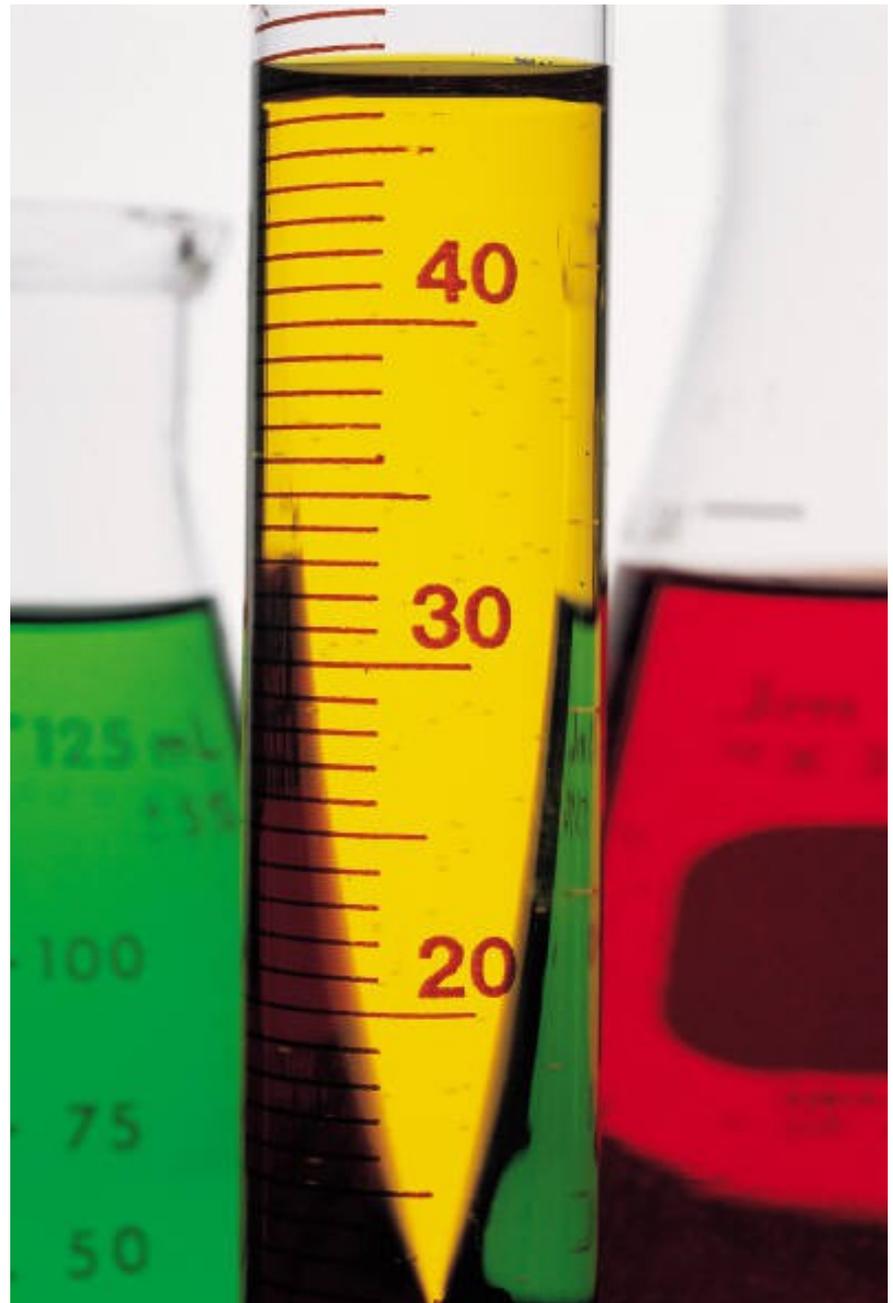


# Réactions d'oxydoréduction

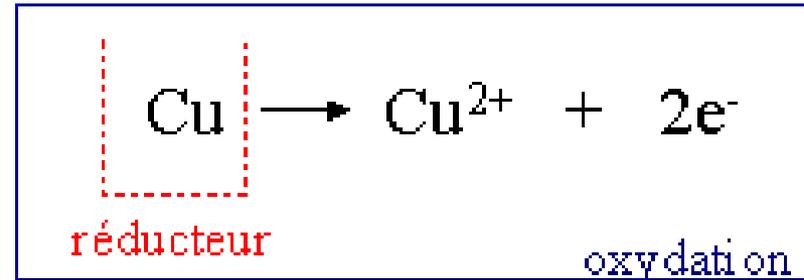
Chimie 12



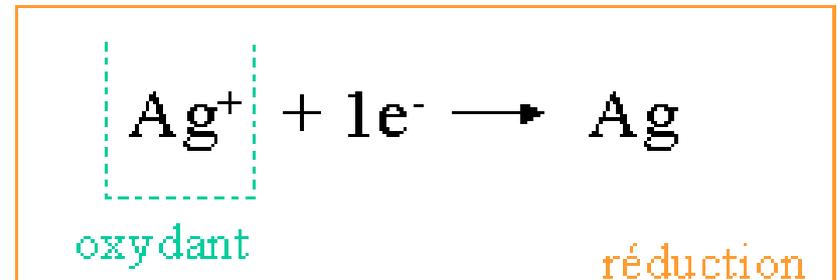


# Terminologie

- Le **réducteur** est l'élément qui **perd des électrons** au cours d'une réaction d'**oxydation**
- L'**oxydant** est l'élément qui **gagne des électrons** au cours d'une réaction de **réduction**.



