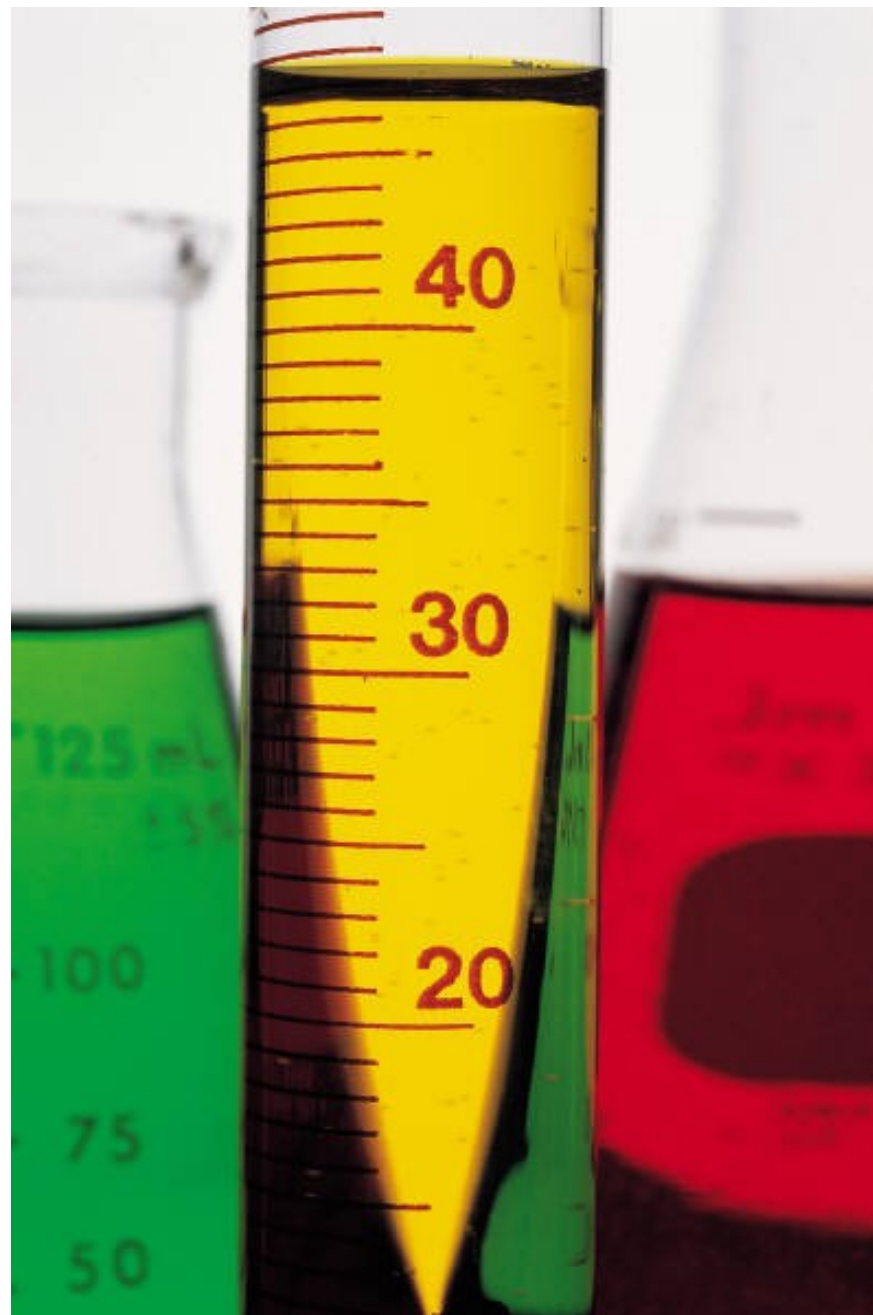


# Réactions d'oxydoréduction

Chimie 12





# Définitions

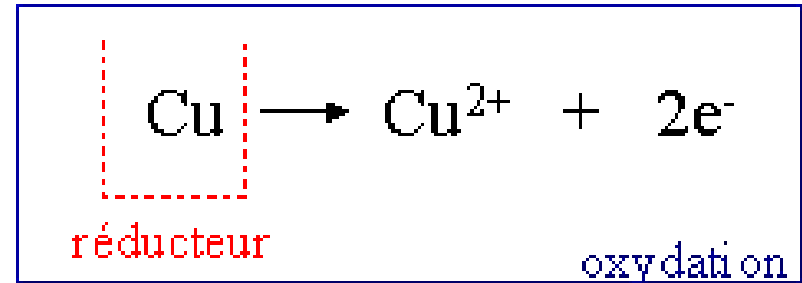
- Une **oxydation** est une réaction au cours de laquelle **un élément perd des électrons**.
  - Oxydation du Cuivre :
$$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$$
- Une **réduction** est une réaction au cours de laquelle **un élément gagne des électrons**.
  - Réduction du Zinc :
$$\text{Zn}^{2+}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



