

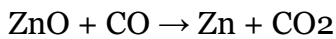
Réaction d'oxydoréduction (Redox)

Une réaction d'oxydoréduction ou réaction redox est une réaction chimique au cours de laquelle se produit un transfert d'électrons. L'espèce chimique qui capte les électrons est appelée « oxydant » ; celle qui les cède, « réducteur ».

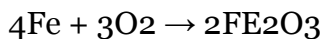
Les réactions d'oxydoréduction constituent une grande famille comprenant de nombreuses réactions chimiques, puisqu'elles interviennent dans les combustions, certains dosages métallurgiques, la corrosion des métaux, l'électrochimie ou la respiration cellulaire. Ces réactions jouent en particulier un rôle fondamental en biologie, dans la transformation de l'oxygène en eau (H₂O) au sein des organismes vivants. Elles sont également massivement utilisées par l'industrie humaine, à l'exemple de l'obtention de la fonte à partir de minerais composés d'oxyde de fer, par réduction, puis de fer et d'acier à partir de la fonte, par oxydation.

Cette variété s'explique par la mobilité de l'électron, sa légèreté et son omniprésence dans toutes les formes de la matière.

Une réduction est « l'extraction d'un métal de son oxyde », définition déjà utilisée en métallurgie. Par exemple :



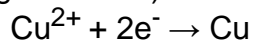
l'oxydation est la réaction chimique dans laquelle un composé se combine avec un ou plusieurs atomes d'oxygène. Comme l'oxydation du fer qui produit la rouille :



Définitions

Pour faciliter l'étude des réactions, on associe (parfois abstraitement) à chaque atome d'un composé un nombre d'oxydation (n.o.) qui symbolise la valeur de la charge portée (Fe^{2+} a un nombre d'oxydation de II).

- Une oxydation est une perte d'électrons (donc une augmentation du n.o., les électrons étant chargés négativement). Par exemple :
$$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$$
- Ce don d'électrons ne se produit que s'il existe un corps susceptible de les accepter.
- Le phénomène inverse (acceptation des électrons) est appelé la réduction.
- Une réduction est un gain d'électrons (donc une diminution du n.o., les électrons étant chargés négativement). Par exemple :



Ainsi, les « combinaisons avec l'oxygène » ne sont qu'un cas particulier des réactions d'oxydoréduction. Voici deux réactions avec le cuivre :

- $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$
- $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2$

La première combine le cuivre et le dioxygène tandis que la seconde combine le cuivre et le dichlore. Le chlore et l'oxygène ont un point commun : ce sont des éléments plus électronégatifs que le cuivre.

L'oxydation d'un corps s'accompagne toujours de la réduction d'un autre (les électrons ne peuvent pas circuler seuls et sont nécessairement captés), on parle d'une réaction d'oxydoréduction. L'oxydation est une demi-réaction de l'oxydoréduction et la réduction est l'autre demi-réaction.

La première définition de *réduction* peut mieux se comprendre grâce à l'étymologie. Réduire vient du latin *reducere* : ramener. Réduire un métal, c'est le « ramener » à son état neutre.

Dans une réaction d'oxydoréduction :

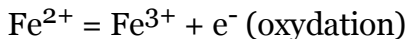
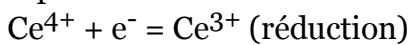
- l'élément qui cède un ou des électron(s) est appelé « réducteur » ;
- l'élément qui capte un ou des électron(s) est appelé « oxydant ».

(On peut utiliser un moyen mnémotechnique : réducteur : donneur ; oxydant : gagnant.)

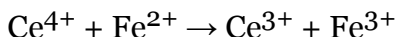
Le réducteur s'oxyde (réaction d'oxydation), l'oxydant se réduit (réaction de réduction). L'oxydoréduction se compose donc de deux demi-réactions : une oxydation et une réduction.

- *Oxydation*
réducteur(1) = oxydant(1) + ne^- (les flèches n'apparaissent que si la réaction est totale, quand $K > 10\ 000$)
- *Réduction*
oxydant(2) + ne^- = réducteur(2)
- *Oxydoréduction* (« somme » de l'oxydation et de la réduction)
oxydant(2) + réducteur(1) → oxydant(1) + réducteur(2)

Exemple :



d'où la réaction bilan :



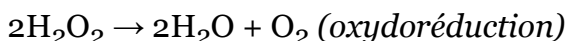
Un réducteur oxydé (=forme oxydée) est un oxydant, et un oxydant réduit (=forme réduite) est un réducteur. On définit ainsi le **couple oxydant-réducteur** (aussi appelé « **couple redox** ») qui se compose de l'oxydant et du réducteur conjugué (l'oxydant réduit). On le note sous la forme : *Oxydant / Réducteur*.

En biochimie, et notamment à propos de la synthèse des molécules prébiotiques, on parle de réactions se produisant dans une atmosphère oxydante, c'est-à-dire en présence d'oxygène, par opposition à une atmosphère réductrice, contenant par exemple du gaz carbonique.

