

# Chapitre 1

## Définitions et équations redox

*Le concept actuel d'oxydoréduction fait appel à la notion de transfert d'électrons entre deux espèces ou plus généralement à la notion de variation de degrés d'oxydation.*

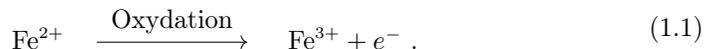
### 1.1 Vocabulaire

#### Oxydation-réduction :

Un élément subit une oxydation lorsqu'il perd un ou plusieurs électrons.

Un élément subit une réduction lorsqu'il gagne un ou plusieurs électrons.

L'élément fer dans l'ion fer (II)  $\text{Fe}^{2+}$  peut perdre un électron. Il est ainsi oxydé et appartient alors à l'ion fer (III)  $\text{Fe}^{3+}$ . On peut écrire :



L'élément cuivre dans l'ion cuivre (II)  $\text{Cu}^{2+}$  peut capter deux électrons. Il est ainsi réduit et appartient alors à l'atome de cuivre Cu. On peut écrire :

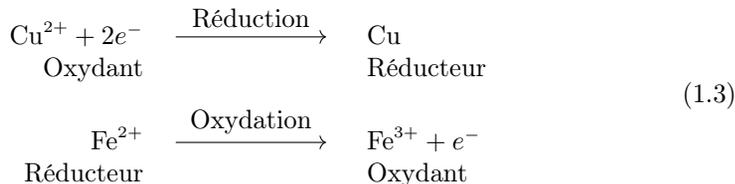


Une espèce chimique contenant un élément qui subit une oxydation est dite « oxydée ». Une espèce chimique contenant un élément qui subit une réduction est dite « réduite ».

#### Oxydant-réducteur

Les électrons cédés par un élément lors de son oxydation doivent être captés par un autre élément. Un élément (ou l'espèce qui le contient) capable de fixer un ou plusieurs électrons est appelé « oxydant ». L'ion  $\text{Cu}^{2+}$ , capable de capter deux électrons, est un oxydant. En revanche, l'atome de cuivre ne peut pas capter d'électron : un métal n'est jamais une espèce oxydante.

Les électrons fixés par un élément lors de sa réduction doivent être fournis par un autre élément. Un élément (ou l'espèce qui le contient) capable de céder un ou plusieurs électrons, est appelé « réducteur ». L'ion  $\text{Fe}^{2+}$  capable de céder un électron est un réducteur.



La facilité ou la difficulté avec lesquelles un élément cède des électrons lui conférera la notion de bon ou moins bon réducteur. De même, un corps sera d'autant plus oxydant qu'il captera plus facilement des électrons.

### Couple d'oxydoréduction ou couple redox

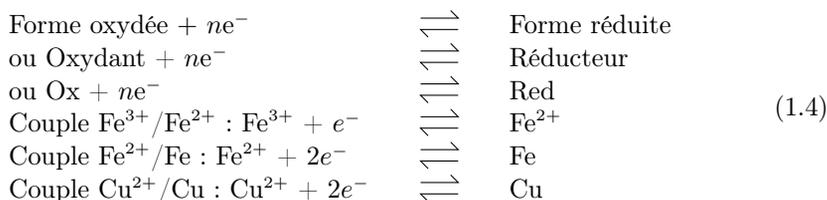
Un même élément peut appartenir à différentes espèces chimiques, par exemple : l'élément fer Fe est présent dans le métal fer Fe, dans l'ion fer (II)  $\text{Fe}^{2+}$ , dans l'ion fer (III)  $\text{Fe}^{3+}$ . Selon l'espèce à laquelle il appartient, l'élément fer peut s'oxyder ou se réduire.

Lors d'une réduction, l'élément fer passe d'une espèce oxydée à une espèce réduite.

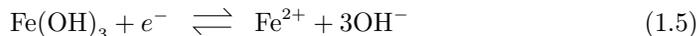
Lors d'une oxydation, l'élément fer passe d'une espèce réduite à une espèce oxydée.

