

Oxydoréduction

7.1 Expérience d'introduction

On dispose du matériel suivant :

- Lames de cuivre
- Lames de zinc
- Solution de sulfate de zinc de concentration $c = 0,5 \text{ mol/L}$
- Solution de sulfate de cuivre de concentration $c = 0,5 \text{ mol/L}$
- Bêchers

On demande de préparer 4 bêchers avec :

1. Lame de cuivre dans solution de sulfate de cuivre
2. Lame de zinc dans solution de sulfate de cuivre
3. Lame de cuivre dans solution de sulfate de zinc
4. Lame de zinc dans solution de sulfate de zinc

Patienter 5 minutes, représenter les bêchers ainsi que les résultats :

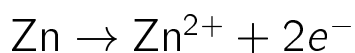
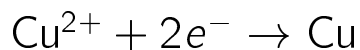
Comment expliquer ce qui se passe dans les bêchers ?

7.2 Réaction d'oxydoréduction

Dans les expériences précédentes, on observe un dépôt de cuivre sur le zinc dans un des 4 cas. Il y a donc une réaction de transformation chimique.

Cette réaction est permise par un échange d'électrons entre les éléments : c'est une réaction d'oxydoréduction.

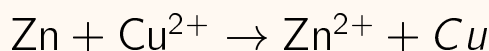
Dans le bécher il se produit en fait deux morceaux de réactions :



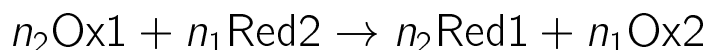
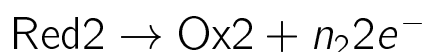
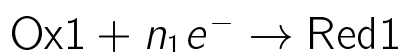
Ces deux équations sont nommées "demi équations électroniques" des couples oxydants/-réducteurs :

- Un oxydant subit une réduction en **captant** des électrons
- Un réducteur subit une oxydation en **cédant** des électrons

La réaction globale d'oxydoréduction s'écrit comme la somme des deux équations si le nombre d'électrons échangés est le même :



Le principe général est :



Les espèces Ox1 et Red1 forment ce qu'on appelle **couple oxydant/réducteur** ou encore couple ox/red, le premier est l'oxydant, le second le réducteur.

Exemple : $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$ est un couple ox/red faisant intervenir le zinc

Remarque : les réactions ox/red font intervenir des électrons : on a donc un passage de courant électrique. Ce sont elles qui sont à l'origine des piles (qui seront étudiées un peu plus tard en TP).

7.3 Prédiction des réactions d'oxydoréduction

Les réactions ox/red ne sont pas toujours souhaitées (exemple : la corrosion du fer est très souvent un problème). Il est donc important de savoir quand elles vont se produire et de chercher une technique pour les éviter.

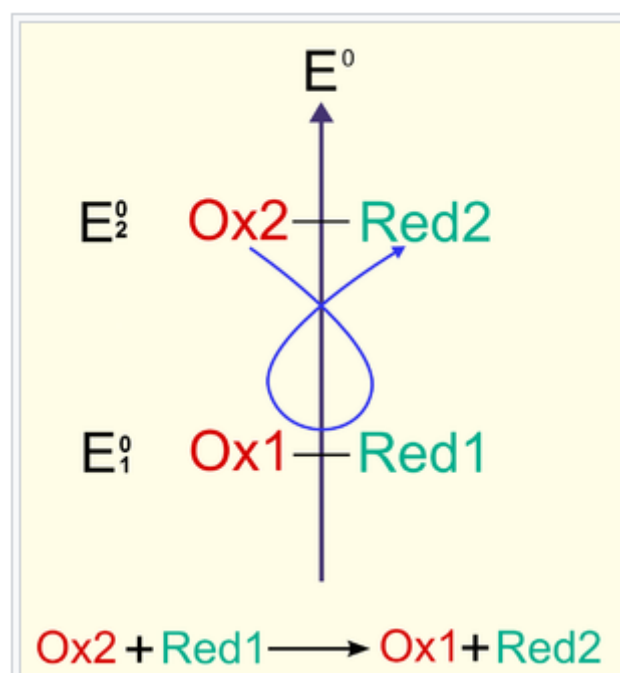
Dans cet objectif les chimistes ont introduit une grandeur : le potentiel d'oxydoréduction qui est une valeur propre à chaque couple ox/red et qui se donne en volt (V). C'est une mesure de la force de son oxydant (et de la force de son réducteur).

Exemple de quelques couples classés par potentiel standard d'oxydoréduction croissant :

oxydant	réducteur	potentiel (V) E_0
Au^{3+}	Au	1.5
Cl_2	Cl^-	1.39
Cu^{2+}	Cu	0.34
H^+	H_2	0
Fe^{2+}	Fe	-0.44
Zn^{2+}	Zn	-0.76

Méthode pour prévoir la réaction qui va se produire : (Règle du Gamma)

1. Classer les couples présents par potentiel croissant
2. Souligner les espèces présentes de chaque couple
3. On trace la lettre gamma (γ) entre les espèces présentes
4. Si le gamma est dans le bon sens (comme dans l'exemple à droite) alors la réaction est spontanée entre l'oxydant et le réducteur
5. Si le gamma est dans le mauvais sens alors pas de réaction
6. Ensuite on écrit les demies équations puis l'équation.



