Equilibres d'Oxydo Réduction **Définitions**

Oxydant:

C'est une espèce chimique capable de capter des électrons. L'oxydant subit une réaction de réduction

Réducteur:

C'est une espèce chimique capable de céder des électrons. Le réducteur subit une réaction d'oxydation

$$Cl_2 + 2 e^- = 2 Cl^-$$

2 $I^- = l_2 + 2 e^-$

Molarité et Normalité

Molarité = Concentration C, notée [] Unité en mol/l ou M

Normalité = basée sur le nombre d'électrons (en titration acide/base basée sur le nombre de H+)

Unité en eq g/l ou N $\mathbf{N} = \mathbf{\alpha} \mathbf{C}$ a: nombre d'électron rapporté à $N = \alpha C$ l'espèce

Exemples

$$Cl_2 + 2 e^- = 2 Cl^ N = 2 [Cl_2]$$

2 $I^- = l_2 + 2 e^ N = [I^-]$

Nombre d'Oxydation NO

Le Nombre d'Oxydation d'un élément (NO) définit l'excès ou le défaut d'e- par rapport à l'atome neutre correspondant

Notation de la valeur de NO en chiffres romains

Remarque:

Un élément peut posséder des NO différents suivant le composé dans lequel il se trouve

NO d'un élément est donc variable suivant l'espèce moléculaire.

Calcul NO - Cas simples Quelques exemples NO(Mg) = 0Cl- $NO(Cl^{-})=-I$ Cu NO(Cu) = 0 $NO(Cu^+)=I$ $NO(Cu^{2+})=II$ Cu+ Cu2+ NO(H)=0 H_2 H_2O NO(H)= I NO(H) = -ILiH NO d'un élément varie suivant l'espèce moléculaire NO – Cas complexes Quelques exemples 0, NO(O) = 0 H_2O NO(O) = -II H_2O_2 NO(O)= - I OF₂ NO(O) = + IINO(CI) = 0 Cl_2 NO(CI) = -IHCI CIO-NO(CI)=I ClO_2^- NO(Cl)= III CIO₃- NO(CI)= V ClO₄- NO(Cl)= VII NO d'un élément varie suivant l'espèce moléculaire **Equilibres Redox** Etapes conseillées pour équilibrer 1) Equilibrer les espèces 2) Calcul du NO des éléments impliqués dans l'équilibre Redox **3)** Ajout du nombre d'électrons nécessaire du côté de l'oxydant **4)** En milieu acide, ajout de H⁺ pour équilibrer les charges/ En milieu basique ajout de OH⁻ 5) Ajout de H₂O, pour équilibrer la matière

Exemples d'équilibres Redox

MnO₄- / Mn²+ en milieu acide

$$MnO_4^- + 5 e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$$

NO = VII NO = II

$$\mathrm{MnO_{4}^{-}}$$
 / $\mathrm{MnO_{2}}$ en milieu basique

NO = VII

Acier inoxydable

Les aciers inoxydables utilisés en industrie mécanique, chirurgie, agro alimentaire ... sont des alliages de Fer (= Fer + carbone) et chrome (NE: 12 % Cr , moins de 2 % de carbone).

Le Chrome est très réactif et très oxydable ($\operatorname{Cr_2O_3}$) mais son oxyde de chrome forme un film protecteur

Oxydation du Chrome

$$4 \text{ Cr} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Cr}_2 \text{O}_3$$

C'est le chrome qui donne aux aciers inoxydables leur résistance à la corrosion.

Le fer ne réagit pas avec ${\rm O}_{\rm 2}$, le fer est rendu inoxydable (et non l'acier).