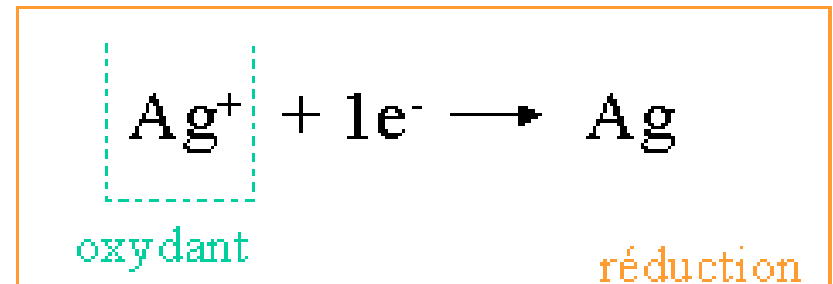


# Terminologie

- 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*

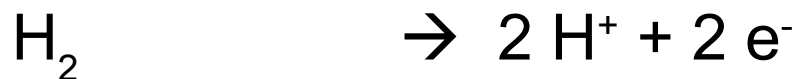


*Une réduction transforme un oxydant : l'ion argent est réduit*



# Exemples

- Indique si les 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.
  - *Le nombre d'oxydation d'un élément seul est 0.*
    - Ex. O, 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*
  - NaCl                      Na :    +1                      Cl :    -1
  - Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>                      Mg :    +2                      N :    -3
  - H<sub>2</sub>O                      H :    +1                      O :    -2
- La somme des nombres d'oxydation dans un ion est égale à la charge de l'ion*
  - SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>                      S :    +4                      O :    -2



# 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

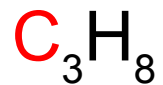
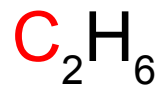
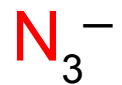
-1	-2	-3	-4
F	S	N	C
Cl	O	P	
Br			
I			





# Exemple

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





# 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  $\text{H}_2\text{O}$
- On équilibre les H en ajoutant des  $\text{H}^+$
- On additionne les deux demi-réactions pour annuler les charges
- On convertit le milieu en acide ou basique



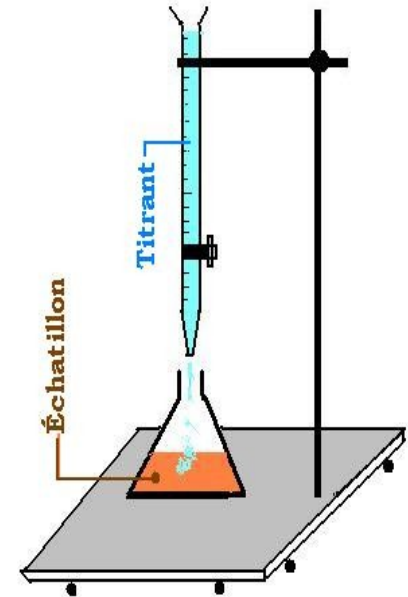
# Équilibrage des réactions

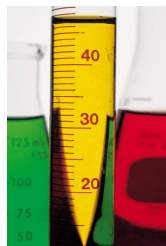
- **Méthode n° 2 : utilisation des numéros redox**
  - On équilibre les composants primaires
  - On identifie les nombres d'oxydation des éléments en réaction
  - On calcule les différences
  - On multiplie chaque demi-équation par un facteur approprié et on les additionne
  - On équilibre les O en ajoutant des  $\text{H}_2\text{O}$
  - On équilibre les H en ajoutant des  $\text{H}^+$
  - On convertit le milieu en acide ou basique



# Titrages redox - oxydation

- On détermine la **concentration** d'une solution inconnue par oxydation ou réduction du composé
- $\text{KMnO}_4$  est souvent utilisé :
  - C'est **un oxydant** très puissant
  - $\text{MnO}_4^- + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$
  - $\text{MnO}_4^-$  est violet
  - $\text{Mn}^{2+}$  est incolore





## Exemple

25,00 ml d'une solution contenant une concentration inconnue de  $\text{Fe}^{2+}$  est titrée avec 17,52 ml d'une solution acide de  $\text{KMnO}_4$  de concentration 0,1000 M. Calcule la concentration initiale de  $\text{Fe}^{2+}$ .



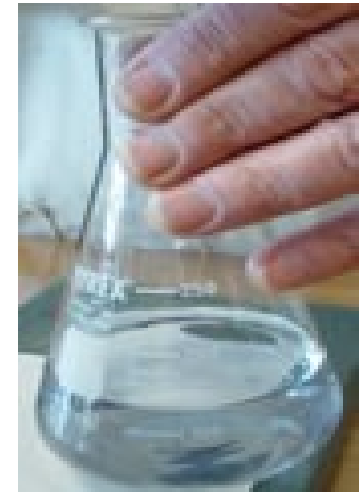
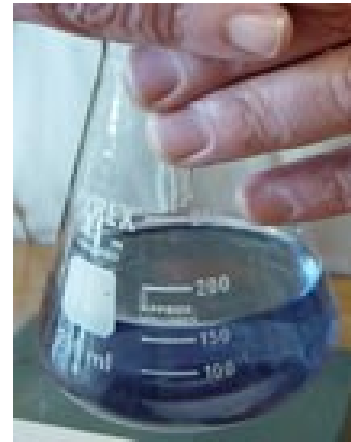
# Titrages redox - réduction