Deux espèces contenant le même élément et dont le passage de l'une à l'autre se fait par un transfert d'électrons peuvent être associées dans un couple d'oxydoréduction symbolisé par Ox/Red.

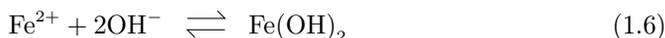
Elles doivent vérifier la demi-équation électronique suivante :



L'élément fer appartient aussi aux espèces hydroxyde de fer (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et hydroxyde de fer (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . On peut former le couple redox  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$  qui répond à la demi-équation :



mais l'association des deux espèces  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ne forme pas un couple d'oxydo-réduction, parce que le passage de l'une à l'autre ne fait pas intervenir d'électrons. En effet, il s'agit d'un équilibre de précipitation :



Il en est de même pour l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  et l'hydroxyde  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Une espèce chimique, qui est la forme oxydée (ou l'oxydant) dans un couple redox, peut être la forme réduite (ou le réducteur) dans un autre couple ; on dit qu'elle est amphotère ;

- l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est le réducteur du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , mais il est l'oxydant du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  ;
- le dichlore  $\text{Cl}_2$ , surtout utilisé comme oxydant dans le couple  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ , est la forme réduite du couple  $\text{HClO}/\text{Cl}_2$ .

Selon les conditions opératoires et notamment selon le pH, un oxydant Ox n'est pas associé au même réducteur Red.

**Exemple :**

L'ion oxydant permanganate  $\text{MnO}_4^-$  est réduit en ion manganèse  $\text{Mn}^{2+}$  en milieu acide. On fera donc intervenir le couple redox  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ . Le même  $\text{MnO}_4^-$  est réduit en dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  en milieu neutre. On fera donc intervenir le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ .

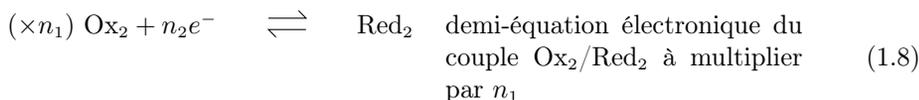
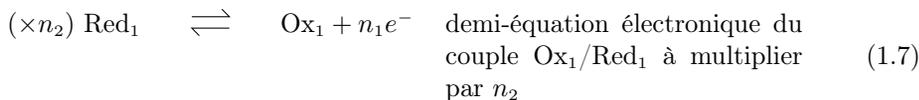
## 1.2 Réaction d'oxydoréduction

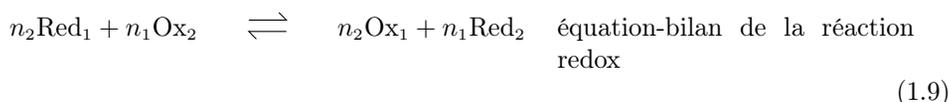
En solution aqueuse, c'est une réaction chimique dans laquelle les réactifs sont transformés en produits par transfert d'électrons entre les espèces mises en jeu. En phase sèche, on parlera plutôt de variation des degrés d'oxydation relative aux espèces mises en jeu. D'après les définitions ci-dessus, un corps ne peut être réduit sans l'intervention d'un réducteur pour fournir les électrons et un corps ne peut être oxydé sans la présence d'un oxydant pour capter les électrons cédés.

Ainsi, par exemple, une forme réduite  $\text{Red}_1$  ne peut être transformée en forme oxydée  $\text{Ox}_1$  sans la présence d'un oxydant  $\text{Ox}_2$  capable de capter les électrons cédés par  $\text{Red}_1$ . Simultanément,  $\text{Ox}_2$  se transforme en sa forme réduite  $\text{Red}_2$ . Il s'ensuit qu'une réaction d'oxydoréduction fait obligatoirement intervenir deux couples redox :  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$ .

