

I) Définitions

Oxydant: espèce chimique capable de **gagner** un ou plusieurs électrons.

Réducteur: espèce chimique capable de **céder** un ou plusieurs électrons.

Oxydation : perte d'un (ou plusieurs) électron(s). Un réducteur est oxydé.

Réduction : gain d'un (ou plusieurs) électron(s). Un oxydant est réduit.

Couple redox :

Un couple oxydant/réducteur est constitué de deux entités chimiques (dites **conjuguées**) qui se transforment l'une en l'autre par transfert d'électrons.

Pour chaque couple, on associe une **demi-équation** : oxydant + n e⁻ = réducteur

Remarque :

Les électrons libres n'existent pas en solution aqueuse, cette écriture est formelle et constitue une schématisation. Les électrons s'échangeront donc soit d'espèce chimique à espèce chimique, soit au sein d'un circuit électrique.

I) Réaction chimique

I.1) Classement des couples

Le "pouvoir" oxydant d'un couple est caractérisé par son potentiel standard E⁰ (à une température donnée).

Plus E⁰ est grand plus l'oxydant est fort (et le réducteur faible).

Par convention le couple H⁺/H₂ sert de référence : E⁰(H⁺/H₂)=0,00 V

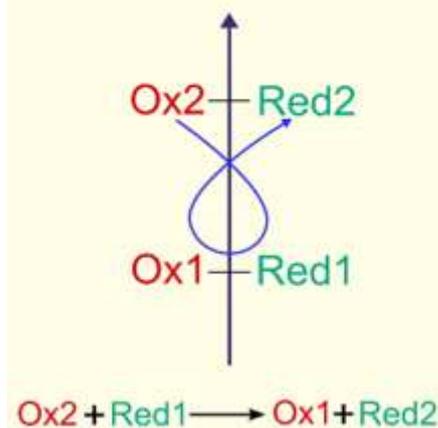
I.2) Réaction chimique

Si on classe les couples par potentiel standard croissant, alors la réaction spontanée sera celle qui fait réagir l'oxydant le plus fort avec le réducteur le plus fort.

Cette règle fait que le sens de la réaction ressemble à la lettre grecque "gamma" si on oriente l'axe des potentiels vers le haut.

Dans l'exemple ci-contre Ox₂ réagira naturellement avec Red₁, par contre Ox₁ ne réagira pas naturellement avec Red₂.

Pouvoir oxydant croissant

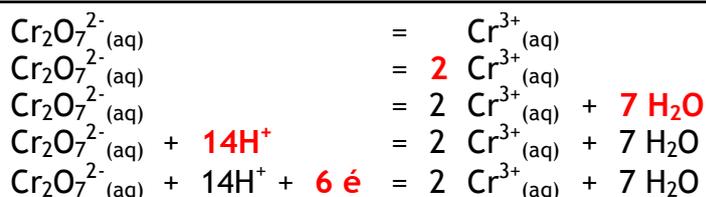


I.3) Equilibrer une demi-équation

La méthode suivante permet d'équilibrer toutes les demi-équations :

Pour illustrer on prendra le couple Cr₂O₇²⁻(aq)/Cr³⁺(aq)

- 1) Noter l'oxydant et le réducteur.
- 2) Equilibrer les espèces autre que O et H.
- 3) Equilibrer les atomes O à l'aide de H₂O.
- 4) Equilibrer les atomes H à l'aide de H⁺.
- 5) Equilibrer les charges à l'aide d'électrons.

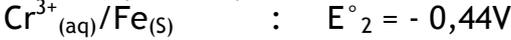
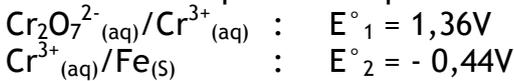


I.4) Equilibrer l'équation de réaction

Tous les électrons cédés par le réducteur du premier couple sont captés par l'oxydant du second couple dans l'équation de la réaction.

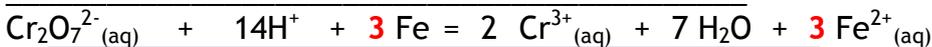
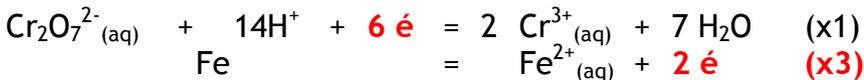
Pour cette raison les deux couples doivent échanger le même nombre d'électrons.