*Une oxydation transforme un réducteur : le cuivre est oxydé*

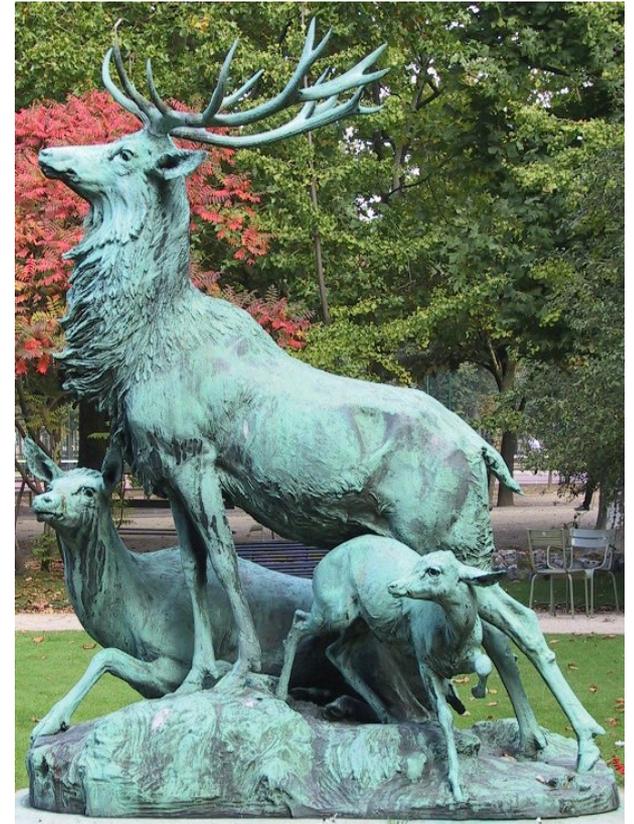


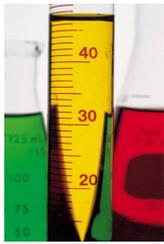
*Une réduction transforme un oxydant : l'ion argent est réduit*



# Définitions

- Une **oxydation** est une réaction au cours de laquelle **un élément perd des électrons**.
  - Oxydation du Cuivre :  
$$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$$
- Une **réduction** est une réaction au cours de laquelle **un élément gagne des électrons**.
  - Réduction du Zinc :  
$$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}$$



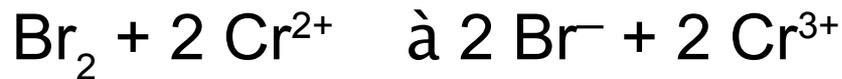
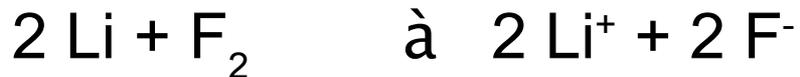


# Exemples

- Indique si les demi-réactions suivantes sont des réactions d'oxydation ou de réduction :



- Identifie les réducteurs et les oxydants



- Identifie qui est réduit et qui est oxydé





# Nombre d'oxydation

- Le **nombre d'oxydation** définit l'état électronique d'une espèce chimique (atome, molécule, ion) par rapport à son état fondamental.

*Il s'agit du nombre de charges que cet atome aurait si toutes les liaisons étaient ioniques.*

- *Le nombre d'oxydation d'un élément seul est 0.*
  - Ex. Fe, Au....
- *Le nombre d'oxydation d'un élément dans une molécule composée d'atomes identiques est 0.*
  - Ex. O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>, S<sub>8</sub>.....

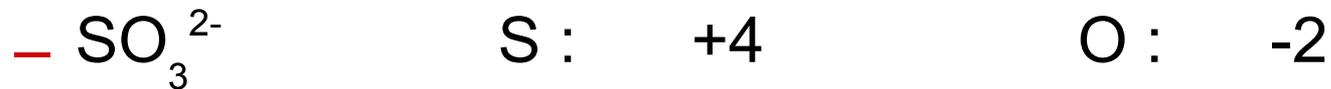


# Somme des nombres d'oxydation

- La somme des nombres d'oxydation dans une molécule est égale à 0*



- La somme des nombres d'oxydation dans un ion est égale à la charge de l'ion*





# Nombres d'oxydation - 1

+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Na	Zn	Al	Mn	N	S	Cl
K	Ca	Cr	S	P		I
Ag	Mg	N	C	Cl		
Hg	Hg	P	Si	I		
Cu	Cu	Cl				
H	Fe	Fe				
Cl	Pb					
I	Mn					