- Le réducteur le plus utilisé est NaI ou KI. (iodométrie)
- 1<sup>ère</sup> étape : réduction du composé par  $I^-$ 
  - $2 I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$
- 2<sup>ème</sup> étape : oxydation de  $I_2$  par le sodium thiosulfate
  - $2 S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$
  - Ajout d'amidon : bleu

*conc (thiosulfate)  $\rightarrow$  conc ( $I_2$ )  $\rightarrow$  conc ( $I^-$ )  $\rightarrow$  conc inconnue*



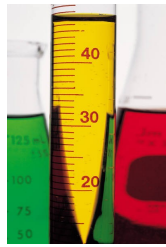
Amidon +  $I_2$  = bleu





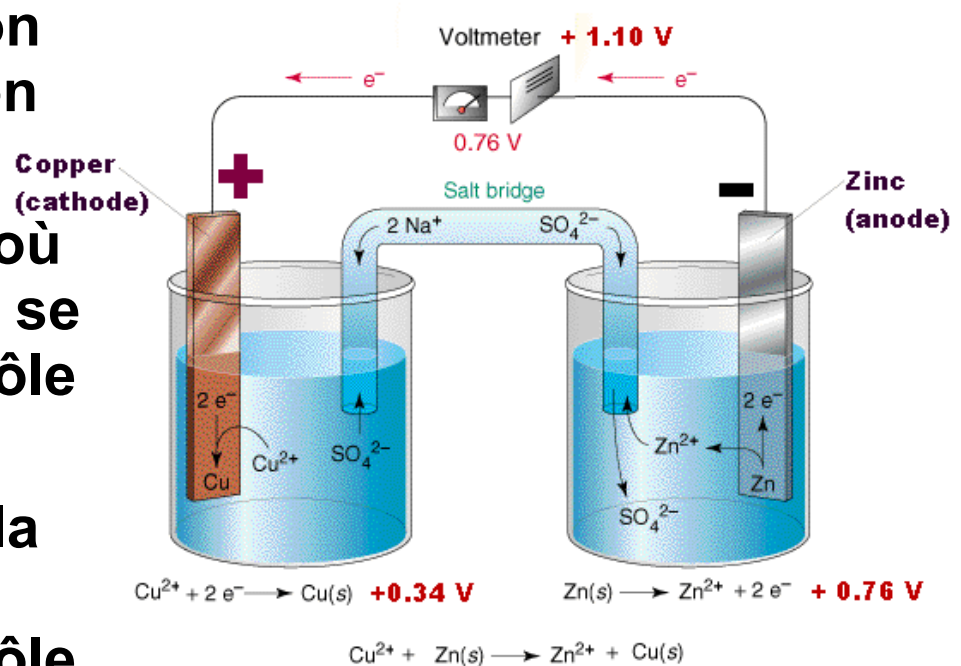
## Exemple

25,00 ml d'eau de Javel,  $\text{NaOCl}$  sont titrés avec un excès d'iodure de potassium,  $\text{KI}$  puis avec 46,84 ml de solution de sodium thiosulfate de concentration 0,7500 M,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Calcule la concentration des ions  $\text{OCl}^-$  dans la solution initiale.



# La pile électrochimique -1

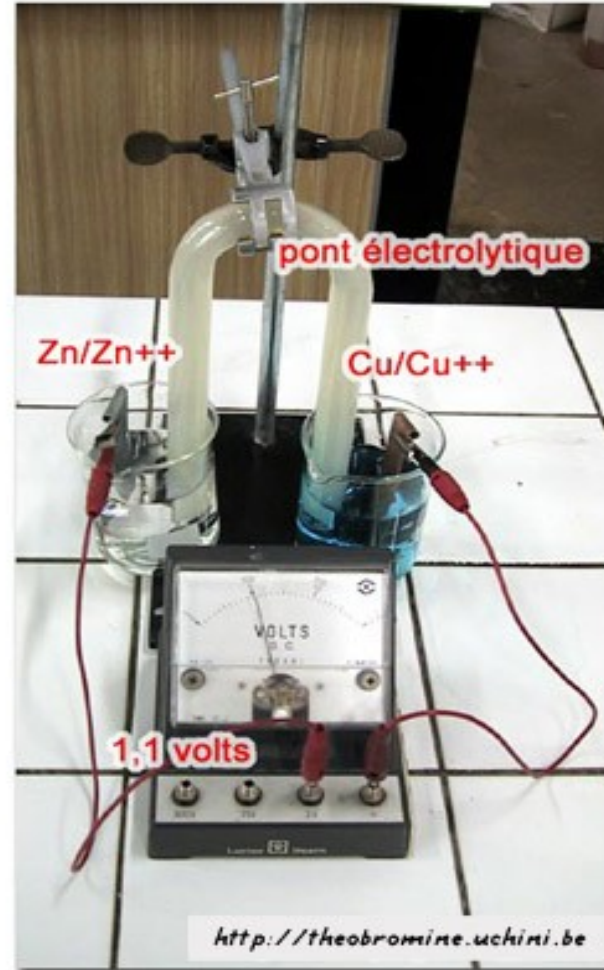
- **L'électrode** est la **partie conductrice** où une réaction d'oxydation ou de réduction va apparaître.
- **La cathode** est l'électrode où la réaction de **réduction** va se faire. Elle correspond au pôle positif de la pile.
- **L'anode** est l'électrode où la réaction d'**oxydation** va se faire.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







