Equilibres d'oxydoréduction
A- Réactions d'oxydoréduction

I- Couples redox

Définitions

réducteur : espèce chimique susceptible de libérer des électrons - **donneur d'électrons**
oxydant : espèce chimique susceptible de capter des électrons - **accepteur d'électrons**

A tout oxydant est associé un réducteur, le passage d'une forme à l'autre se fait par transfert d'électrons

$\mathbf{Ox + ne^- \rightleftharpoons Red}$ { schéma fonctionnel d'échange de particules -électrons- entre accepteur et donneur caractérisant le couple noté **Ox/red**

Exemples (élément fer et élément soufre)

$Fe^{2+}/Fe(s)$: $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$

Fe^{3+}/Fe^{2+} : $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$

S/S^{2-} : $S + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$

$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$: $S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$

$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$: $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$

II- Réactions d'oxydoréduction : réaction d'échange d'électrons entre deux couples redox

Les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse

$$\left.\begin{array}{l} Ox_1/Red_1 : (1)\ Ox_1 + n_1 e^- \rightleftharpoons Red_1 \\ Ox_2/Red_2 : (2)\ Ox_2 + n_2 e^- \rightleftharpoons Red_2 \end{array}\right\} \quad n_2 Ox_1 + n_1 Red_2 \rightleftharpoons n_2 Red_1 + n_1 Ox_2$$

$n_2 \times (1) - n_1 \times (2)$ = équation bilan traduisant le transfert d'électrons du réducteur d'un couple à l'oxydant de l'autre.

Cette équation bilan est caractérisée par sa constante d'équilibre: $K^0(T) = \dfrac{a(Red_1)^{n_2}.a(Ox_2)^{n_1}}{a(Ox_1)^{n_2}.a(Red_2)^{n_1}}$

a(B) = activité de B

Exemple : oxydation du cuivre par le fer(III) (avec [X] en $mol.L^{-1}$)

$$\left.\begin{array}{l} Cu^{2+}/Cu_{(s)} : Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)} \\ Fe^{3+}/Fe^{2+} : Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \end{array}\right\} \quad 2Fe^{3+} + Cu_{(s)} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Cu^{2+} \qquad K^0 = \frac{[Fe^{2+}]^2.[Cu^{2+}]}{[Fe^{3+}]^2}$$

III- Equilibrage des équations bilan d'oxydoréduction

A- Equilibrage de la demi-équation redox

On opère de façon systématique:

1- **Conservation des atomes**. Equilibrer dans l'ordre :
   a- les éléments autres que H et O
   b- O en ajoutant au besoin H_2O
   c- H en ajoutant au besoin $H^+_{(aq)}$ (ou H_3O^+, mais rajouter H_2O dans l'autre membre)

   Remarque: si on travaille en milieu basique, il est préférable d'équilibrer avec OH^- plutôt que H^+ (il est alors plus facile d'équilibrer d'abord en milieu acide, puis d'ajouter ensuite OH^- à gauche et droite en remplaçant lorsqu'il le faut $H^+ + OH^-$ par H_2O)
   Sous les 3 formes H_2O ,H_3O^+ ou OH^-, les éléments O et H sont dans le même état d'oxydation, le passage d'une forme à l'autre se fait par transfert de proton et non d'électron.

2- **Conservation de la charge** : on équilibre les charges en ajoutant le nombre approprié d'électrons du côté où apparaissent les charges positives excédentaires, toujours du **côté où figure l'oxydant**.

Exemples : (1) Fe^{3+}/Fe^{2+} : $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$; (2) Cl_2/Cl^- : $Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$

(3) ClO^-/Cl_2 en milieu acide $ClO^- +$ $e^- =$ $Cl_2 +$

en milieu basique $ClO^- +$ $e^- =$ $Cl_2 +$

(4) $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ en milieu acide $Cr_2O_7^{2-} +$ $e^- =$ $Cr^{3+} +$

$Cr_2O_7^{2-} +$ $e^- =$ $Cr^{3+} +$

(5) couples redox de l'eau

5a- élément hydrogène H_3O^+/H_2 ou H_2O/H_2 ou OH^-/H_2 $2H_3O^+ + 2.e^- = H_2(g) + 2H_2O$

ou plus simplement H^+_{aq}/H_2 $2H^+_{aq} + 2e^- = H_2(g)$

5b- élément oxygène O_2/H_2O ou O_2/H_3O^+ ou O_2/OH^- $O_2(g) + 4H^+_{aq} + 4e^- = 2H_2O$

B- Equilibrage de l'équation bilan redox

Voir (II) éliminer les électrons par combinaison linéaire des 2 demi-équations électroniques associées aux deux couples redox mis en jeu : nombre d'électrons libérés = nombre d'électrons captés.

Exemples : * oxydation du fer(II) - couple (1) - par le dichromate en milieu acide - couple (4) -

* dismutation du chlore en milieu basique : couples (2) et (3)

IV- Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation caractérise l'état d'oxydation d'un élément seul ou dans un composé. Il est le reflet de la structure électronique de l'élément dans le composé.
Il est égal au nombre d'électrons, algébriquement "libérés" par l'élément lors du passage de l'état de corps pur simple non ionisé à l'état considéré.
A l'état de corps pur simple le nombre d'oxydation d'un élément est nul. Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation augmente, le nombre d'oxydation diminue lorsque l'élément est réduit.