# Nombres d'oxydation - 2

-1	-2	-3	-4
F	S	N	C
Cl	O	P	
Br			
I			

Graphics

Close

- Atomic number
- Name
- Relative atomic mass u
- Melting point °C
- Boiling point °C
- Density g/cm<sup>3</sup>
- Covalent radius \*10<sup>-10</sup> m
- Atomic radius \*10<sup>-10</sup> m
- Atomic volume cm<sup>3</sup>/mol
- First ionization potential V
- Specific heat capacity Jg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>
- Electrical conductivity \*10<sup>6</sup> Ohm<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>
- Thermal conductivity Wcm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>
- Electronegativity Pauling
- Heat of fusion kJ/mol
- Heat of vaporization kJ/mol
- Acid-base properties
- Number of stable isotopes
- Electron configuration
- Oxidation states
- Phase 20 °C
- Crystal structure 18/VIIIA

Group  
1/IA

1.1																	He				
H	2/IIA															13/IIIA	14/IVA	15/VA	16/VIA	17/VIIA	He
1	2											3	4,4,2	3,3,5	-2	-1					
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
1	2											3	4	5,3,3	6,2,2	1,-1,3					
Na	Mg	3/IIIB	4/IVB	5/VB	6/VIB	7/VIIB	8/VIII	9/VIII	10/VIII	11/IB	12/IIIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar				
1	2	3	4,3	5,4,3	3,2,6	2,3,4	2,3	2,3	2,3	2,1	2	3	4	3,3,5	4,2,6	1,-1,5					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
1	2	3	4	5,3	6,5,4	7	3,4,6	3,2,4	2,4	1	2	3	4,2	3,3,5	4,2,6	1,-1,5					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
1	2	3	4	5	6,5,4	7,-1,6	4,2,3	4,2,3	4,2	3,1	2,1	1,3	2,4	3,5	4,2	1,-1,3					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
1	2	3																			
Fr	Ra	Ac																			
Lanthanides ->			3,4	3,4	3	3	3,2	3,2	3	3,4	3	3	3	3	3,2	3,2	3				
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
Actinides ->			4	5,4	6,5,4	5,4,3	4,3,5	3,4,5	3	3,4	3										
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					



# Exemple

Calcule le nombre d'oxydation de l'atome en rouge





# La notation de Stock

Le nombre d'oxydation est utilisé dans nomenclature des composés inorganiques. Il est inséré sous forme de chiffre romain à la suite du nom :

- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est l'oxyde de chrome (III)
- $\text{CrO}_3$  est l'oxyde de chrome (VI)

Cette notation est utilisée pour les oxydes de métaux notamment les métaux de transition, le plomb et l'étain. Elle peut également être utiles pour des ions complexes :

- $\text{MnO}_4^{2-}$  est l'ion manganate VI
- $\text{MnO}_4^-$  est l'ion manganate VII



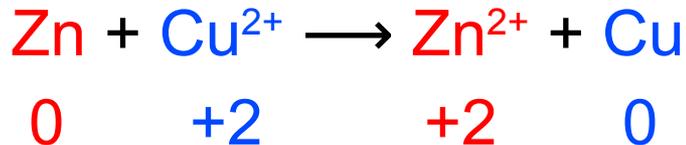
# Identification des réactions

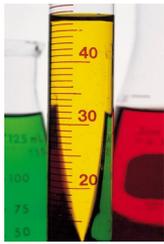
Les nombres d'oxydation peuvent également servir à identifier une réaction d'oxydation ou de réduction.

- Si les nombres d'oxydation des éléments ne changent pas alors la réaction n'est pas une réaction redox.



- Si le nombre d'oxydation diminue, l'élément est réduit.
- Si le nombre d'oxydation augmente, l'élément est oxydé.





# Équilibrage des réactions

## Méthode n° 1 : utilisation des demi-équations

- On identifie les deux demi-réactions
- On équilibre les éléments majeurs
- On équilibre les O en ajoutant des  $H_2O$
- On équilibre les H en ajoutant des  $H^+$
- On équilibre les charges
- On additionne les deux demi-réactions pour annuler les charges
- On convertit le milieu en acide ou basique



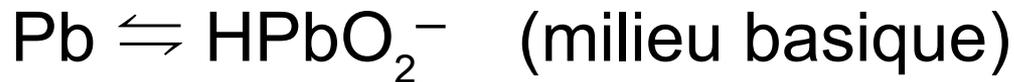
# Équilibrage des réactions

- **Méthode n° 2 : utilisation des numéros d'oxydation**
  - On équilibre les composants primaires
  - On identifie les nombres d'oxydation des éléments en réaction
  - On calcule les différences
  - On multiplie chaque composant par un facteur approprié
  - On équilibre les O en ajoutant des  $H_2O$
  - On équilibre les H en ajoutant des  $H^+$
  - On convertit le milieu en acide ou basique