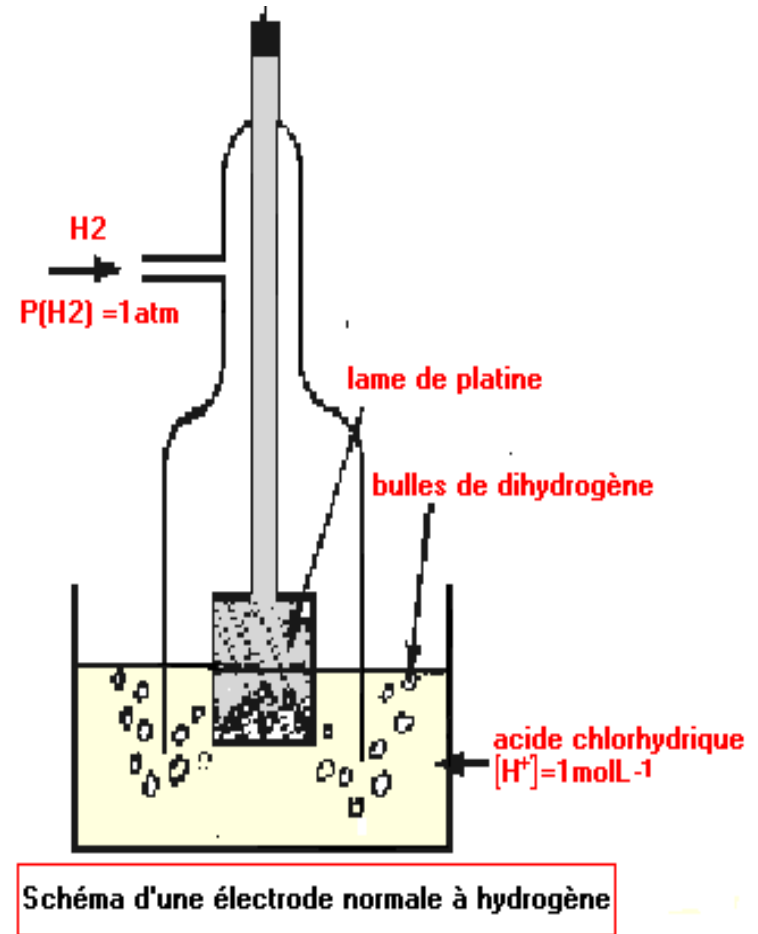
# La pile électrochimique - 2





# La pile électrochimique - 3

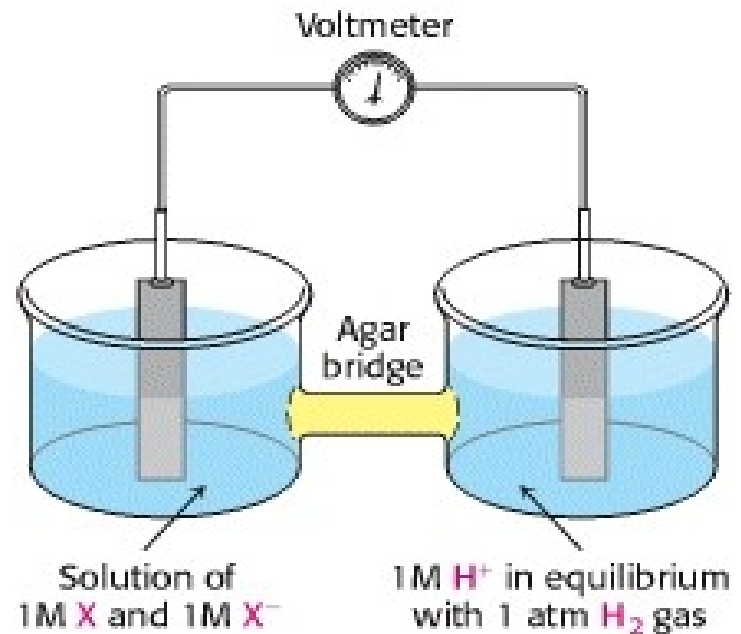
- Le potentiel standard de réduction,  $E^0$  de l'hydrogène est la référence :
  - $E^0 = 0.000 \text{ V}$
  - $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ ,  $c = 1 \text{ M}$ .
  - $2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$





# Spontanéité d'une réaction

- Elle est déterminée par l'échelle d'oxydoréduction :
  - Mesure des potentiels standards de réduction
  - La référence est  $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$  dont le potentiel a été fixé à 0.
  - Le potentiel est noté  $E^0$
  - Il se mesure en Volts.