Son équation peut être obtenue en superposant les deux demi-équations électroniques des deux couples mis en jeu et en tenant compte du fait qu'au cours d'une réaction d'oxydoréduction, le nombre d'électrons captés doit être égal au nombre d'électrons cédés et vice-versa.

Par conséquent, une équation-bilan de réaction redox ne contient pas d'électrons :





Dans une demi-équation électronique, les électrons sont toujours du côté de l'oxydant. Le transfert d'électrons entre les espèces chimiques peut se faire :

- soit par contact direct entre les réactifs d'une solution ;
- soit par circulation des électrons dans des conducteurs électriques : c'est le cas des réactions électrochimiques qui se produisent dans une pile débitant un courant ou au cours d'une électrolyse.

### 1.3 Les demi-équations électroniques

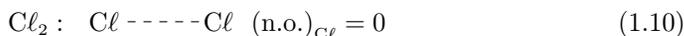
Elles font intervenir la forme oxydée Ox, la forme réduite Red du couple considéré et le nombre d'électrons échangés pour passer de l'un à l'autre. La conservation de la matière doit y être respectée ainsi que l'équilibre en charges électriques. Il est ainsi souvent nécessaire de faire entrer dans l'équation les espèces  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Pour des raisons exposées dans le chapitre 7, on utilisera plutôt l'ion  $\text{H}^+$  que l'ion  $\text{OH}^-$  dans l'écriture des équations redox.

On notera à ce sujet, que pour l'étude des réactions d'oxydoréduction présentées dans cet ouvrage, la notation simplifiée  $\text{H}^+$  pour l'ion hydrogène hydraté est volontaire. Il existe plusieurs méthodes pour « équilibrer » une demi-équation redox. Une seule est proposée ici et elle fait appel à la connaissance des degrés ou nombres d'oxydation. Il ne faut pas confondre la notion « d'équilibrage » d'une équation redox avec la notion d'équilibre thermodynamique d'une réaction chimique.

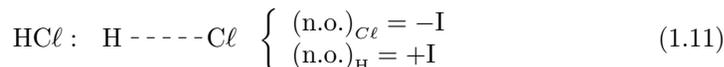
#### Degré ou nombre d'oxydation d'un élément

##### *Présentation*

L'état d'oxydation d'un élément n'est pas le même selon l'espèce à laquelle il appartient. Pour caractériser l'état d'oxydation d'un atome de cet élément dans un composé, on lui attribue la charge qu'il porterait si les électrons participant aux liaisons chimiques que forme l'atome dans le composé, étaient attribués à l'atome le plus électronégatif. Par exemple, dans la molécule de dichlore  $\text{Cl}_2$ , le doublet d'électrons formant la liaison covalente est également réparti entre les deux atomes : aucune charge fictive ne peut être attribuée à l'atome de chlore. Son nombre d'oxydation n.o. est égal à zéro.



Dans la molécule  $\text{HCl}$ , le doublet liant d'électrons étant déplacé du côté de l'atome le plus électronégatif, c'est-à-dire le chlore, on attribue à l'atome de chlore la charge fictive  $-1$  ; le degré d'oxydation de l'élément chlore dans la molécule  $\text{HCl}$  est donc pris égal à  $-1$ . Celui de l'hydrogène  $\text{H}$  étant par conséquent  $+1$ .



L'attribution d'une charge fictive à un atome d'une liaison covalente n'est pas sans poser problème, notamment lorsque la différence d'électronégativité entre les deux atomes formant la liaison est peu marquée.

De même, lorsque des atomes du même élément entrant dans un composé ne jouent pas un rôle identique d'un point de vue structural, on contourne le problème en attribuant à l'élément la moyenne de la charge fictive calculée pour l'ensemble des atomes (consulter l'exemple de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ). C'est pourquoi l'établissement de conventions a été nécessaire. Celles qui sont exposées ci-dessous sont suffisantes en chimie inorganique pour mener à bien l'écriture des équations d'oxydoréduction utilisées dans cet ouvrage.

