



Compétences visées:

- Transformation spontanée modélisée par une réaction d'oxydo-réduction unique.
- Citer des oxydants et des réducteurs usuels : eau de Javel, dioxygène, dichlore, acide ascorbique, dihydrogène, métaux. Justifier.
- Equilibrer une équation d'oxydoréduction.

Table des matières

I Réaction chimique par transfert d'électrons	3
A Couple Oxydant/Réducteur	3
B Demie équation rédox	3
II Degré d'oxydation et nombre d'oxydation	5
A Corps simple et monoatomiques	5
B Espèces polyatomiques	5
C Utilisation du nombre d'oxydation	8
C-1 Couple rédox	8
C-2 Oxydation et réduction	8
III Réactions d'oxydoréduction	9
A Définition	9
B Équilibrer les équations des réactions d'oxydoréduction	10
C Constante de réaction	10

I Réaction chimique par transfert d'électrons

A Couple Oxydant/Réducteur

Définition : Oxydant et Réducteur

- On appelle **oxydant (Ox)** une espèce chimique capable de **capter** un ou plusieurs électrons. C'est un **accepteur d'électrons**.
- On appelle **réducteur (Red)** une espèce chimique capable de **céder** un ou plusieurs électrons. C'est un **donneur d'électrons**.

Remarque

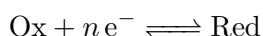
On peut identifier les espèces oxydantes et les espèces réductrices par leur position dans le tableau périodique :

- Les alcalins (groupe 1) sont de très **bons réducteurs** (ils perdent facilement 1 électron pour former des ions M^+).
- Les alcalino-terreux (groupe 2) sont de **bons réducteurs** (ils perdent facilement 2 électrons pour former des ions M^{2+}).
- les halogènes (groupe 17) sont de très **bons oxydants** (ils captent facilement 1 électron pour former des ions X^-).

B Demie équation rédox

Définition : Demie équation

L'oxydant et le réducteur sont dits conjugués lorsqu'ils sont reliés par une demi-équation du type :



Ils forment un couple oxydant/réducteur ou « couple rédox » :



Exercice 1 Equilibrage de demie-équations 1 (★)

Q1 Déterminer l'oxydant, le réducteur et écrire la demi-équation rédox entre :

- H_2 et H^+ : (Oxydant : H^+ , Réducteur : H_2)

- I_2 et I^- : (Oxydant : I_2 , Réducteur : I^-)

- Ca et Ca^{2+} : (Oxydant : Ca^{2+} , Réducteur : Ca)

☛ Méthode : Equilibrer les demi-équations

Règles d'équilibrage des demi-équations (à appliquer dans l'ordre) **en milieu acide** :

1. On commence par équilibrer dans chaque demi-équation les atomes autres que O et H ;
2. On équilibre ensuite les O en rajoutant des molécules d'**eau** (H_2O) ;
3. On équilibre ensuite les H en rajoutant des ions **hydrogène** (H^+) ;
4. Enfin on équilibre en charge en rajoutant des **électrons** (e^-).

💡 Remarque

Pour simplifier l'écriture, on équilibre avec des ions H^+ qui en réalité n'existent pas dans l'eau car ils s'associent à une molécule d'eau pour donner les ions H_3O^+ .

Pour équilibrer de manière plus conforme à la réalité, on remplacera, une fois l'équilibre trouvé, les H^+ par des H_3O^+ en rajoutant autant de molécules d'eau (H_2O) de l'autre côté.

✍ Exercice 2 Equilibrage de demi-équations 2 (★)

Pour chacun des couples proposés, écrire et équilibrer la demi-équation rédox. Identifier alors l'oxydant, le réducteur, et le nombre d'électrons échangés.

- Le couple ion zinc (II) Zn^{2+} /zinc solide Zn(s).

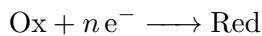
- Le couple hypochlorite ClO^- /chlorure Cl^- .

- Le couple dioxygène O_2 /peroxyde d'hydrogène H_2O_2

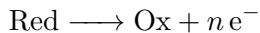
- Le couple tétrationate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ /thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Propriété : Réduction et oxydation

Un oxydant, lorsqu'il **gagne** des électrons, subit une **réduction**. Il devient le réducteur conjugué.
réduction :



Un réducteur, lorsqu'il **perd** des électrons, subit une **oxydation**. Il devient l'oxydant conjugué.
oxydation :



II Degré d'oxydation et nombre d'oxydation

A Corps simple et monoatomiques

Définition : Nombre d'Oxydation (n.o.)