# Exemple 1

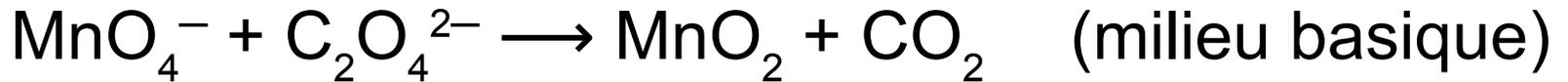
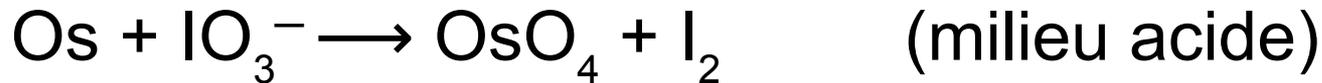
Équilibre les demi-réactions suivantes :





## Exemple 2

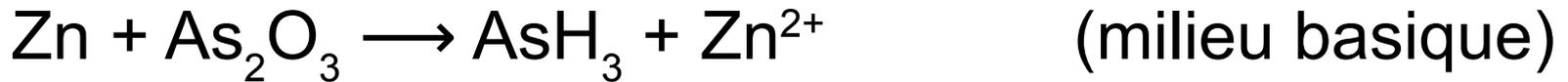
Équilibre les réactions suivantes en utilisant les demi-réactions :





## Exemple 3

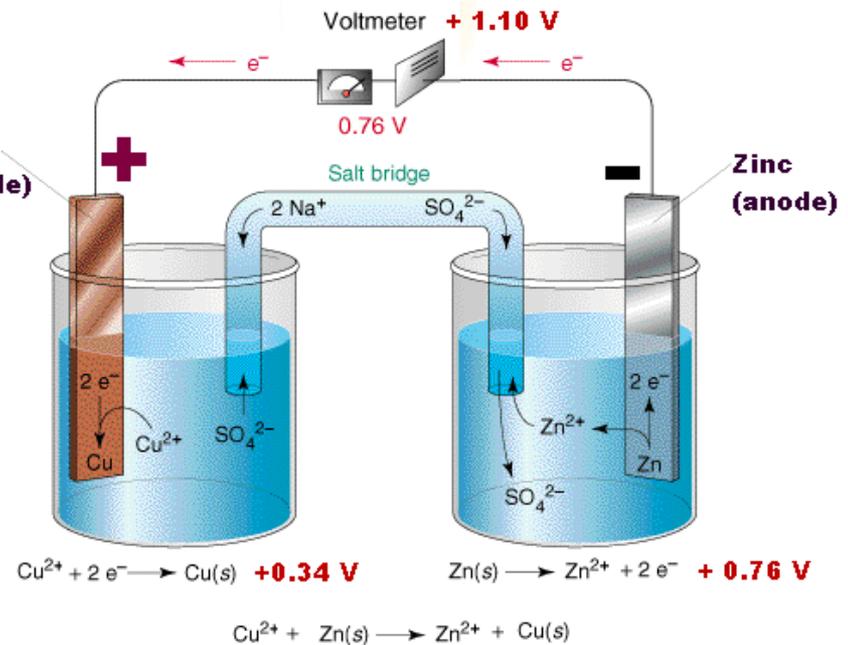
Équilibre les réactions suivantes en utilisant les nombres d'oxydation :





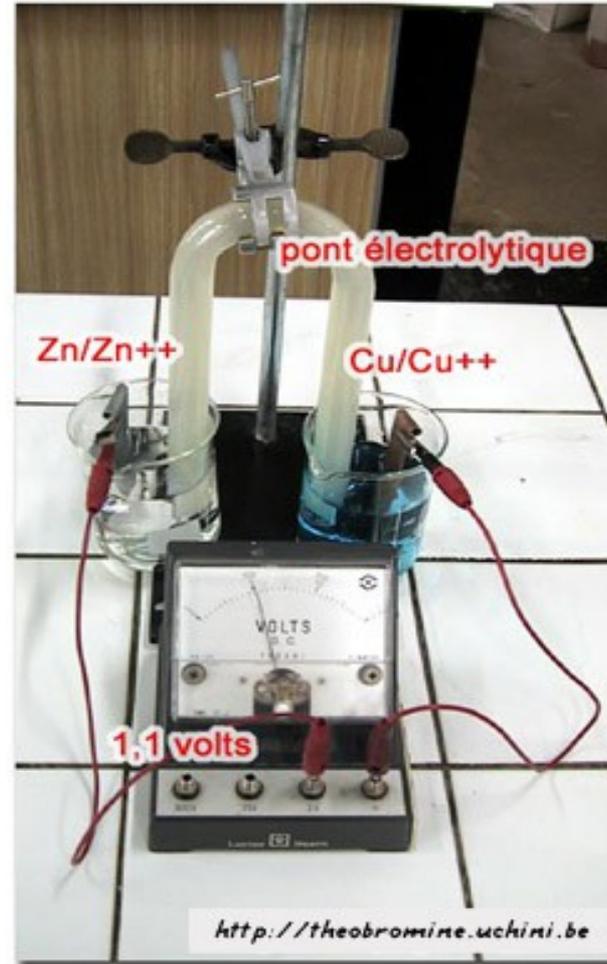
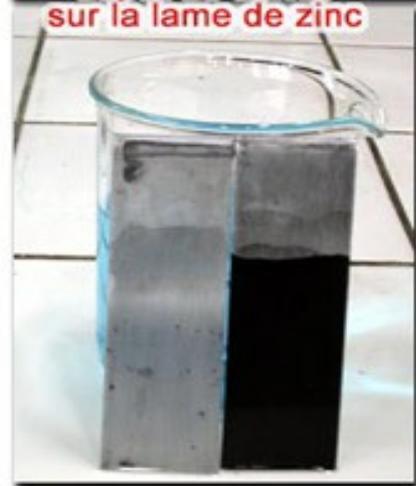
# La pile électrochimique

