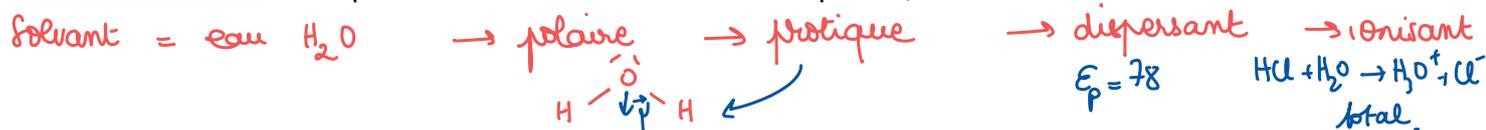


Avant de démarrer : on se place dans le cadre de la solution aqueuse, c'est-à-dire ?



I – REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

A – OXYDANTS ET REDUCTEURS

1 – DEFINITIONS

DEFINITION : Un **oxydant** (ou forme oxydée) est une espèce susceptible de **capter** un ou plusieurs électrons. Un **réducteur** (ou forme réduite) est une espèce susceptible de **fournir** un ou plusieurs électrons.

On représente ce transfert électronique symboliquement avec une demi-équation électronique :



Exemple :



Note : Cette demi-équation met en jeu l'espèce hypothétique « électron » : elle est donc purement formelle car cette espèce n'a pas d'existence réelle en solution aqueuse. Il n'y aura donc que des réactions d'échange entre deux membres de deux couples, ou un transfert d'électrons par l'intermédiaire d'un conducteur (cas de la pile ou le l'électrolyse, à l'interface solution-métal).

DEFINITION : Un **couple oxydant-réducteur** est un couple dont les membres sont liés par une relation d'échange électronique. Il est traditionnellement noté sous la forme **Ox / Red**.

Note : usage : on écrit ox en premier .

Exemple : ex précédent engage le couple $Cu^{2+} / Cu(s)$.
 Dans $2H^+ + 2e^- = H_2(g)$, c'est $H^+ / H_2(g)$.

DEFINITION : L'**oxydant** d'un couple ox/red subit une **réduction** lors de la transformation ci-dessous. Une **réduction** est un gain d'électron(s).



A l'inverse, un **réducteur** subit une **oxydation** lors de la transformation ci-dessous. Une **oxydation** est une perte d'électron(s).



Note : On dit donc qu'un oxydant se réduit et qu'un réducteur s'oxyde.

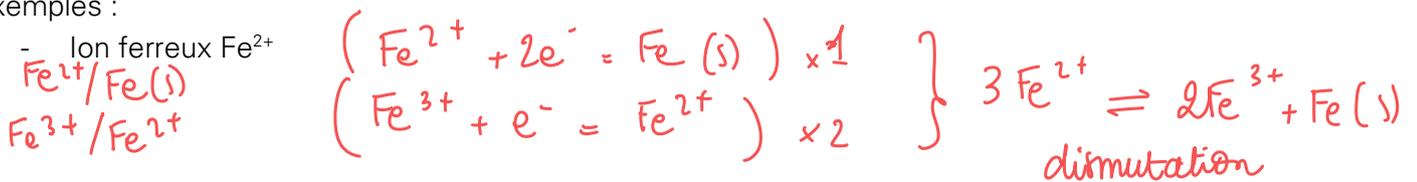
Exemple : Dans $2H^+ + 2e^- = H_2(g)$, H^+ subit une réduction
 Dans $H_2(g) = 2H^+ + 2e^-$, $H_2(g)$ subit une oxydation