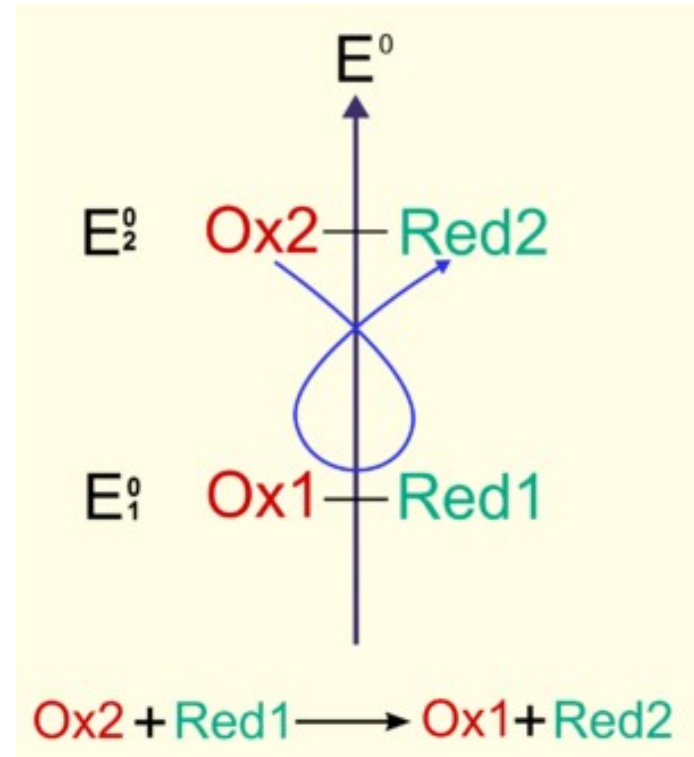




# Prédictions

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

$E^0_{\text{cell}}$  est la force électrochimique de la cellule ou **fem**.



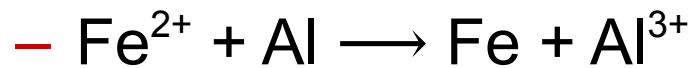
*Plus le potentiel est élevé, plus l'oxydant du couple est fort.*

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

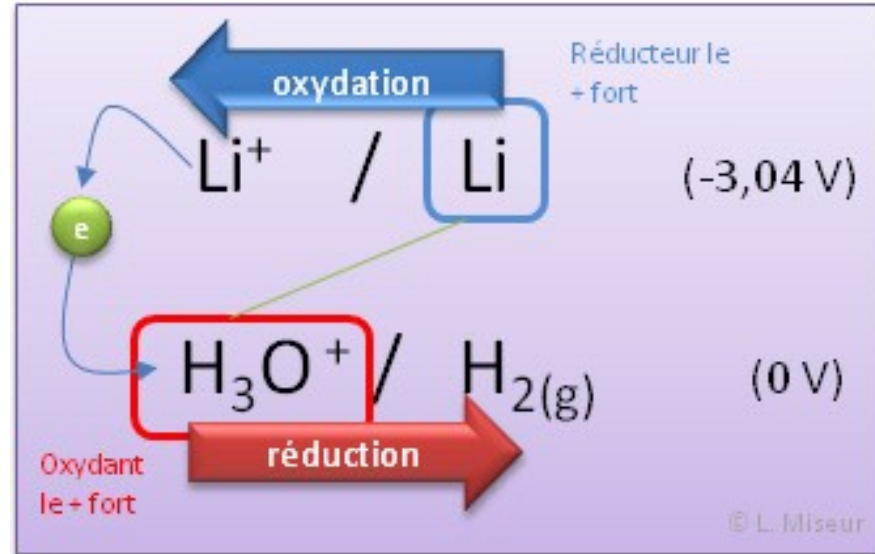
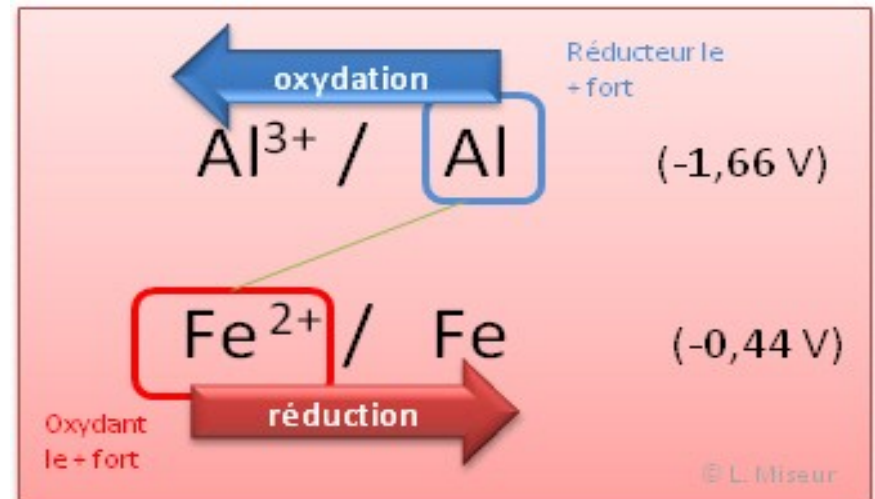
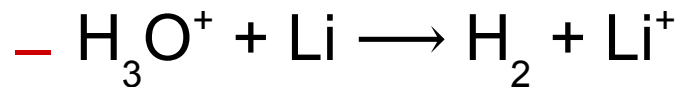