- L'**électrode** est la **partie conductrice** où une réaction d'oxydation ou de réduction va apparaître.
- La **cathode** est l'électrode où la réaction de **réduction** va se faire. Elle correspond au pôle positif de la pile.
- L'**anode** est l'électrode où la réaction d'**oxydation** va se faire. Elle correspond au pôle négatif de la pile.





# La pile Daniell





# Potentiel standard de réduction

- Le potentiel standard de réduction,  $E^0$  de l'hydrogène est la référence :
  - $E^0 = 0.000 \text{ V}$
  - $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $c = 1 \text{ M}$ .
  - $2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$

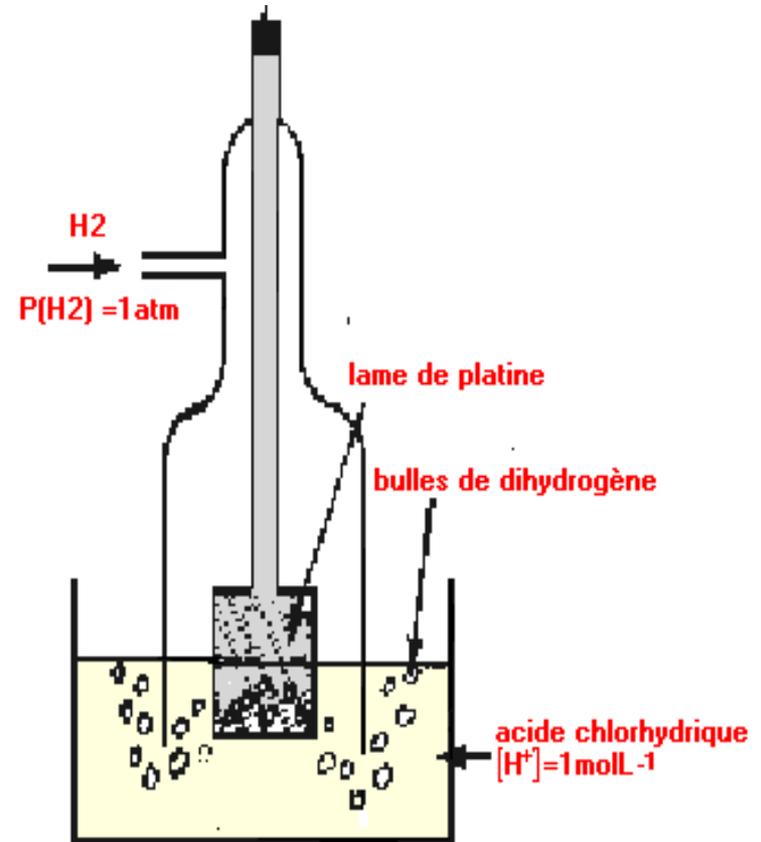
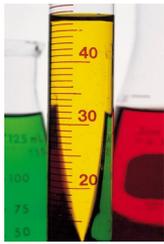
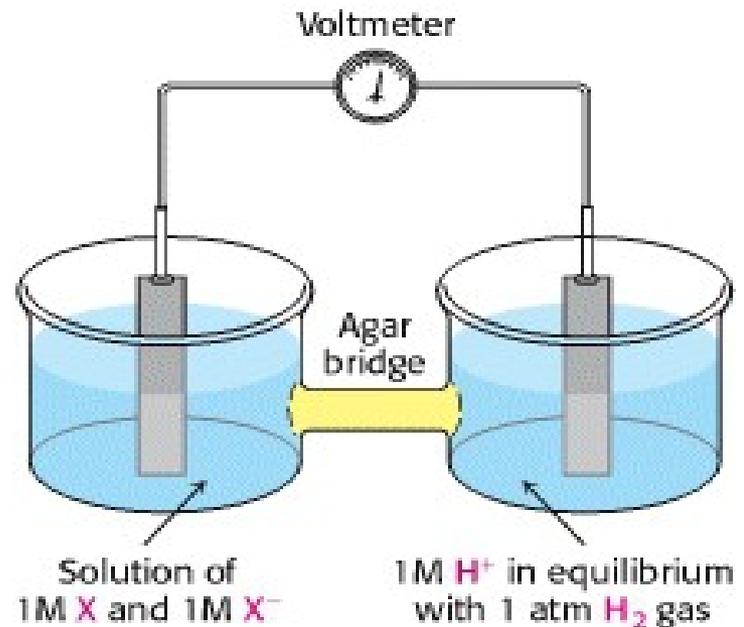


Schéma d'une électrode normale à hydrogène



# Spontanéité d'une réaction

- Elle est déterminée par l'échelle d'oxydoréduction :
  - Mesure des potentiels standards de réduction
  - La référence est  $H^+/H_2(g)$  dont le potentiel a été fixé à 0.
  - Le potentiel est noté  $E^0$
  - Il se mesure en Volts.