2 - EXEMPLES

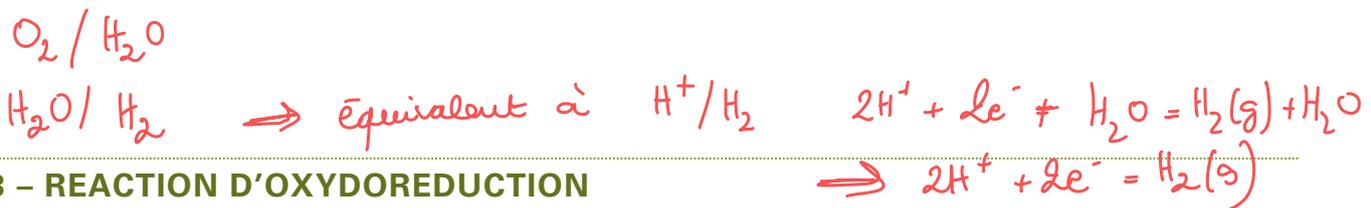
Couple	Oxydant	Réducteur	Demi-équation
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ ion fer II ou ferreux	Fe(s) fer	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe(s)
H ⁺ /H ₂ ou H ₃ O ⁺ /H ₂	H ⁺ (ou H ₃ O ⁺) ion oxonium	H ₂ (g) dihydrogène	2H ⁺ + 2e ⁻ = H ₂ (g)
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ ion permanganate	Mn ²⁺ ion manganèse II	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ = Mn ²⁺ + 4H ₂ O
CrO ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	CrO ₇ ²⁻ ion dichromate	Cr ³⁺ ion chrome III	CrO ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ = 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O
ClO ⁻ /Cl ₂	ClO ⁻ ion hypochlorite	Cl ₂ dichlore	2ClO ⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻ = Cl ₂ + 2H ₂ O
H ₂ O ₂ /H ₂ O	H ₂ O ₂ peroxyde d'hydrogène	H ₂ O eau	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ = 2H ₂ O
S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	S ₄ O ₆ ²⁻ ion tétrathionate	S ₂ O ₃ ²⁻ ion thiosulfate	S ₄ O ₆ ²⁻ + 2e ⁻ = 2S ₂ O ₃ ²⁻

DEFINITION : Un **ampholyte** est un composé à la fois oxydant et réducteur. Il peut se **dismuter**, c'est-à-dire qu'il peut à la fois se réduire et s'oxyder dans une même réaction ; il joue à la fois le rôle de l'accepteur et du donneur d'électron(s). C'est une réaction de **dismutation** ou d'amphotérisation, la réaction inverse est appelée **médiamutation**.

Exemples :



- L'eau H₂O

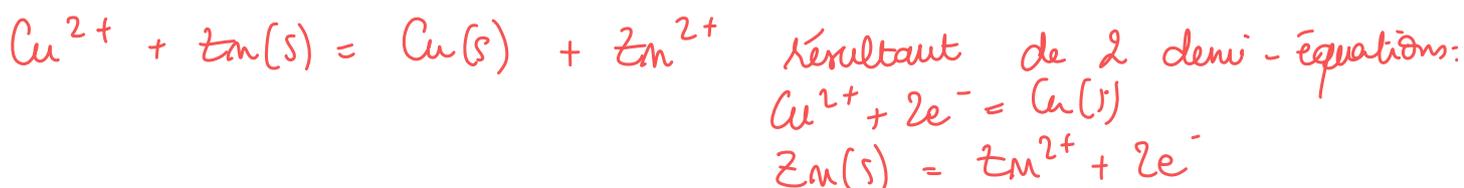


3 - REACTION D'OXYDOREDUCTION

Pour modéliser la transformation chimique d'oxydoréduction, il faut **combinaison linéairement deux demi-équations** : une d'oxydation et une de réduction, de deux couples différents. Traditionnellement, une réaction d'oxydoréduction engageant les couples Ox₁/Red₁ et Ox₂/Red₂ prend la forme :



Exemple : Une lame de zinc est placée dans une solution contenant des ions Cu²⁺ (bleue), un dépôt de cuivre métallique apparaît sur la lame et un affaiblissement de la teinte bleue est observé.



METHODE 1 : Equilibrer une réaction d'oxydoréduction

Exemple : L'oxydation des ions fer(II) Fe^{2+} par les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Les couples engagés sont $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

1. Identifier les deux couples ox/red mis en jeu. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$
2. Equilibrer les demi-équations électroniques de chaque couple avec des espèces présentes au besoin (H^+ ou H_3O^+ et H_2O en milieu acide, ou H_2O et OH^- en milieu basique).