Exemple : élément chlore corps pur simple Cl_2 n.o.= 0
Cl^- n.o.= -I (1/2 équation électronique (2))
ClO^- n.o. = +I (1/2 équation électronique (3))

Exercice : Déterminer les n.o. du chlore dans les ions ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-

Règles permettant de déterminer, dans la plupart des cas, le nombre d'oxydation d'un élément sans écrire les 1/2 équations électroniques.

règle 1 : • le n.o. d'un élément est égal à 0 dans tout corps pur simple (Fe , H_2, Cl_2 ...)
• le n.o. d'un élément dans un ion monoatomique est égal à la charge de l'ion :
Na^+ n.o.(Na)=+I ; Fe^{3+} n.o.(Fe)=+III ; Cl^- n.o.(Cl) = -I ...

règle 2 (peu utilisée): Quand 2 éléments sont unis par une liaison covalente, les électrons du doublet sont arbitrairement attribués à l'élément le plus électronégatif. Le nombre d'oxydation de chaque élément est égal au nombre de charge fictif qui lui est alors attribué

règle 2' (sous sa forme la plus couramment utilisée): Comme base de calcul, dans les composés, on prend généralement n.o.(H) = +I et n.o.(O) = -II.

règle 3 : La somme des n.o. des différents éléments dans la molécule d'un corps pur composé ou dans un ion polyatomique sont respectivement égales à 0 ou à la charge de l'ion.

exemples : dans H_2SO_4 : 2.n.o.(H) + n.o.(S) + 4.n.o.(O) = 0 d'où n.o.(S) = +VI
dans HPO_4^{2-} : n.o.(H) + n.o.(P) + 4.n.o.(O) = -2 d'où n.o.(P) = +V

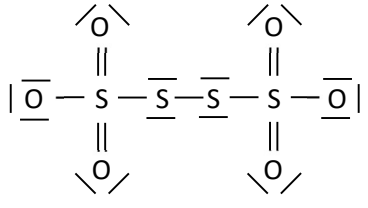
Remarque :

- Il existe des exceptions à la base de calcul donnée
  Pour l'hydrogène, dans les hydrures (NaH …) n.o.(H) = -I
  Pour l'oxygène, dans les composés peroxydés (ion O_2^{2-} , H_2O_2 ...) n.o.(O) = -I
- Le nombre d'oxydation d'un élément dans un édifice **peut ne pas être entier**. Cela se rencontre lorsque l'élément apparaît dans l'édifice sous différents degrés d'oxydation et le no fractionnaire trouvé est le no moyen de l'élément dans l'édifice.

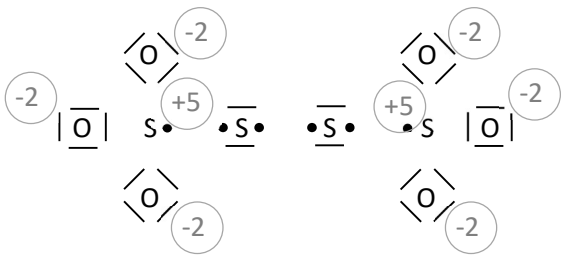
  Par exemple dans l'ion $S_4O_6^{2-}$, les règles (2') et (3) donnent : $4\text{no}\left(\text{S dans } S_4O_6^{2-}\right) - 6(-2) = -2$ et

  donc $\text{no}\left(\text{S dans } S_4O_6^{2-}\right) = +\frac{5}{2}$

  La structure de Lewis $S_4O_6^{2-}$ est donnée ci-contre :



  Si on utilise la règle 2 (O étant plus électronégatif que S) on obtient les ions ci-contre. Il apparaît ainsi que deux S sont au degré d'oxydation +V et deux sont au degré d'oxydation 0. On retrouve bien un no moyen de +5/2.



Application à l'équilibrage d'une équation bilan d'oxydoréduction :

Dans une demie réaction électronique, le nombre d'électrons (apparaissant du côté oxydant) correspond à la variation du n.o. de l'élément concerné

(1) Fe^{3+} / Fe^{2+} : $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ $\quad no\left(Fe, dans\, Fe^{3+}\right) = +III$; $no\left(Fe, dans\, Fe^{2+}\right) = +II$ $\quad \Delta no = 1$

(2) Cl_2 / Cl^- : $Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$ $\quad no\left(Cl, dans\, Cl_2\right) = 0$; $no\left(Cl, dans\, Cl^{-1}\right) = -I$ $\quad \Delta no = 1$

la demi équation (2) est écrite pour deux atomes de Cl ; d'où le nombre d'électrons.

Vérifiez l'équilibrage des demies équations correspondant aux couple (3), (4) et (5)

Dans une réaction d'oxydoréduction, la somme des variations des n.o. des éléments affectés de leur coefficient stoechiométrique est nulle (vérifier sur les exemples traités ci-dessus)