

Les nombres d'oxydation

Le nombre d'oxydation d'un atome correspond à la charge électrique que cet atome porte ou qu'il tend à acquérir.

Exemple du propane

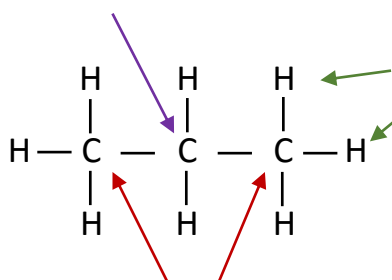
Le propane ne comporte que des atomes de carbone et d'hydrogène.

L'électronégativité de C = 2,5

L'électronégativité de H = 2,2

- ⇒ Dans une liaison C-H, l'électron de H est attiré vers C, même si la différence d'électronégativité est trop faible pour donner une liaison polarisée. C tend donc à acquérir la charge négative de cet électron tandis que H à acquérir une charge positive.
- ⇒ Dans une liaison C-C, il n'y a aucune différence d'électronégativité. Aucun des atomes ne tend donc à acquérir la charge de l'électron de l'autre atome.

*Cet atome de C tend à acquérir les charges de 2 électrons appartenant à des atomes d'H.
Son nombre d'oxydation est égal à -2*



Chaque atome d'hydrogène de cette molécule voit son électron attiré vers un atome de carbone et tend à acquérir une charge positive. Leur nombre d'oxydation est égal à +1.

*Ces 2 atomes de C tendent tous deux à acquérir les charges de 3 électrons appartenant à des atomes d'H.
Leur nombre d'oxydation est égal à -3*

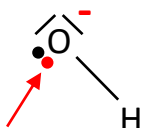
Exemples des ions hydroxyde et hydronium

L'électronégativité de O = 3,5

L'électronégativité de H = 2,2

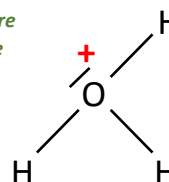
Dans les deux cas, les atomes d'H voient systématiquement leur électron attiré par un autre atome et tendent à acquérir une charge positive

⇒ $NO_H = +1$



Dans un ion OH⁻, O acquiert un électron extérieur et tend aussi à acquérir la charge de l'électron de H.

⇒ $NO_O = -2$



Dans un ion H₃O⁺, O perd un électron et acquiert une charge positive, mais il tend aussi à acquérir la charge des électrons des 3 atomes d'H.

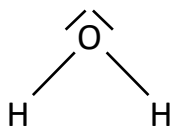
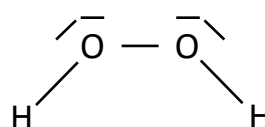
⇒ $NO_O = -3 + 1 = -2$

Exemples de H₂O et H₂O₂

L'électronégativité de O = 3,5

L'électronégativité de H = 2,2

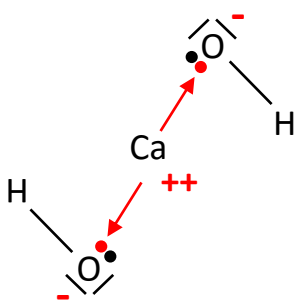
Dans les deux cas, les atomes d'H voient systématiquement leur électron attiré par un autre atome et tendent à acquérir une charge positive

⇒ $NO_H = +1$ 

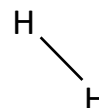
Dans H₂O, O tend à acquérir la charge de deux électrons venant des atomes d'H.

⇒ $NO_O = -2$

Dans H₂O₂, Chaque atome de O tend à acquérir la charge de l'électron d'un seul atome d'H.

⇒ $NO_O = -1$ Exemples des composés ioniques et des corps simples

Dans un composé ionique tel que Ca(OH)₂, le Ca donne un électron à chaque groupe OH et acquiert 2 charges positives

⇒ $NO_{Ca} = +2$ 

Dans un corps simple, aucun atome ne tend à acquérir la charge d'un autre puisqu'ils ont tous la même électronégativité.