# Exemples

- Le fer est l'oxydant le plus fort donc il va oxyder l'aluminium :



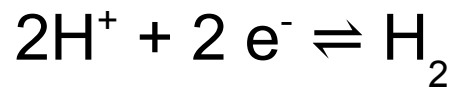
- L'eau est l'oxydant le plus fort donc elle va oxyder le lithium :



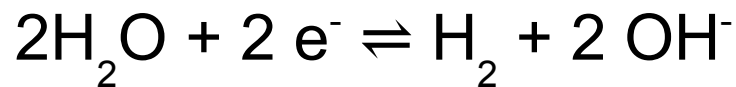


# Points importants

- 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 réduction de  $\text{H}^+$  en solution acide ( $E^0 = 0.00 \text{ V}$ ) peut intervenir dans les réactions.



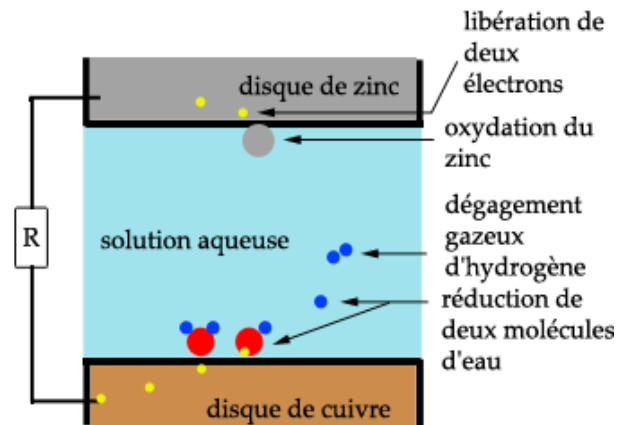
- La réduction de l'eau en solution neutre ( $E^0 = -0.41 \text{ V}$ ) peut intervenir dans les réactions.





# La pile Volta

- 1800 : Volta invente la première pile : empilement de disques de cuivre et de zinc séparés par des linges imbibés de saumure.





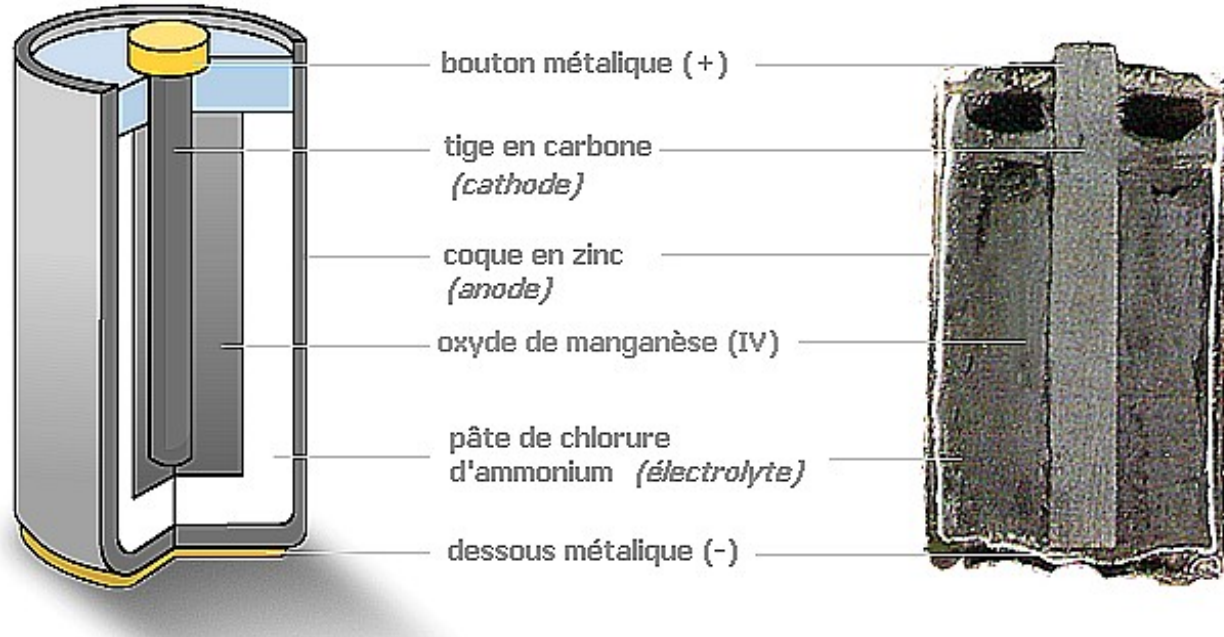


# Pile saline

Cathode :  $\text{Mn}^{4+} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{3+}$



