}$) est égale au nombre d'électrons que doit capter cet élément pour atteindre la structure électronique du gaz rare de numéro atomique supérieur.

Exemple 2 :

N($1s^2 2s^2 2p^3$) :
 $n.o._{max} = +V$, structure He (N_2O_5)
 $n.o._{min} = -III$, structure Ne (NH_3)

II.2.2- Détermination du nombre d'oxydation

- à partir de l'électronégativité des éléments

Dans un ion, d'après la définition du nombre d'oxydation, n.o. est égal à la différence entre le nombre des électrons de l'élément, atome libre, et le nombre des électrons de l'ion.

Dans une molécule covalente, n.o. est égal à la différence entre le nombre des électrons de l'élément, atome libre, et le nombre des électrons attribués à l'élément dans la molécule, à cause de son électronégativité.

En fait, seuls interviennent les électrons de la couche périphérique (y compris ceux des doublets libres).

Exemple 3: Mg^{2+}

Mg a 12 électrons au total, dont 2 sur la couche périphérique
 Mg^{2+} 10 électrons au total, dont 0 sur la couche périphérique
 soit $n.o. = 12 - 10$ ou bien $2 - 0 = (+II)$
 HCl le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène
 H n.o. $1 - 0 = +I$
 Cl n.o. $17 - 18$ ou $7 - 8 = -I$

A partir de règles pratiques :

- 1) Le n.o. de l'oxygène est $-II$, sauf quand il est lié à lui-même ou lié au fluor, il prend la valeur $-I$.
- 2) Le n.o. de l'hydrogène est $+I$, dans toutes les molécules sauf dans les hydrures métalliques où il prend la valeur $-I$.
- 3) La somme des n.o. des éléments d'une molécule est nulle.
- 4) la somme des n.o. des éléments d'un ion simple ou complexe est égale à la charge réelle de l'ion.

A partir de la notion de nombre d'oxydation,

L'oxydation se définit comme une augmentation du nombre d'oxydation, et la réduction comme une diminution du nombre d'oxydation.

Exemple 4

1. Indiquer les différents nombres d'oxydations possibles pour les atomes suivants, à l'aide de leur structure électronique, Hydrogène H, $Z = 1$; Fluor F, $Z = 9$; Carbone, $Z = 6$. Représenter sur un axe gradué en n.o. les différents états d'oxydation.
 2. Soient les molécules et ions suivants : ammoniac NH_3 , acide nitrique HNO_3 , ion ammonium NH_4^+ , ion nitrate NO_3^- , acide nitreux HNO_2 , acide métaborique HBO_2 , ion nitrique NO_2^- , acide orthoborique B(OH)_3
 - a- Déterminer le nombre d'oxydation des différents éléments :
 - à partir de l'électronégativité des éléments (atomes)
 - à partir des règles pratiques.
- Ordre des électronégativités = $0 < \text{N} < \text{B} < \text{H}$
3. Quel est le nombre d'oxydation de chaque élément dans les molécules suivantes : H_3PO_4 ; Na_2O_2 ; Na_2Se ; Cr_2O_3 ; $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$
 4. D'après leur structure électronique, indiquer le nombre d'oxydation maximal et minimal que peuvent avoir dans les composés, les éléments suivants : Chlore ($Z = 17$) ; Phosphore ($Z = 15$) ; Soufre ($Z = 16$)
 5. Déterminer le nombre d'oxydation de l'atome de soufre dans l'ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, de l'atome de fer dans la molécule Fe_3O_4 , de l'atome de plomb dans Pb_3O_4 .