⇒ $NO_H = 0$ Nous constatons que :

- 1- La somme des nombres d'oxydation de tous les atomes d'une molécule est égale à 0 tandis que la somme des nombres d'oxydation de tous les atomes d'un ion est égale à la charge de cet ion.
- 2- Les nombres d'oxydation sont des nombres entiers
- 3- Au sein de certaines molécules, les différents atomes d'un même élément peuvent posséder des nombres d'oxydation différents

Règles de calcul des nombres d'oxydation

Il existe une série de règles qui permettent de calculer les nombres d'oxydation lorsque l'on ne veut pas passer par l'analyse de la structure d'une molécule. Ces règles sont à appliquer par ordre de priorité. En d'autres termes, on peut violer la règle 4 si ça permet de respecter la règle 3 mais pas l'inverse.

- 1- La somme des nombres d'oxydation de tous les atomes d'une molécule est égale à 0 tandis que la somme des nombres d'oxydation de tous les atomes d'un ion est égale à la charge de cet ion.
- 2- Le nombre d'oxydation d'un métal de la première colonne est toujours égal à +1 et celui d'un métal de la deuxième colonne est toujours égal à +2.
(Sauf si cela implique de violer la règle 1)
- 3- Le nombre d'oxydation de l'hydrogène est toujours égal à +1
(Sauf si cela implique de violer les règles 1 ou 2)
- 4- Le nombre d'oxydation de l'oxygène est toujours égal à -2
(Sauf si cela implique de violer les règles 1, 2 ou 3)

Remarquons que ces quelques règles rencontrent rapidement leurs limites quand on les applique sur des molécules comme le propane par exemple. Dans le cas du propane, nous obtenons alors pour le carbone un nombre d'oxydation égal à -2,66 qui provient bien entendu du fait qu'en réalité tous les atomes de carbone de cette molécule n'ont pas le même nombre d'oxydation (V. exemple ci-dessus). Ces règles peuvent donc s'avérer pratiques dans beaucoup de cas mais rien ne vaut une bonne compréhension des structures moléculaires et des déplacements de charges.

Exercices

Calculer les nombres d'oxydation de tous les atomes des composés suivants :

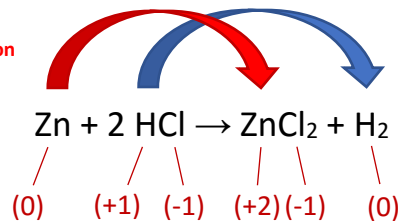
- | | |
|---------------------------------|---|
| - NH ₃ | - 2-méthyl-propane |
| - N ₂ O ₅ | - Fe ₂ O ₃ |
| - MgSO ₄ | - n-butane |
| - NaOH | - Ca ₃ (PO ₄) ₂ |

Les réactions d'oxydo-réduction

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction chimique au cours de laquelle les nombres d'oxydation de certains atomes sont modifiés.

Le nombre d'oxydation de Zn augmente.

- ⇒ Zn subit une oxydation
- ⇒ Zn est le réducteur de la réaction

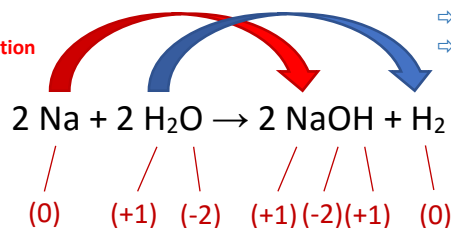


Le nombre d'oxydation de H diminue.

- ⇒ H subit une réduction
- ⇒ H⁺ est l'oxydant de la réaction

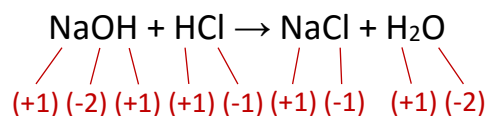
Le nombre d'oxydation de Na augmente.