Potentiels d'oxydo réduction

Exemples de Potentiels d'oxydo réduction

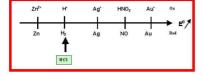
 $Zn^{2+}/Zn = -0.76 v$

 $H^{+}/H_{2} = 0 \text{ v}$

 $Ag^+/Ag = 0.8 v$

 $HNO_3/NO = 1 v$

 $Au^{+}/Au = 1,68 v$



Attaque acide HCl ou HNO₃

Acide chloridrique HCl

H+ / H₂

 $2H^+ + 2 e^- = H_2 H^+/H_2 = 0 V$

Acide nitrique HNO₃

 HNO_3/NO (milieu acide) $HNO_3/NO = 1 V$

 $NO_3^- + 3 e^- + 4H^+ = NO^+ + 2H_2O$

Attaque des métaux par un acide

attaque du Zn par l'acide chlorhydrique HCl
Zn + 2H+ + 2Cl- = Zn²⁺+ 2Cl-+ H₂

D'après les valeurs de potentiel Redox:

 $Zn^{2+}/Zn = -0.76 \text{ V}$ $Pb^{2+}/Pb = -0.13 \text{ V}$ $Ag^{+}/Ag = 0.8 \text{ V}$ $Cu^{2+}/Cu = 0.34 \text{ V}$

 $Au^{+}/Au = 1.68 V$

 $H^{+}/H_{2} = 0 \text{ V}$ $HNO_{3}/NO = 1 \text{ V}$

- * Les métaux Zn, Pb sont attaqués par HCl et par l'acide nitrique (HNO_3)
- * Les métaux Cu, Ag sont attaqués par HNO_3 mais pas par HCl
- * L'or (Au) n'est attaqué ni par HCl ni par HNO₃

Exemple d'application

Circuits imprimés ou carte électronique PCB (Printed Circuit BoardGravure)

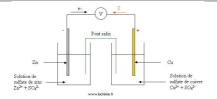
Le chlorure ferrique est l'un des réactifs les plus utilisés pour l'attaque des métaux. Il est notamment très utilisé pour attaquer le cuivre dans les circuits imprimés. Cette attaque met en œuvre une réaction d'oxydo réduction:

 $FeCl_3 + Cu \rightarrow FeCl_2 + CuCl$

suivi de:

 $FeCl_3 + CuCl \rightarrow FeCl_2 + CuCl_2$

Pile Daniell



Pile Zn²+|Zn || Cu²+|Cu E°Cu²+/Cu = 0.34V E°Zn²+/Zn =- 0.76V $\Delta E = 1.1 \; V$ Le pôle + cathode (placé à droite) et le pôle – anode (placé à gauche)

Le pont salin permet le passage des ions pour conserver l'électroneutralité

Piles/ Anode et cathode

D'après les potentiels respectifs de chaque couple Redox : $E^{\circ}Cu^{2}+/Cu=0.34 \text{ V et } E^{\circ}Zn^{2}+/Zn=-0.76 \text{ V}$ Il y aura $\underline{oxydation\ du\ zinc}$ en Zn^{2+} (dissolution du zinc métallique) et dépôt de cuivre par réduction de Cu²+

$$Cu^{2+} + 2e^{-} = Cu$$

 $Zn = Zn^{2+} + 2e^{-}$

$$Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$$

Zn est l'anode

Dépôt de cuivre sur la plaque qui sera la cathode

Potentiels des demi piles

Les potentiels dans chacune des demi-piles s'écrivent

Equation de Nernst*

 $E = E^{\circ} + (RT/nF) \log[oxydant] / [réducteur]$

$$Zn^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Zn \to E_{2n} = E^\circ_{2n^{2+}/2n} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{1} \succ anode$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cu \rightarrow E_{\alpha} = E^{\circ}_{\alpha_2^{2+}/\alpha_2} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{1} \succ cathode$$

RT/nF = 0.059/2

n= nombre d'électrons mis en jeu dans l'équation de réaction $R=8,314~\mathrm{J.mol^{-1}}.K^{-1}$

 $T(25^{\circ}C) = 298,15K$ $F = NA \times e = 6,022.10^{23} \times 1,602.10-19 = 96472 C$: constante de Faraday

* Tenir compte des coefficients stoechiométriques et de H+ en milieu acide . Autres exemples de piles cf.TD