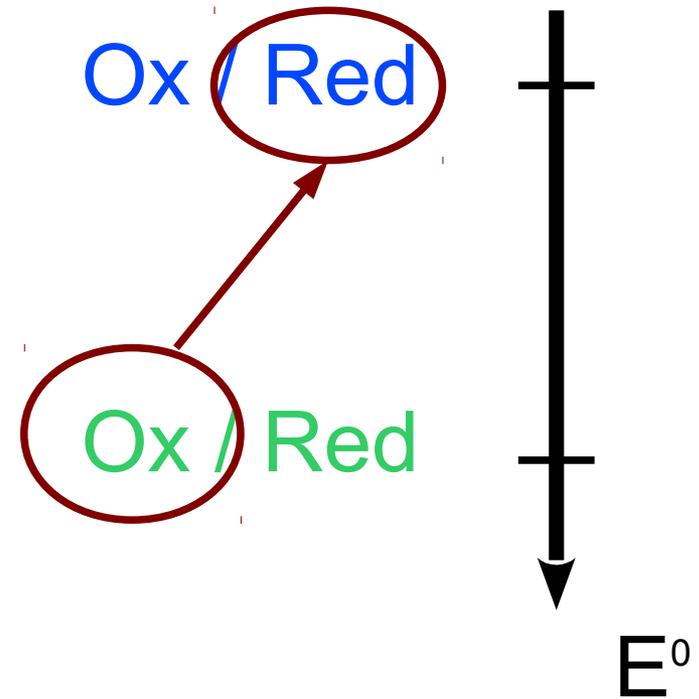




# Prédictions

- *Dans une pile électrochimique*
  - $E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{red}}^0 - E_{\text{ox}}^0$
  - $E_{\text{cell}}^0 > 0 \Rightarrow$  réaction spontanée
  - $E_{\text{cell}}^0 < 0 \Rightarrow$  pas de réaction

$E_{\text{cell}}^0$  est la force électrochimique de la pile ou fem.



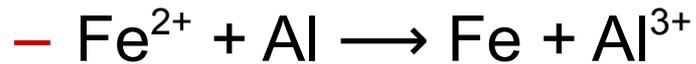
*Plus le potentiel standard est élevé, plus l'oxydant du couple est fort.*

*Plus le potentiel est faible, plus le réducteur du couple est fort.*



# Exemples

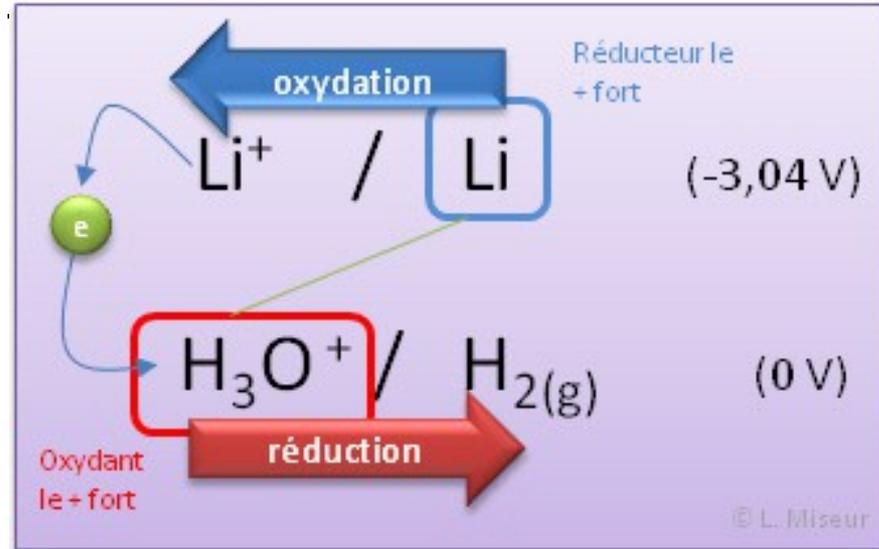
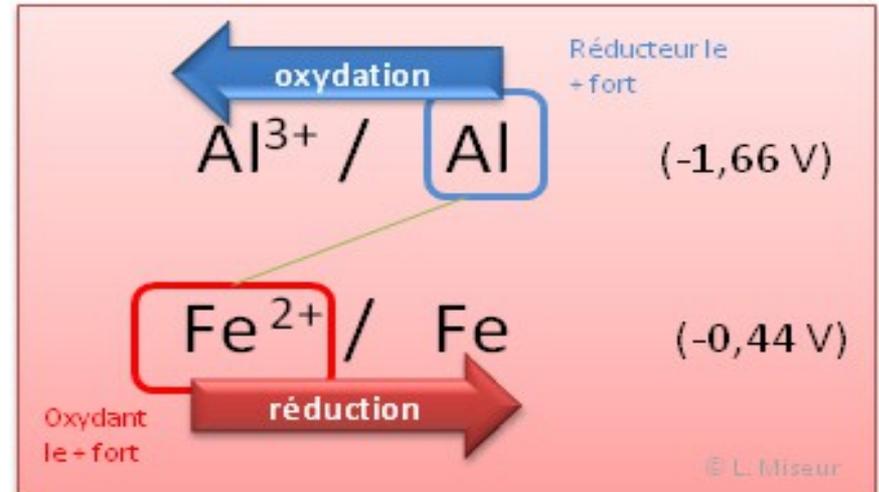
- Le fer est l'oxydant le plus l'aluminium :