- ⇒ Na subit une oxydation
- ⇒ Na est le réducteur de la réaction



Le nombre d'oxydation de H diminue.

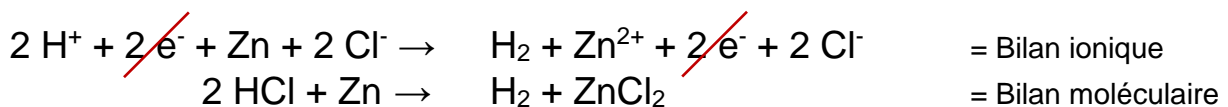
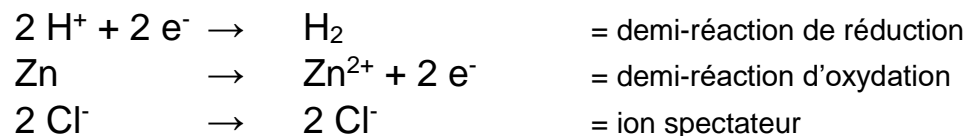
- ⇒ H subit une réduction
- ⇒ H⁺ est l'oxydant de la réaction



Ici, aucun nombre d'oxydation n'est modifié au cours de la réaction.
Il ne s'agit pas d'une réaction d'oxydo-réduction.

Les demi-réactions

On peut décomposer le mécanisme d'une réaction d'oxydo-réduction en deux demi-réactions distinctes.



Nous constatons qu'au cours de cette réaction, le réducteur transfère des électrons à l'oxydant. **Les réactions d'oxydo-réduction sont donc des réactions de transfert d'électrons.**

- ⇒ Un **réducteur** est un **donneur d'électrons**
- ⇒ Un **oxydant** est un **accepteur d'électrons**

Les couples rédox

Dans les exemples précédents, nous avons vu que H^+ est un oxydant capable d'être réduit en H_2 . Ces deux espèces forment ce que l'on appelle un couple rédox ou H^+ est l'oxydant et H_2 le réducteur conjugué.

Un couple rédox est toujours noté en respectant le modèle oxydant/réducteur.

Les différents couples rédox mis en œuvre dans les exemples ci-dessus sont donc H^+/H_2 ; Zn^{2+}/Zn et Na^+/Na .

Remarquons que les oxydants puissants donnent des réducteurs conjugués faibles et inversement. Dans une table de couple rédox, les couples avec les oxydants les plus puissants sont en haut tandis que les couples avec les réducteurs les plus puissants sont en bas.