### *Conventions*

- Règle 1 : Le nombre d'oxydation d'un élément appartenant à un corps simple est zéro ( $\text{Cl}_2$ ;  $\text{O}_2$ ;  $\text{H}_2$ ;  $\text{Cu}$ ;  $\text{Al}$  ...).
- Règle 2 : Lorsque l'élément appartient à un ion monoatomique, son nombre d'oxydation est égal à la charge de l'ion (+II pour  $\text{Zn}^{2+}$ ; -I pour  $\text{Cl}^-$ ; +III pour  $\text{Al}^{3+}$ ; -II pour  $\text{S}^{2-}$ ).
- Règle 3 : Lorsque l'élément appartient à un ion polyatomique, la somme des nombres d'oxydation de chaque élément est égale à la charge de l'ion. Les indices de chaque atome doivent multiplier son nombre d'oxydation dans la somme. Pour une molécule, la somme est égale à zéro.

L'ensemble de ces règles a permis de déterminer un degré d'oxydation pratiquement constant pour quelques éléments couramment utilisés en chimie inorganique :

- le nombre d'oxydation de l'élément hydrogène est égal à +I pour tous les composés hydrogénés (à l'exception des hydrures métalliques dans lesquels il est au degré -I);
- le nombre d'oxydation de l'élément oxygène dans un composé oxygéné est -II (excepté pour la liaison covalente -O-O- (comme dans  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et l'ion  $\text{O}_2^{2-}$  dans lesquels le nombre d'oxydation est -I);
- pour les éléments du groupe « métaux alcalins » (première colonne de la classification : sodium  $\text{Na}$  ...), le nombre d'oxydation est +I;
- pour ceux du groupe « alcalino-terreux » (deuxième colonne de la classification : magnésium  $\text{Mg}$  ...), le nombre d'oxydation est +II.

### *Exemples*

On peut donner quelques exemples correspondants à la règle 3.

- Dans différents composés du soufre S, le nombre d'oxydation  $x$  de l'élément soufre est calculé comme suit :

◊ Dans l'ion sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  :

$$x + 4 \cdot (-\text{II}) = -\text{II} \implies x = -\text{II} + \text{VIII} = +\text{VI} . \quad (1.12)$$

◇ Dans la molécule de sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  :

$$2 \cdot (+\text{I}) + x = 0 \implies x = -\text{II} . \quad (1.13)$$

◇ Dans l'ion thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , bien que les deux atomes de soufre ne jouent pas le même rôle structural :

$$2 \cdot x + 3 \cdot (-\text{II}) = -\text{II} \implies 2 \cdot x = \text{VI} - \text{II} = +\text{IV} \implies x = +\frac{\text{IV}}{2} = +\text{II} . \quad (1.14)$$

- Pour certains composés, la moyenne obtenue pour le nombre d'oxydation d'un élément est une fraction : dans l'oxyde de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , on appelle  $x$  le degré d'oxydation de l'élément fer :

$$3 \cdot x + 4 \cdot (-\text{II}) = 0 \implies 3 \cdot x = +\text{VIII} \implies x = +\frac{\text{VIII}}{3} . \quad (1.15)$$

Cela signifie que certains atomes de fer sont au degré  $+\text{II}$  et d'autres au degré  $+\text{III}$ .

- D'autres exemples sont examinés lors de l'écriture des équations redox ci-après.

## Conséquences

Un élément qui subit une oxydation voit son nombre d'oxydation augmenter.

Un élément qui subit une réduction voit son nombre d'oxydation diminuer.

Lors d'une réaction d'oxydoréduction :

- la variation du nombre d'oxydation de l'élément réduit est négative ;
- la variation du nombre d'oxydation de l'élément oxydé est positive ;
- la somme de ces deux variations doit être nulle.