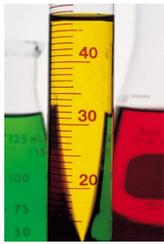


- L'eau est l'oxydant le plus lithium :



*Ces réactions sont appelées des réactions de déplacement*



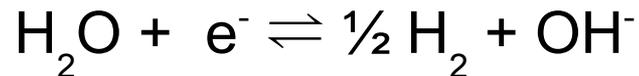


# Points importants

- Le calcul de  $E^0_{\text{cell}}$  ne renseigne pas sur la vitesse de la réaction.  
Ex. :  $\text{Ag}^+/\text{Al}$
- La surface de l'électrode influe sur la vitesse de réaction, mais pas sur  $E^0_{\text{cell}}$
- La concentration des réactifs, par contre, influe sur le potentiel de réduction (qui n'est plus standard).
- La réduction de  $\text{H}^+$  en solution acide ( $E^0 = 0.00 \text{ V}$ ) peut intervenir dans les réactions.



- La réduction de l'eau en solution neutre ( $E^0 = -0,83 \text{ V}$ ) peut intervenir dans les réactions.





# L'électrolyse

- L'électrolyse est la réaction inverse de la réaction d'oxydoréduction spontanée.
- $E^0_{\text{cell}} < 0 \Rightarrow$  on doit apporter de l'énergie pour forcer cette réaction.

Dans une réaction d'oxydoréduction (pile) :

- énergie chimique  $\rightarrow$  énergie électrique

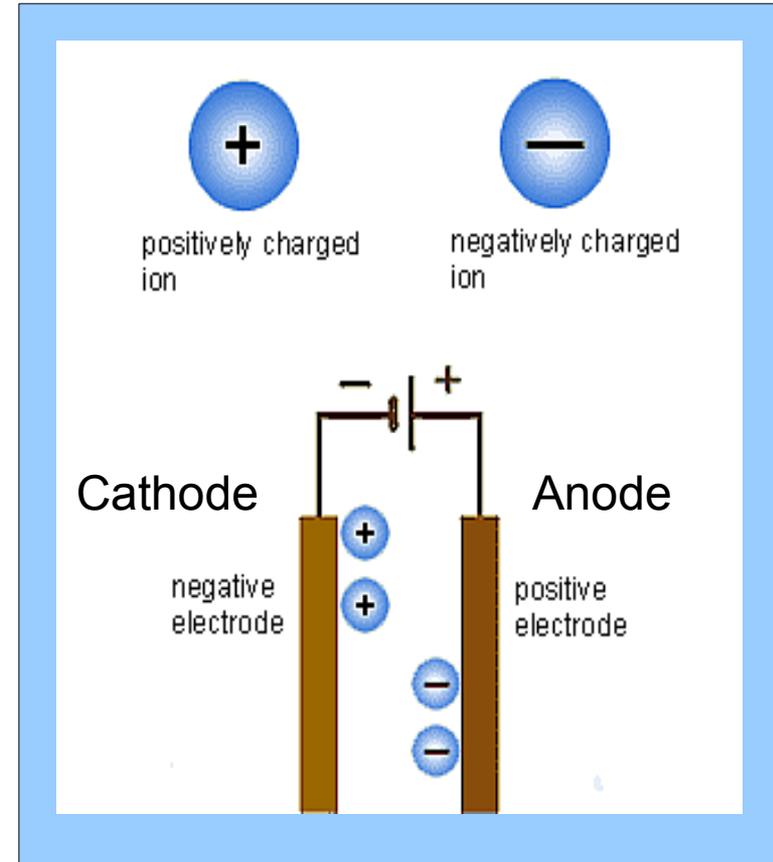
Dans une électrolyse (accumulateur) :

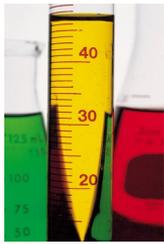
- énergie électrique  $\rightarrow$  énergie chimique