3. Combiner les deux demi-équations pour former l'équation de la réaction d'oxydoréduction. Il faut penser à multiplier au besoin les demi-équations pour égaler le nombre d'électrons échangés. Une fois l'équation écrite, on annule les espèces identiques (notamment les électrons).



APPLICATION 1 : Équilibrer la réaction d'oxydoréduction engageant les couples $\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})$ en milieu acide et témoignant de l'oxydation du cuivre $\text{Cu}(\text{s})$ par les ions nitrate.

APPLICATION 2 : Equilibrer la réaction d'oxydoréduction engageant les couples $\text{BrO}_3^-/\text{BrO}^-$ et IO_3^-/I_2 en milieu basique et témoignant de l'oxydation du diiode I_2 par les ions bromate BrO_3^- .

4 – NOMBRES D'OXYDATION ET UTILISATIONS

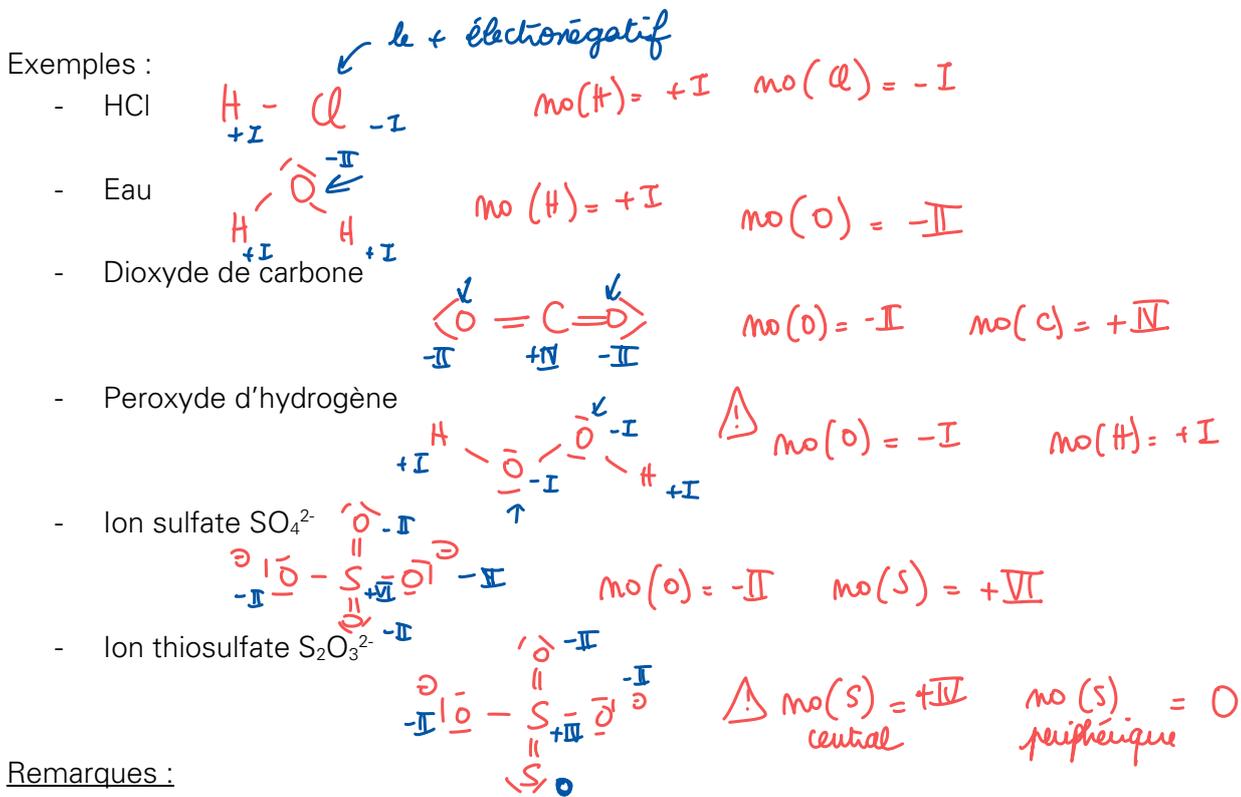
DEFINITION : Le **nombre d'oxydation** (no ou degré d'oxydation do) caractérise l'état d'oxydation d'un élément chimique engagé dans un soit simple ou composé, moléculaire ou ionique. C'est un nombre algébrique entier, noté en chiffres romains. Il sert à déterminer dans quel état d'oxydation se trouve l'élément au sein de l'édifice, permet d'analyser quelle espèce est réduite ou oxydée dans une réaction et pourra servir dans l'équilibrage des réactions d'oxydoréduction.