## Écriture des demi-équations électroniques

### Méthode

L'écriture doit se faire en plusieurs étapes. Seule la demi-équation obtenue à la dernière étape est une équation équilibrée et correcte. Toutes les précédentes sont incomplètes, donc incorrectes. On prendra l'exemple du couple  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  pour illustrer les étapes à suivre.

1. Écrire de part et d'autre de la double flèche la forme oxydée et la forme réduite en veillant à respecter la conservation de la matière pour l'élément qui subit la variation de degré d'oxydation. Ici, l'élément est l'iode I et aucun coefficient stœchiométrique n'est à ajouter pour la conservation de I.



2. Calculer le nombre d'oxydation de l'élément iode dans la forme oxydée (ion iodate  $\text{IO}_3^-$ ) et dans la forme réduite (ion iodure  $\text{I}^-$ ) :

$$\text{pour } \text{IO}_3^- : x + 3 \cdot (-\text{II}) = -\text{I} \implies x = +\text{V} \quad (1.17)$$

$$\text{pour } \text{I}^- : x = -\text{I} \quad (1.18)$$

La variation du nombre d'oxydation de l'élément iode pour passer de  $\text{IO}_3^-$  à  $\text{I}^-$  est de :  $-\text{VI}$ , donc le nombre d'électrons à placer du côté de la forme oxydée  $\text{IO}_3^-$  est de 6.

3. Placer du côté de la forme oxydée le nombre d'électrons déterminé ci-dessus :

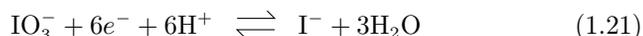


4. Vérifier la conservation de la matière pour les éléments ne subissant aucune variation de leur nombre d'oxydation. Placer notamment, soit des ions  $\text{H}^+$ , soit des ions  $\text{OH}^-$  et des molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  pour respecter la conservation des éléments H et O.

- Trois éléments oxygène à gauche imposent trois molécules d'eau à droite :



- Six éléments hydrogène à droite imposent six ions  $\text{H}^+$  à gauche :



5. S'il n'y a pas eu d'erreur, la conservation de la charge électrique est automatique (le vérifier cependant).

### *Demi-équation du couple $\text{HClO}/\text{Cl}_2$*



Conservation en élément chlore :



Nombre d'oxydation de Cl dans  $\text{HClO}$  :

$$(+\text{I}) + (x) + (-\text{II}) = 0 \implies x = +\text{I} . \quad (1.24)$$

Nombre d'oxydation de Cl dans  $\text{Cl}_2$  :  $x = 0$

La variation du nombre d'oxydation pour un élément Cl est de  $(-\text{I})$  pour passer de  $\text{HClO}$  à  $\text{Cl}_2$ .

Le nombre d'électrons à placer du côté de l'oxydant  $\text{HClO}$  est de deux, parce que l'écriture de l'équation fait intervenir deux éléments chlore subissant chacun une variation de leur nombre d'oxydation égal à  $(-I)$ .



Conservation de l'élément oxygène O : on place  $2\text{H}_2\text{O}$  à droite :



Conservation de l'élément hydrogène H : on place  $2\text{H}^+$  à gauche :



On vérifie la conservation des charges électriques.

### *Demi-équation du couple $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$*



La conservation en élément Ni est vérifiée.

Le nombre d'oxydation de Ni dans  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  est :

$$x + 2 \cdot (-I) = 0 \implies x = +II \quad (1.29)$$

Le nombre d'oxydation de Ni dans Ni métal est 0.

La variation du nombre d'oxydation de l'élément Ni pour passer de la forme oxydée à sa forme réduite est de  $(-II)$ .

Le nombre d'électrons à placer du côté de l'oxydant  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  est de 2.



La conservation en éléments oxygène et hydrogène impose d'ajouter deux ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  à droite :



Si l'écriture doit se faire avec des ions  $\text{H}^+$ , l'équation précédente est facilement transformable en ajoutant  $2\text{H}^+$  de chaque côté :



La conservation de la charge électrique est, dans les deux cas, vérifiée.