Le **Nombre d'Oxydation (n.o.)** d'un élément dans une espèce chimique est la **charge électrique fictive** qu'il porterait si tous les électrons des liaisons étaient attribués à l'atome le plus électronégatif. Il est noté en **chiffre romain** (précédé de + ou -) et permet de suivre l'état d'oxydation de l'élément au cours des réactions chimiques.

Méthode : Espèces monoatomiques et corps simples

Le nombre d'oxydation d'une espèce chimique monoatomique est égal à sa charge électrique.

Le nombre d'oxydation d'un élément dans un corps simple est **nul**.

Exercice 3 Nombre d'oxydation espèce monoatomiques (★)

Q1 Compléter le tableau suivant :

Espèce	Ne	Na ⁺	Fe ²⁺	F ⁻	O ²⁻
n.o.					

TABLE 1 – Nombres d'oxydation (n.o.) pour des espèces chimiques monoatomiques et des corps simples

B Espèces polyatomiques

Méthode : Espèces polyatomiques et électrons de liaison

Quand deux éléments sont liés par une liaison, on attribue les électrons de la liaison à l'élément le plus électronégatif. Le nombre d'oxydation de chaque élément est alors égal au nombre de charges qui lui ont été attribuées.

**Exercice 4****Nombre d'oxydation des espèces polyatomiques (★ ★)**

Q1 En utilisant la Règle 2 du Nombre d'Oxydation (n.o.) et en considérant l'électronégativité des éléments, déterminez le nombre d'oxydation de chaque atome dans les molécules suivantes :

- H–Cl (Chlorure d'hydrogène) :

$$\text{n.o.}(\text{H}) = \dots \quad \text{et} \quad \text{n.o.}(\text{Cl}) = \dots$$

- H–O–H (Eau, H_2O) :

$$\text{n.o.}(\text{H}) = \dots \quad \text{et} \quad \text{n.o.}(\text{O}) = \dots$$

- H–O–O–H (Peroxyde d'hydrogène, H_2O_2) :

$$\text{n.o.}(\text{H}) = \dots \quad \text{et} \quad \text{n.o.}(\text{O}) = \dots$$

- O=C=O (Dioxyde de carbone, CO_2) :

$$\text{n.o.}(\text{O}) = \dots \quad \text{et} \quad \text{n.o.}(\text{C}) = \dots$$

Remarque

Dans la majorité des cas : $\text{n.o.}(\text{H}) = +I$ et $\text{n.o.}(\text{O}) = -II$.

Propriété : Ions polyatomiques

La somme des nombres d'oxydation de toutes les espèces présentes dans un édifice polyatomique est égale à la charge globale de l'édifice.

**Exercice 5****Nombre d'oxydation d'ions polyatomiques (★ ★)**

Ion sulfate SO_4^{2-} : On utilise le nombre d'oxydation usuel de l'oxygène $\text{n.o.}(\text{O}) = -II$. La charge globale de l'ion est **-2**.

- $\text{n.o.}(\text{O}) =$

- $\text{n.o.}(\text{S}) =$

Trioxyde de soufre SO_3 : La molécule est neutre, la charge globale est **0**.

- $\text{n.o.}(\text{O}) =$

- $\text{n.o.}(\text{S}) =$

Ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: La charge globale de l'ion est **-2**.

- $\text{n.o.}(\text{O}) =$

- $\text{n.o.}(\text{Cr}) =$

Propriété : Bornes du Nombre d'Oxydation

Le nombre d'oxydation d'un élément ne peut pas prendre n'importe quelle valeur. Il est lié à sa structure électronique. Lors d'une réaction d'oxydoréduction, un élément va chercher à se rapprocher de la structure électronique d'un gaz noble. Pour cela, il cherchera à saturer sa couche de valence, ou à la vider complètement. Son nombre d'oxydation sera donc borné.

Exemple

Le **soufre** (S) : il possède **6** électrons de valence. Pour se rapprocher d'un gaz noble (8 électrons), il peut donc :

- gagner jusqu'à 2 électrons ($8 - 6 = 2$) : n.o. $\geq -\text{II}$;
- perdre jusqu'à 6 électrons : n.o. $\leq +\text{VI}$;

L'**oxygène** (O) : il possède **6** électrons de valence. Pour se rapprocher d'un gaz noble, il peut donc :

- gagner jusqu'à **2** électrons : n.o.
- perdre jusqu'à **6** électrons : n.o.