METHODE 2 : Règles d'obtention du no

1. La somme des nombres d'oxydation de tous les éléments d'un corps est égale à la charge de l'espèce. Conséquences :
 - Le no d'un corps monoatomique est 0 : Na, Fe, Hg...
 - Le no d'un élément dans un ion monoatomique est égal à sa charge :



2. Le no d'un élément, dans un édifice, est la charge qu'il aurait si toutes les liaisons polaires étaient totalement ioniques. Plus simplement : dans un édifice, pour deux éléments unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif : charge -I pour le plus électronégatif et +I pour l'autre. Pour déterminer le nombre d'oxydation d'un élément, on ajoute ces charges fictives et éventuellement la charge formelle qu'il porte d'après la structure de Lewis. Conséquences :
 - Le no d'un élément d'un corps simple diatomique est 0 : O_2 , H_2
 - Pour déterminer le no d'un élément dans un édifice polyatomique, il faut nécessairement établir la formule de Lewis de cet édifice.



Remarques :

- Dans la plupart des composés oxygénés, l'**oxygène**, élément divalent et fortement électronégatif, a pour no -II ; sauf pour les peroxydes (ROOR), où il vaut -I, et dans O₂ où il est nul.
- Dans la plupart des composés hydrogénés, l'**hydrogène**, élément monovalent relativement peu électronégatif, a pour no +I ; sauf dans H₂ où il est nul et dans les hydrures où il faut -I (LiH, NaH...)

Conséquence : on n'a pas toujours besoin d'écrire la structure de Lewis ; si on est sûr du no de O et de H, on procède par simple calcul algébrique.

Exemple :

- SO_4^{2-} $\text{no}(\text{S}) = -2 - 4 \times (-\text{II}) = +\text{VI}$
- MnO_4^- $\text{no}(\text{Mn}) = -1 - 4 \times (-\text{II}) = +\text{VII}$
- NO_3^- $\text{no}(\text{N}) = -1 - 3 \times (-\text{II}) = +\text{V}$
- HClO $\text{no}(\text{Cl}) = -(-\text{II}) - \text{I} = +\text{I}$

APPLICATION 3 : Déterminer le nombre d'oxydation de chacun des atomes dans : UO₂, UO₃, U₃O₈

APPLICATION 4 : Déterminer le nombre d'oxydation de chacun des atomes dans les édifices suivants : HClO₄, ClO₄⁻, ClO₃⁻.

5 – NO EXTREMES ET CLASSIFICATION PERIODIQUE

Les valeurs extrêmes des nombres d'oxydation envisageables pour un élément chimique peuvent être déterminées à partir de la **position de l'élément chimique dans la classification périodique** des éléments (et donc à partir de l'écriture de la configuration électronique de l'atome correspondant à l'élément chimique étudié, dans son état fondamental).

Ainsi, un élément chimique pourra être présent sous une forme oxydée correspondant, au maximum, à la perte de l'intégralité des électrons de valence de l'atome.

Ce même élément chimique pourra être présent sous une forme réduite correspondant, au maximum, à la saturation de la couche de valence de l'atome.

Remarque : Parmi les différentes possibilités offertes (oxydation ou réduction de l'atome), certaines sont évidemment privilégiées, et toutes ne sont pas observées.