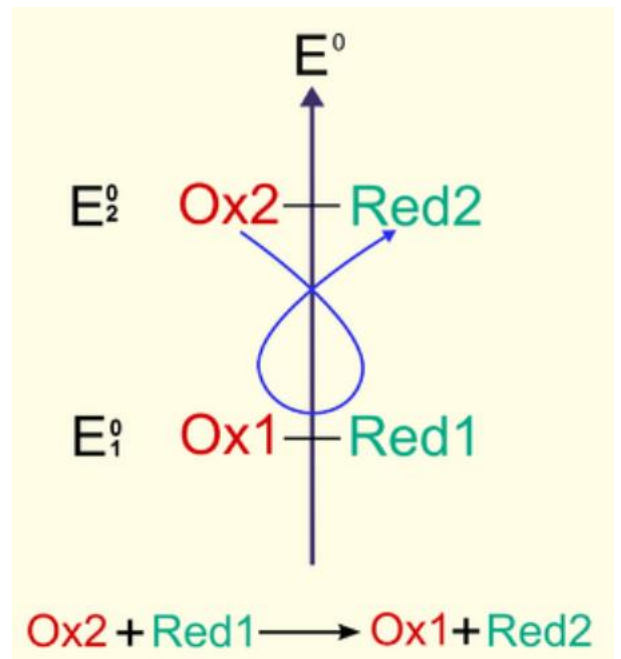
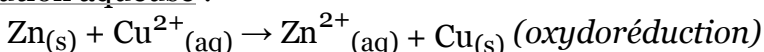
Certains composés chimiques peuvent se comporter aussi bien en oxydant qu'en réducteur. C'est notamment le cas de l'eau oxygénée, dont on dit qu'elle se dismute, et qui par conséquent ne peut être conservée longtemps :

- $\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}^+ + \text{O}_2 + 2e^-$ (oxydation)
- $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ (réduction)

Soit finalement :



On a par exemple les couples oxydant-réducteur Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn , qui donnent la réaction en solution aqueuse :



Prévision du sens d'une réaction d'oxydoréduction en utilisant la règle du gamma.

Cette réaction peut se décomposer en une réduction (de l'oxydant) et une oxydation (du réducteur) :

- $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ (oxydation)
- $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- = \text{Cu}_{(s)}$ (réduction)

Les deux demi-réactions d'oxydation et de réduction peuvent réellement être séparées dans certains cas (c'est-à-dire qu'elles ne se produisent pas au même endroit), ce qui permet de générer un courant électrique (c'est ce qui se passe dans les piles électriques). Dans les autres cas, par exemple dans l'exemple donné, elles n'ont qu'un intérêt formel (les électrons libres n'existent pas dans l'eau).

Équilibre des équations de réaction

Une réaction d'oxydoréduction doit être équilibrée pour assurer un décompte exact des électrons en jeu. Il y a parfois des réactions complexes qui nécessitent d'équilibrer les coefficients stœchiométriques des demi-équations. Il faut parfois ajouter des molécules ou des ions en solution (en fonction du milieu) pour équilibrer.

Par exemple pour la réaction entre le permanganate de potassium (couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$) et une solution de fer (couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), en milieu acide (présence d'ions H^+) :

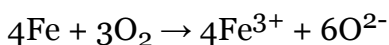
- $(\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-) \times 5$
- $(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) \times 1$

Équilibrer la réaction redox, c'est également combiner linéairement les demi-réactions (oxydation et réduction) de manière que le nombre d'électrons donnés soit exactement le nombre d'électrons acceptés : la réaction redox est un échange strict d'électrons (thermodynamiquement favorable).

Par exemple :

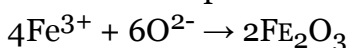
- $\text{Fe} = \text{Fe}^{3+} + 3e^-$;
- $\text{O}_2 + 4e^- = 2\text{O}^{2-}$

Dans le cas présent, il s'agit de trouver le plus petit commun multiple de 3 et de 4, soit 12, de manière à avoir un bilan d'échange strict : il faut donc combiner 4 fois la première demi-réaction (le fer va fournir 12 électrons) avec 3 fois la seconde demi-réaction (le dioxygène va accepter 12 électrons), soit :



C'est l'échange d'électrons qui constitue le phénomène redox.

Ensuite, il se produit une attraction électrostatique : les charges positives et les charges négatives s'attirent et se disposent de manière à former un cristal ionique neutre :



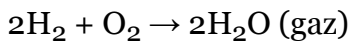
Ceci n'est pas une réaction chimique à proprement parler, mais une réécriture correspondant à l'attraction statique dans le cristal ionique (une hématite).

Potentiel d'oxydoréduction

Le caractère « oxydant » ou « réducteur » est relatif dans le cadre d'une réaction chimique. Un élément réducteur dans une réaction peut être oxydant dans une autre. Mais il est possible de construire une échelle de force oxydante (ou, dans l'autre sens, de force réductrice) : c'est le potentiel d'oxydoréduction, qui se mesure en volts. En outre, ce potentiel peut dépendre du contexte chimique et notamment du pH, et même du contexte physique : les effets de la lumière sont mis à profit aussi bien par la nature dans la photosynthèse, que par l'Homme dans la photographie.

Réactions d'oxydoréduction sans transfert évident d'électrons

Dans certaines réactions d'oxydoréduction, notamment en phase sèche (c'est-à-dire en milieu non aqueux, souvent à haute température), il n'y a pas de transfert évident d'électrons. On peut citer par exemple le cas de la combustion du dihydrogène dans le dioxygène de l'air :



Selon la définition ancienne, l'élément hydrogène, qui s'est combiné avec l'élément oxygène, a subi une oxydation.

Mais les réactifs H_2 et O_2 , et le produit H_2O sont des molécules ; aucun ion, qui permettrait une interprétation en termes de transfert d'électrons, n'est présent dans les espèces chimiques impliquées.