L'**azote** (N) : il possède **5** électrons de valence. Pour se rapprocher d'un gaz noble, il peut donc :

- gagner jusqu'à électrons ($8 - 5 = 3$) : n.o.
- perdre jusqu'à électrons : n.o.

Exercice 6 Détermination des bornes des nombres d'oxydation (★)

Q1 Déterminer les bornes (valeurs minimales et maximales) des nombres d'oxydation des éléments suivants en se basant sur leur nombre d'électrons de valence :

Élément	C	Na	Cl	Al	Mg
Électrons de valence					
n.o. minimal (Gain e-)					
n.o. maximal (Perte e-)					

Remarque

Les n.o. obtenus dans cet encadrement, bien que théoriquement accessibles, ne sont pas tous observés dans la nature, en particulier les n.o. négatifs pour les métaux (Na, Al, Mg) qui ont tendance à perdre leurs électrons.

C Utilisation du nombre d'oxydation

C-1 Couple rédox

Définition : Couple rédox et Nombre d'Oxydation

Un couple rédox est constitué par deux molécules ou ions comportant le **même élément chimique à des nombres d'oxydation différents**.

- L'**oxydant** du couple est la forme possédant l'élément au **plus grand nombre d'oxydation**.
- Le **réducteur** du couple est la forme possédant l'élément au **plus petit nombre d'oxydation**.

C-2 Oxydation et réduction

Propriété : Variation du n.o.

Le n.o. d'un élément **augmente** au cours d'une **oxydation** (perte d'électrons), et **diminue** au cours d'une **réduction** (gain d'électrons).



Exercice 7 Extraction du molybdène (Mo) (★)

Q1 On cherche à extraire le molybdène (Mo) de la molécule de molybdate MoO_4^{2-} . On le récupère sous la forme du cation Mo^{2+} .

Q2 Déterminer le n.o. du molybdène dans le réactif (MoO_4^{2-}) :

Q3 Déterminer le n.o. du molybdène dans le produit (Mo^{2+}) :

Q4 Comparer les n.o. et conclure.

**Exercice 8****Demi-équations rédox et nombre d'oxydation (★)**

Q1 Pour l'ensemble des couples de l'exercice (Exercice I.B), vérifier que le nombre d'électrons échangés (**n**) correspond à la variation du nombre d'oxydation ($\Delta n.o.$).

III Réactions d'oxydoréduction

A Définition

On a écrit, jusqu'à présent, des demi-équations faisant intervenir des électrons (e^-). Or ces demi-équations sont fictives : les électrons ne peuvent être observés seuls en solution.

Les électrons sont en fait échangés entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple : c'est ce que l'on appelle une **réaction d'oxydoréduction**.

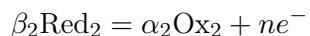
Définition : Cas général

Soit un système composé des 2 couples :

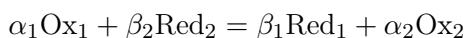
- Ox_1/Red_1 :



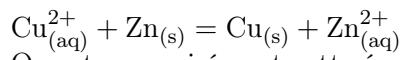
- Ox_2/Red_2 :



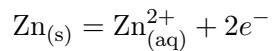
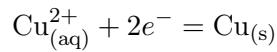
Au sein de ce système s'établit un équilibre d'oxydoréduction :



traduisant le transfert direct d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant du second couple.

Exemple

On retrouve aisément cette équation à partir des deux demi-équations :



Le zinc a donné ses électrons au cuivre : le zinc a réduit le cuivre, et le cuivre a oxydé le zinc.

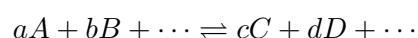
B Équilibrer les équations des réactions d'oxydoréduction**Exercice 9****Application simple (★)**

Équilibrer l'équation de la réaction entre Fe^{2+} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Les couples mis en jeu sont : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

C Constante de réaction**Définition : Constante d'équilibre**

Lorsque l'équilibre d'une réaction chimique d'équation



est atteint, les concentrations d'équilibre $[A_i]_{eq}$ des différentes espèces sont reliées par la relation :

où K est la constante d'équilibre qui ne dépend que de l'équation bilan de la réaction.

Exercice 10**Réduction du permanganate par le dioxyde de soufre (★ ★)**

On donne les couples rédox : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2$.

Q1 Écrire la réaction de réduction du permanganate par le dioxyde de soufre.

1