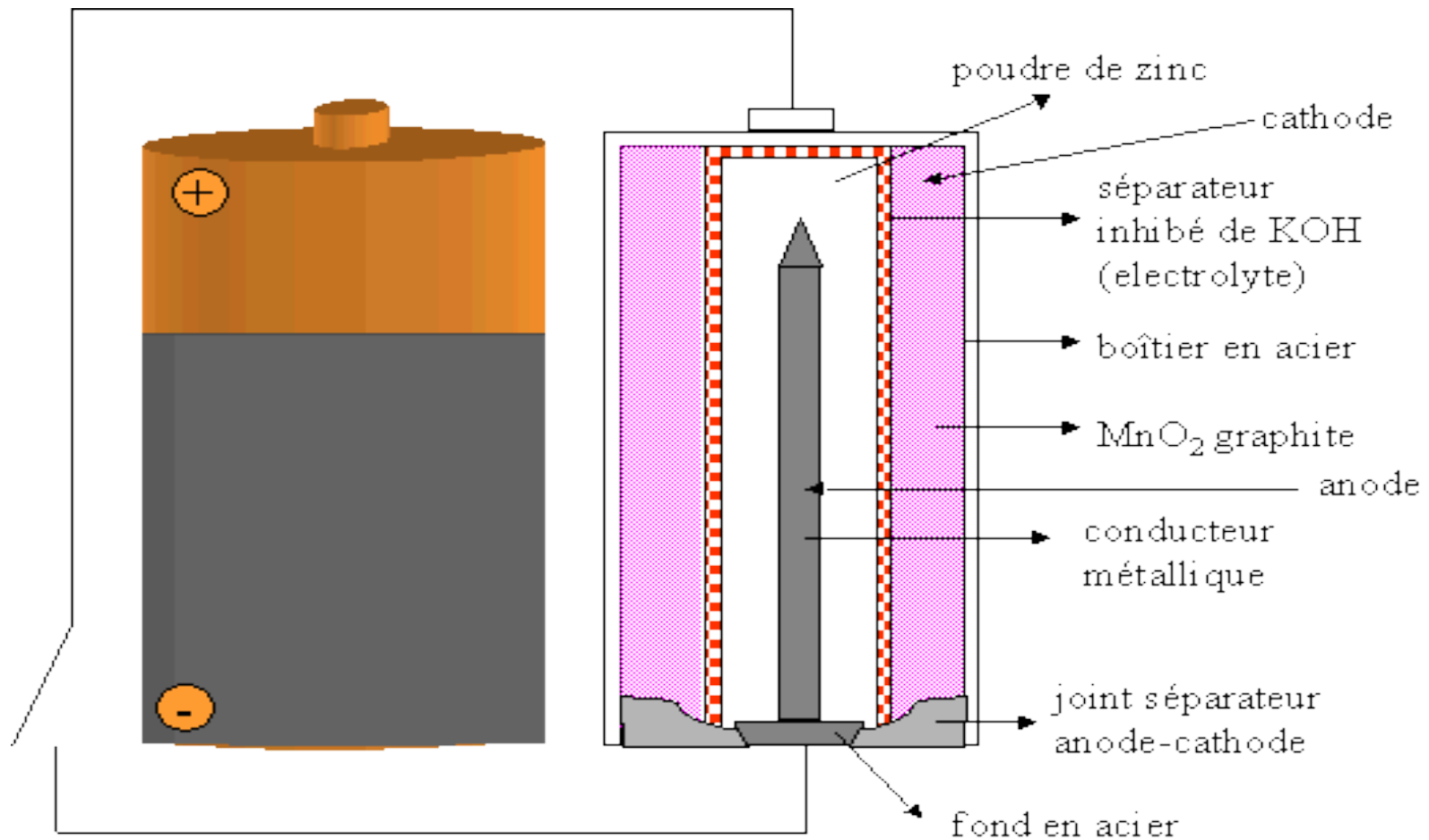
Anode :  $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$