Classification des couples RÉDOX # Potentiels normaux d'oxydoréduction

Oxydant	$\begin{array}{c} \xrightarrow{\text{réduction}} \\ \xleftarrow{\text{oxydation}} \end{array}$	Réducteur	E_0 (V)
$F_2 + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$2 F^-$	+ 2,87
$S_2O_8^{2-} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$2 SO_4^{2-}$	+ 2,10
$MnO_4^- + 4 H_3O^+ + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$MnO_2 + 6 H_2O$	+ 1,69
$ClO^- + 2 H_3O^+ + e^-$	\rightleftharpoons	$\frac{1}{2} Cl_2 + H_2O$	+ 1,63
$MnO_4^- + 8 H_3O^+ + 5 e^-$	\rightleftharpoons	$Mn^{2+} + 12 H_2O$	+ 1,51
$Au^{3+} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	Au	+ 1,50
$ClO^- + 2 H_3O^+ + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$Cl^- + 3 H_2O$	+ 1,49
$PbO_2 + 4 H_3O^+ + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$Pb^{2+} + 6 H_2O$	+ 1,45
$Cl_2 + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$2 Cl^-$	+ 1,39
$Cr_2O_7^{2-} + 14 H_3O^+ + 6 e^-$	\rightleftharpoons	$2 Cr^{3+} + 21 H_2O$	+ 1,33
$O_2 + 4 H_3O^+ + 4 e^-$	\rightleftharpoons	$6 H_2O$	+ 1,23
$2 IO_3^- + 12 H_3O^+ + 10 e^-$	\rightleftharpoons	$I_2 + 18 H_2O$	+ 1,19
$Br_2 + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$2 Br^-$	+ 1,07
$NO_3^- + 4 H_3O^+ + 3 e^-$	\rightleftharpoons	$NO + 6 H_2O$	+ 0,96
$ClO^- + H_2O + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$Cl^- + 2 OH^-$	+ 0,90
$Ag^+ + e^-$	\rightleftharpoons	Ag	+ 0,80
$NO_3^- + 2 H_3O^+ + e^-$	\rightleftharpoons	$NO_2 + 3 H_2O$	+ 0,80
$Fe^{3+} + e^-$	\rightleftharpoons	Fe^{2+}	+ 0,77
$I_2 + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$2 I^-$	+ 0,54
$H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$2 OH^-$	+ 0,40
$Cu^{2+} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	Cu	+ 0,34
$CH_3CHO + 2 H_3O^+ + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$CH_3CH_2OH + 2 H_2O$	+ 0,19
$SO_4^{2-} + 3 H_3O^+ + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$HSO_3^- + 4 H_2O$	+ 0,17
$S_4O_6^{2-} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$2 S_2O_3^{2-}$	+ 0,09
$2 H_3O^+ + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$H_2 + 2 H_2O$	0,00
$CH_3CO_2H + 2 e^-$	\rightleftharpoons	CH_3CHO	- 0,12
$Pb^{2+} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	Pb	- 0,13
$Sn^{2+} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	Sn	- 0,14
$Ni^{2+} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	Ni	- 0,23
$Fe^{2+} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	Fe	- 0,44
$2 CO_2 + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$C_2O_4^{2-}$	- 0,49
$Zn^{2+} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	Zn	- 0,76
$2 H_2O + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$2 OH^- + H_2$	- 0,83
$Al^{3+} + 3 e^-$	\rightleftharpoons	Al	- 1,67
$Mg^{2+} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	Mg	- 2,37
$Na^+ + e^-$	\rightleftharpoons	Na	- 2,71
$Cs^+ + e^-$	\rightleftharpoons	Cs	- 2,92

ATTENTION

Pour réduire un oxydant, il faut le mettre en présence d'un réducteur plus fort que son propre réducteur conjugué.

Pour oxyder un réducteur, il faut le mettre en présence d'un oxydant plus puissant que son propre oxydant conjugué.

Exemples

$\Rightarrow H^+$ peut oxyder Zn mais pas Cu

$\Rightarrow O_2$ peut oxyder Fe mais pas Au

Remarque

Le pouvoir oxydant varie avec la température et la concentration. Ici ils sont donnés pour une température de 25°C et une concentration de 1 mol/L