Exemples :

- Atome de fluor F (Z = 9) *Config : 1s² 2s² 2p⁵* ⇒ gagner 1 e⁻ → no_{min} = -I
 Observé en pratique à -I à 0. ⇒ perdre 7 e⁻ → no_{max} = +VII

- Atome d'oxygène O (Z = 8) *1s² 2s² 2p⁴* ⇒ gagner 2 e⁻ → no = -II
 ⇒ perdre 6 e⁻ → no = +VI
 Observé en pratique à -II, à 0 et à +II dans OF₂.

- Atome de phosphore (Z = 15), de soufre (Z = 16) et chlore (Z = 17)

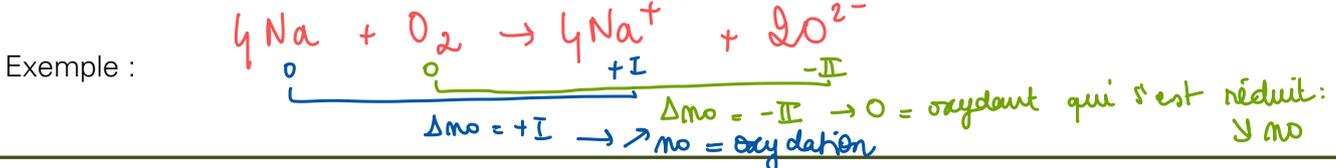
Phosphore : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p³ → observé à -III et +V
soufre : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁴ → observé à -II et +VI
chlore : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁵ → observé à -I et +VII

6 – UTILISATION DES NO

Une réaction d'oxydoréduction étant une réaction de transfert d'électrons, elle s'accompagne de la **variation du nombre d'oxydation** de plusieurs éléments chimiques.

Une réaction d'oxydation s'accompagne de l'**augmentation du nombre d'oxydation** d'un atome, tandis qu'une réduction s'accompagne de la **diminution du nombre d'oxydation** d'un atome.

La variation du nombre d'oxydation constatée est égale au nombre d'électrons échangés.



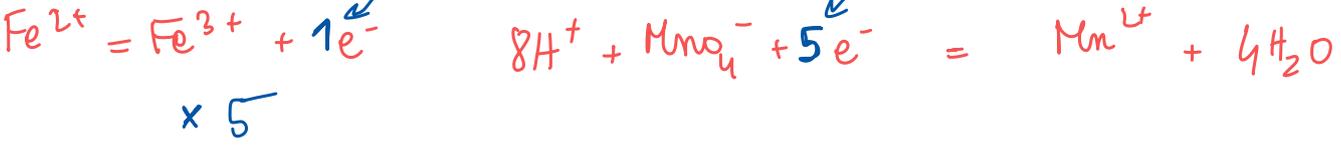
METHODE 3 : Equilibrer une équation d'oxydoréduction

Exemple : Les ions fer(II) Fe²⁺ sont oxydés par les ions permanganate MnO₄⁻. Les couples oxydant-réducteur engagés sont Fe³⁺/Fe²⁺ et MnO₄⁻/Mn²⁺.

1. Ecrire les réactifs et les produits. *Fe²⁺ et MnO₄⁻ → Fe³⁺ et Mn²⁺*
2. Déterminer le no des différents éléments concernés (souvent à l'exception de O et H).

*no(Fe²⁺) = +II Δno = +I MnO₄⁻ no = +VII Δno = -V
 no(Fe³⁺) = +III Mn²⁺ no = +II*

3. Calculer la variation de no pour chaque élément concerné (correspondant au nombre d'électrons échangés), et écrire les demi-équations correspondantes. Equilibrer les charges avec des ions oxonium ou hydroxyde selon le pH du milieu et des molécules d'eau pour l'élément O.



4. Combiner linéairement les deux demi-équations en multipliant bien au besoin pour avoir le bon nombre d'électrons échangés.



APPLICATION 5 : Déterminer l'équation bilan de l'oxyde de plomb PbO_2 et du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en dioxygène et en ion Pb^{2+}

APPLICATION 6 : Déterminer l'équation bilan de l'ion hypochlorite ClO^- avec l'hydroxyde de fer II en chlorure et hydroxyde de fer III.

APPLICATION 7 : Déterminer l'équation bilan de dismutation du diiode I_2 en iodure I^- et en iodate IO_3^-