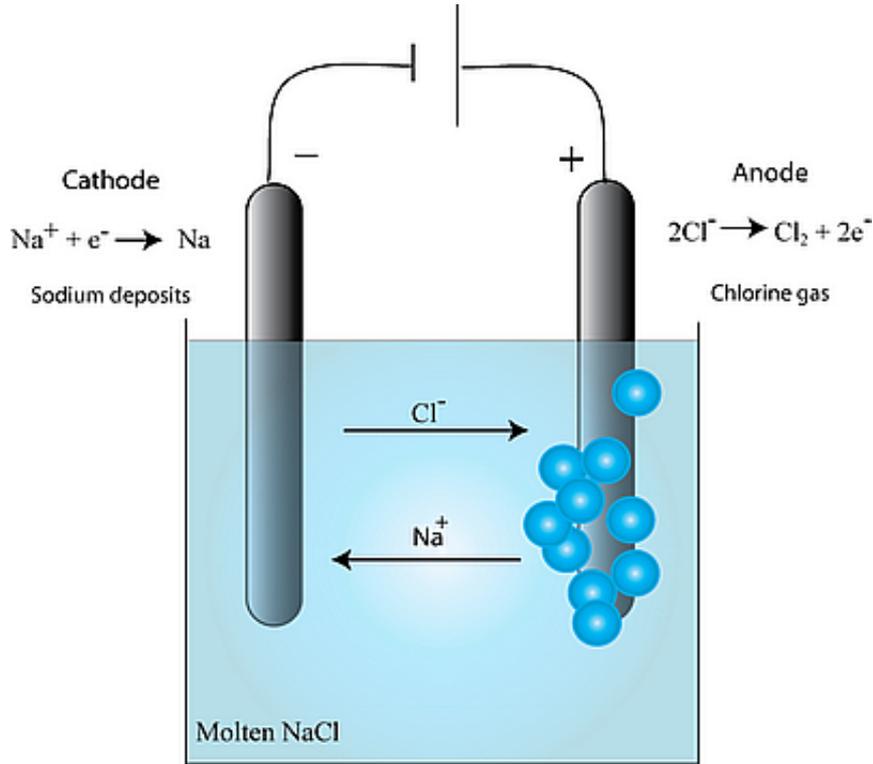
# Principe

- Les réactifs sont des composés ioniques dissouts ou fondus
- Une différence de potentiel électrique est appliquée entre deux électrodes passives (platine ou carbone) immergées dans la solution
- La réduction a lieu à la cathode et l'oxydation à l'anode.





# Électrolyse de NaCl



- Réaction à l'anode :  
 $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$
- Réaction à la cathode :  
 $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$
- Réaction globale :  
 $2 \text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{Na} + \text{Cl}_2$   
 $E^0 = (-1,36) + (-2,71)$   
 $= - 4,07 \text{ V}$

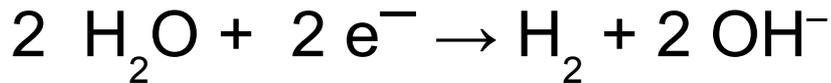
Électrolyse = dissolution par l'électricité / NaCl est transformé en Na et Cl<sub>2</sub>



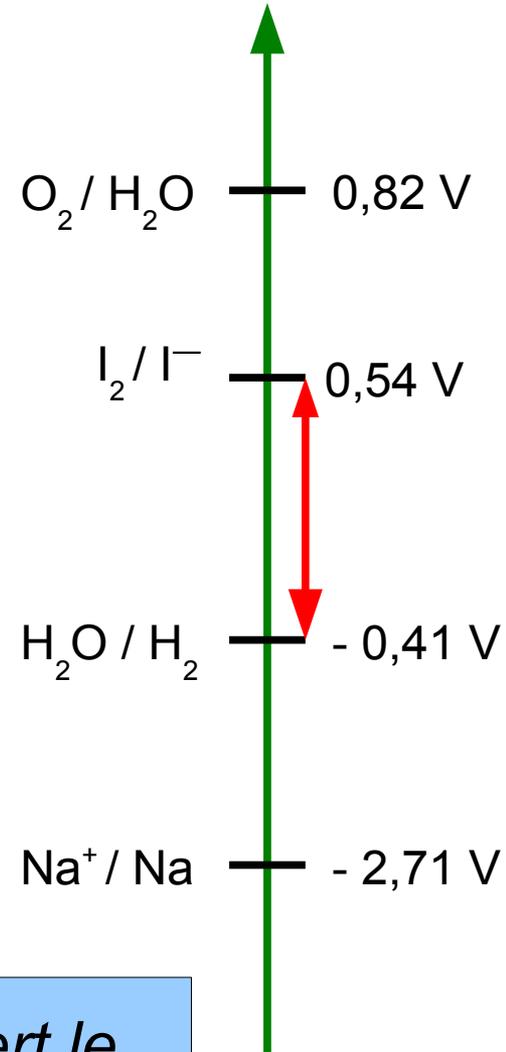
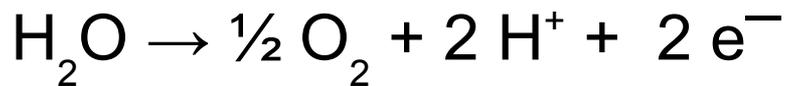
# Électrolyse de NaI

• Espèces présentes :  $\text{Na}^+$   $\text{I}^-$   $\text{H}_2\text{O}$

• Réaction à la cathode possibles :



• Réaction à l'anode possibles :



*La réaction qui aura lieu sera celle qui requiert le moins de voltage*



# Exception

L'électrolyse de solutions aqueuses contenant  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$  produira du  $\text{Cl}_2$  ou du  $\text{Br}_2$  à l'anode.