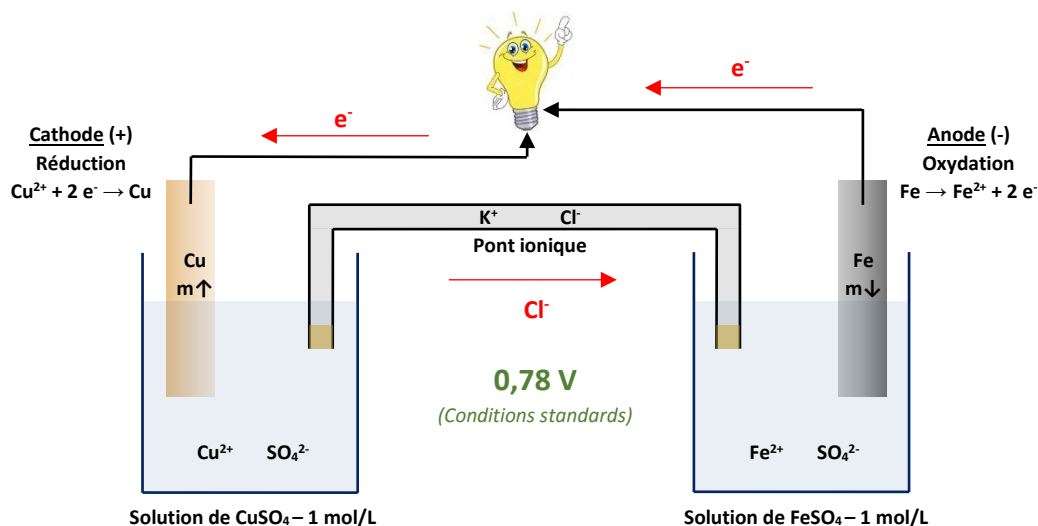
Exercices

- 1- Un chimiste verse du HCl à 1 mol/L sur du nickel. Faut-il s'attendre à une réaction ? Si oui, écrire les demi-réactions qui se produisent et équilibrer le bilan réactionnel.
- 2- Un chimiste verse du HCl à 1 mol/L sur du cuivre. Faut-il s'attendre à une réaction ? Si oui, écrire les demi-réactions qui se produisent et équilibrer le bilan réactionnel.
- 3- Un chimiste verse du HNO₃ à 1 mol/L sur du cuivre. Faut-il s'attendre à une réaction ? Si oui, écrire les demi-réactions qui se produisent et équilibrer le bilan réactionnel.
- 4- Un chimiste place un peu de Magnésium solide dans l'eau. Faut-il s'attendre à une réaction ? Si oui, écrire les demi-réactions qui se produisent et équilibrer le bilan réactionnel.
- 5- Le fer ne rouille qu'en présence d'eau et d'oxygène. Utiliser la table des couples rédox pour justifier cette affirmation.
- 6- L'or est souvent considéré comme un métal inoxydable. Est-ce entièrement vrai ? Si ce n'est pas le cas, qu'est-ce qui justifie cette réputation ? Justifier les réponses à l'aide de la table des couples rédox.
- 7- Un chimiste mélange du HCl et de l'eau de javel NaClO. Faut-il s'attendre à une réaction ? Si oui, écrire les demi-réactions qui se produisent et équilibrer le bilan réactionnel.
- 8- L'aluminium est souvent considéré comme un métal inoxydable. Cela semble-t-il cohérent au regard de la table des couples rédox ? Justifier la réponse et faire une recherche afin de trouver la raison de la réputation de l'aluminium.
- 9- Dans l'industrie, on protège parfois une pièce en Fer de la corrosion en la mettant en contact avec du Zinc. On peut par exemple souder à intervalles réguliers de petites plaques de Zinc sur une grande plaque de fer, ce qui aura pour effet de protéger le fer de la corrosion. Cette méthode porte le nom de protection cathodique. Servez-vous de la table des couples rédox pour en expliquer le principe.

Principe de fonctionnement d'une pile

Les électrons circulent de l'anode à la cathode et alimentent en courant l'appareil électrique qui se trouve sur leur passage.

Le circuit est fermé par la migration des ions à travers le pont ionique.



Exercice

Un chimiste réalise une pile avec une électrode de fer baignant dans une solution de Fe^{2+} à 1 mol/L et une autre de Zinc baignant dans une solution de Zn^{2+} à 1 mol/L

- a. Réaliser le schéma de cette pile
- b. Préciser les demi-réactions se déroulant à chaque électrode
- c. Indiquer le sens de circulation des électrons
- d. Préciser comment évolue la masse de chaque électrode pendant l'utilisation
- e. Préciser comment évolue la concentration en Fe^{2+} dans le bain concerné pendant l'utilisation
- f. Préciser comment évolue la concentration en Zn^{2+} dans le bain concerné pendant l'utilisation
- g. Déterminer la différence de potentiel générée par cette pile dans les conditions standards