S'il y a plusieurs oxydants, seul le plus fort (tant qu'il est présent!) va réagir. C'est une manière de contrôler les réactions et de protéger une espèce : il suffit de trouver (quand c'est faisable) un meilleur oxydant.

7.4 Corrosion

La corrosion de certains métaux comme le fer peut poser des problèmes structurels ; un exemple extrême :



Une question à se poser : **comment se protéger de la corrosion ?**

7.4.1 TP : Facteurs d'influence

Matériel :

- 5 Tubes à essai
- Eau du robinet
- Eau salée
- Eau distillée
- Air de la pièce (supposé assez sec le jour du TP)
- Système de chauffage pour faire bouillir de l'eau + huile
- 5 Clous en acier

On se propose de vérifier quelques facteurs pouvant influencer la vitesse (et force) de la corrosion des métaux.

Protocole : On va préparer cinq tubes :

Tube	1	2	3	4	5
Contenu (en plus du clou)	Air	eau distillée	eau du robinet	eau salée	eau bouillante avec pellicule d'huile au dessus

Questions :

1. Rappeler la différence entre eau distillée et eau du robinet
2. Pourquoi faire bouillir l'eau selon vous ?
3. Pourquoi rajouter ensuite de l'huile ?
4. Après quelques minutes (au minimum 30) : décrire (on fera un schéma) ce qu'il se passe dans chacune des tubes

7.4.2 Protection contre la corrosion

Quelques méthodes (seront testées lors d'une séance expérimentale) :

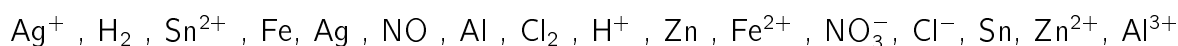
- Protection par anode sacrificielle : on connecte le métal à protéger à un autre élément avec un meilleur potentiel ox/red et c'est ce dernier élément qui se retrouve attaqué
- Peinture / vernis : objectif réaliser une couche durable et étanche pour protéger le métal
- Permettre à une partie du métal d'être corrodé et ainsi il formera une couche protectrice (passivation)
- Supprimer de l'environnement extérieur tout élément favorisant la corrosion (très difficile à faire) ou en tout cas la limitant fortement

7.5 Exercices

EXERCICE 7.1. Identifier les réactions d'oxydation et celles de réduction :

- $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$
- $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$
- $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$
- $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$

EXERCICE 7.2. Reconstituer les couples ox/red et écrire les demies réactions de ces couples :



EXERCICE 7.3. Un clou de masse $m = 500 \text{ mg}$ est plongé dans un volume $V = 50 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique de concentration $c = 1,0 \text{ mol/L}$.

1. Les couples sont ceux du fer et des ions H^+ , justifier l'attaque à l'aide de la règle du gamma
2. Écrire l'équation de réaction
3. Calculer le volume de dihydrogène formé quand tout le clou aura été consommé (avec un tableau d'avancement)

EXERCICE 7.4. En utilisant le tableau des couples ox/red, décrire ce qu'il se passe si on plonge un morceau de cuivre dans de l'acide chlorhydrique. Écrire les réactions éventuelles.

EXERCICE 7.5. Pour protéger la coque d'un navire en acier, on place une plaque de magnésium sur cette coque. Expliquer pourquoi la protection est efficace.

EXERCICE 7.6. On place une lame de cuivre dans un bain contenant une solution de nitrate d'or contenant des ions Au^{3+} . La solution se colore petit à petit en bleu et en même temps une couche d'or solide se dépose sur le cuivre.

- A l'aide des informations données, donner les deux espèces du couple de l'or.
- Écrire et équilibrer les deux demis réactions de cette réaction globale

EXERCICE 7.7. On souhaite réaliser une pile entre les couples de l'argent et du nickel. Nous possédons du nickel et des ions argents.

1. Donner les deux couples
2. Justifier la possibilité d'une telle pile avec la règle du gamma
3. Écrire les demis équations
4. Écrire l'équation globale de la pile

EXERCICE 7.8. On souhaite protéger la coque d'un bateau en acier (majorité de fer) avec une anode sacrificielle en magnésium. On dépose un bloc de 600 kg de magnésium accroché à la coque. Les deux tiers du métal sont consommés pendant la traversée.

1. Expliquer le principe chimique de l'anode sacrificielle
2. Expliquer pourquoi le magnésium convient pour cet usage par rapport au fer
3. Calculer la quantité de matière de magnésium consommée pendant le voyage
4. Écrire la demi équation du couple du magnésium
5. Écrire la demi équation du couple du fer
6. On suppose que la quantité de courant (= d'électrons) aurait été la même si le fer avait été consommé. Déduire des demis équations la quantité de matière d'électrons ayant été déplacée pendant la traversée.
7. Cette quantité aurait-elle impliquée autant de fer ? (attention : on ne parle pas en kg mais en quantité de matière ici) Justifier.
8. Déduire la quantité de fer de la coque épargnée.