Prenons l'exemple des couples suivants :



D'après les potentiels standards l'ion dichromate est le plus oxydant. La réaction spontanée mettra en jeu les ions dichromate et le fer solide.

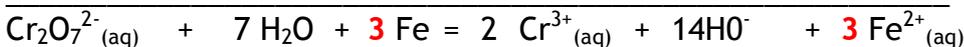
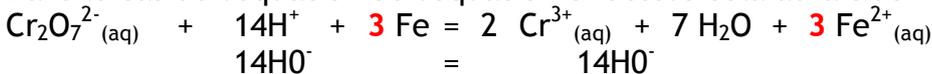
On écrit chaque demi-équation que l'on "multiplie" de façon à pouvoir échanger le même nombre d'électron dans chacune d'entre elles.



I.5) pH du milieu

La méthode d'équilibrage demande de faire intervenir des ions H^+ . Si le milieu est basique, il suffira d'ajouter de part et d'autre de l'équation des ions HO^- afin de traduire la réalité.

Dans le cas de l'équation de l'équation ci-dessus cela aurait donné :



I.6) Nombre d'oxydation

Dans une liaison covalente, si les deux atomes liés sont différents l'un est plus électronégatif que l'autre ; il aura tendance à plus attirer vers lui les électrons de la liaison et porter ainsi une charge fictive $-\delta\text{e}$. Le nombre d'oxydation traduit les charges fictives ainsi gagnées ou perdues ("-" il aura gagné un électron, "+" il en aura perdu un).

Indices d'électronégativité

IA		IIA		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
H 2.1								
Li 1.0	Be 1.5			B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2			Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0			Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0			In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.4
Cs 0.7	Ba 0.9			Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2
Fr 0.7	Ra 0.9							

Pourcentage en caractère ionique dans une simple liaison

Diff. d'électronégativité:	0.2	0.6	1.0	1.4	1.8	2.2	2.6	3.0	3.4
% ionique:	1	9	22	39	55	70	82	89	95

a) Détermination du nombre d'oxydation

Corps simple : le nombre d'oxydation est nul (Cu , O_2 ...)

Molécule : la somme des nombres d'oxydation des différents atomes vaut 0 (celui de l'oxygène valant "-II" car c'est le plus électronégatif après F, celui de l'hydrogène valant "+I" puisque ce sera en général le moins électronégatif).

Ion monoatomique : le nombre d'oxydation est égal à la charge de l'ion

Ion polyatomique : la somme des nombre d'oxydation des différents éléments est égale à la charge de l'ion.

b) Cas du chlore

Donner pour chaque composé chloré suivant :

- 1) la structure de LEWIS
- 2) La géométrie (VSEPR)
- 3) Le nombre d'oxydation du chlore

Ion chlorate	Ion chlorine	Ion chlorure	Dichlore	Ion hypochlorite	Dioxyde de chlore	Ion perchlorate
ClO_3^-	ClO_2^-	Cl^-	Cl_2	ClO^-	ClO_2	ClO_4^-
AX_3E	AX_2E_2			AXE_3	AX_2E	AX_4

c) Oxydation ou réduction

Lorsque le nombre d'oxydation augmente l'élément est oxydé, s'il diminue il est réduit.

Espèce	Nombre d'oxydation	Espèce	Nombre d'oxydation
Fe	Fe : 0	NO_3^-	$no(N) + 3x(-II) = -I \rightarrow N : V$
Cu^{2+}	Cu : +II	MnO_4^-	Mn : VII
O_2	O : 0	Mn^{2+}	Mn : +II
Fe_2O_3	$2no(Fe) + 3x(-II) = 0 \rightarrow Fe : +III$	MnO_2	Mn : +IV

II) La classification périodique

Il existe un lien entre les propriétés oxydantes et réductrices de certaines espèces chimiques et la position des éléments dans la classification périodique des éléments chimiques qui les constituent.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe

Tous les **métaux** sont des **réducteurs**.

Le **dioxygène** (O_2) et les **dihalogènes** (F_2 , Cl_2 , Br_2 et I_2) sont des **oxydants**.