Données : $M_{Mg} = 24,3 \text{ g/mol}$ et $M_{Fe} = 55,8 \text{ g/mol}$

EXERCICE 7.9. On trempe dans de l'eau de javel deux clous : le premier est entouré de zinc, le second est nu. Les cloués sont en acier.

1. Chercher le couple ox/red présent dans la javel
2. Que va-t-il se passer dans la boîte de pétri et sur les clous ? Expliquer, faire un schéma et justifier.
3. Pensez vous que le zinc est une bonne protection ?

CORRIGE 7.1 Une réaction de réduction est du type $\text{Ox} + n \text{ electrons} \rightarrow \text{red}$.
Une réaction d'oxydation est du type $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n \text{ electron}$.

1. oxydation
2. oxydation
3. réduction
4. réduction

CORRIGE 7.2 Voir tableau des couples

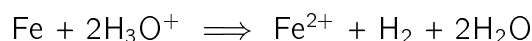
CORRIGE 7.3 1. Les couples sont $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ et $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$

Pour la règle du gamma, il faut placer les couples sur un échelle de potentiel et vérifier.

2. Avant d'écrire l'équation, il faut écrire les demi réactions s'écrivent dans le sens :

- $\text{Fe} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Il y a autant d'électrons échangés, on peut sommer les demi équations :



Procédons au bilan de matière :

- $n_{\text{fer}} = n_1 = \frac{0.500}{55.8} = 8,96 \times 10^{-3} \text{ mol}$
- $n_{\text{acide}} = n_2 = 1.0 \times 50 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

Tableau d'avancement :

	Fe	$2\text{H}_3\text{O}^+$	Fe^{2+}	H_2	$2\text{H}_2\text{O}$
État initial	n_1	n_2	0	0	0
État final	$n_1 - x_{\text{max}}$	$n_2 - 2x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}	$2x_{\text{max}}$

Détermination du réactif limitant : On doit traiter les deux cas :

- Cas 1 : fer limitant alors $n_1 = x_{\text{max}} = 8,96 \times 10^{-3} \text{ mol}$
- Cas 2 : acide limitant alors : $x_{\text{max}} = 0.5 \times 5.0 \times 10^{-2} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$

Le fer est donc le réactif limitant, calculons les quantités formées ou restantes :

- Dihydrogène formé (gaz) : $n_{\text{H}_2} = x_{\text{max}} = 8,96 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ce qui donne $V = 0,22 \text{ L}$ formés
- Acide restant (concentration) : $n_R = n_2 - 2x_{\text{max}} = 3,2 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ce qui donne $c = 0,64 \text{ mol/L}$
- Ions fers formés (concentration) : $c = 0,18 \text{ mol/L}$
- Eau : négligée mais calculable

CORRIGE 7.4 Le cuivre est "au dessus" de l'acide dans le tableau et sur l'échelle des potentiels : il n'y a donc pas de réaction.

CORRIGE 7.5 D'après la règle du gamma, le magnésium ayant un potentiel plus faible, c'est un meilleur réducteur, il sera attaqué en premier.

CORRIGE 7.6 • Couple de l'or : $\text{Au}^{3+} / \text{Au}$

- Réactions :
 - $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \Rightarrow \text{Au}$
 - $\text{Cu} \Rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
 - Les réactions n'échangent pas le même nombre d'électrons on doit donc procéder à un ajustement :
 - $2\text{Au}^{3+} + 6\text{e}^- \Rightarrow 2\text{Au}$
 - $3\text{Cu} \Rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 6\text{e}^-$
- On en déduit la réaction globale : $2\text{Au}^{3+} + 3\text{Cu} \Rightarrow 2\text{Au} + 3\text{Cu}^{2+}$

CORRIGE 7.7 1. Voir dans le tableau des couples

2. Équation bilan : $\text{Ni} + 2\text{Ag}^+ \Rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{Ag}$

CORRIGE 7.8 1. Anode sacrificielle : protéger un métal par l'adjonction d'un autre métal plus réducteur pour le consommer avant

2. Son potentiel est plus bas : c'est un meilleur réducteur

3. $m = \frac{2}{3} \times 400 = 267 \text{ kg}$ soit $n = \frac{267 \times 10^3}{24.3} = 1,10 \times 10^4 \text{ mol}$

4. Demi équation voir tableau

5. Idem

6. Il y a autant d'électrons échangés dans les deux demi équations, ce qui fait que la quantité de fer consommée aurait été la même en mol donc on a épargné $m = 6,12 \times 10^3 \text{ g}$ de fer

CORRIGE 7.9 1. Javel : $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$

2. Pour le clou en acier : attaqué par la javel (règle du gamma). Pour le clou protégé de zinc, le zinc sera attaqué en premier (règle du gamma), donc l'acier protégé

3. Visiblement oui car il protège le fer. Est-ce la meilleure ? Il faut considérer les aspects financiers aussi.