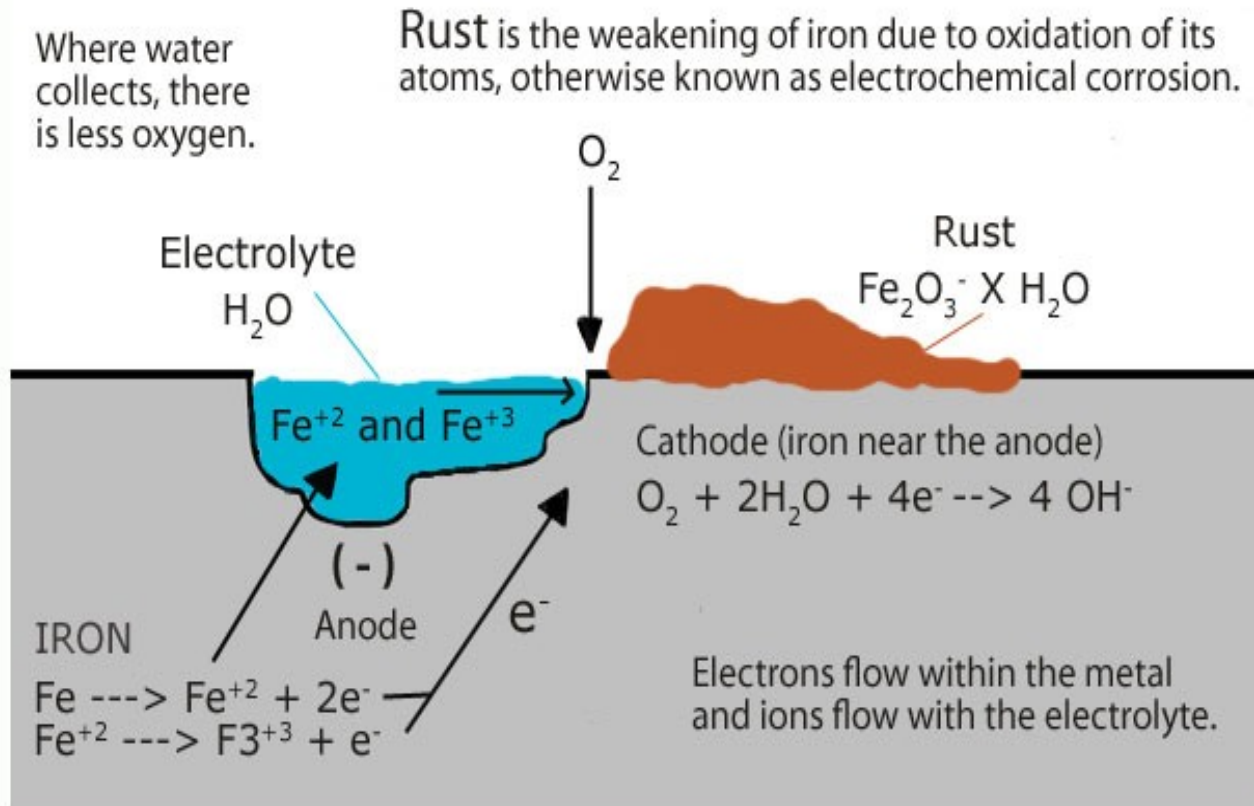


# Pile alcaline



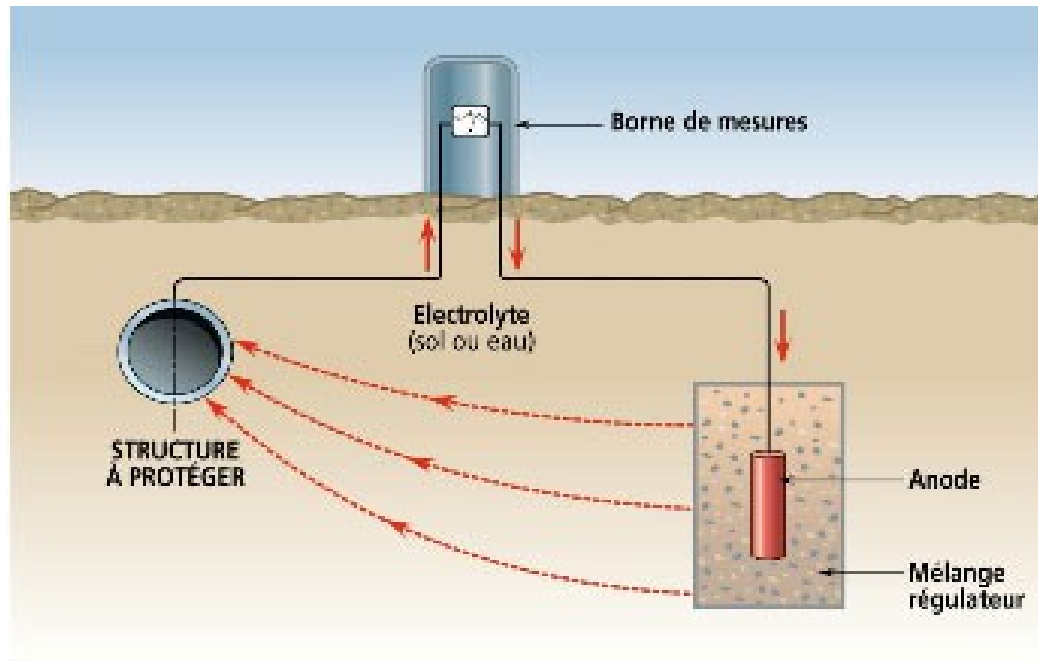


# Corrosion





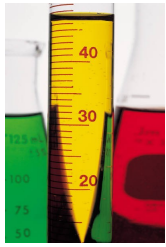
# Protections contre la corrosion



Isolation des connexions facultative  
(acier ou cuivre plus noble que l'anode)

Système de protection par anode galvanique

Protection  
cathodique par  
anode sacrificielle



# Protections contre la corrosion





# 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

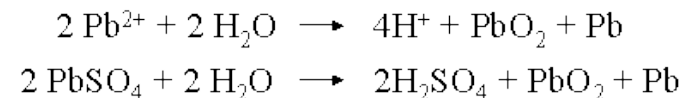
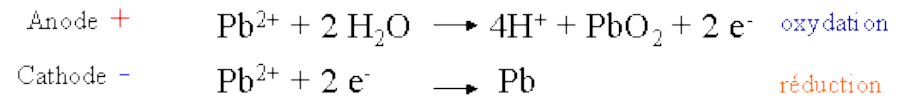
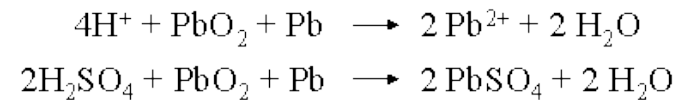
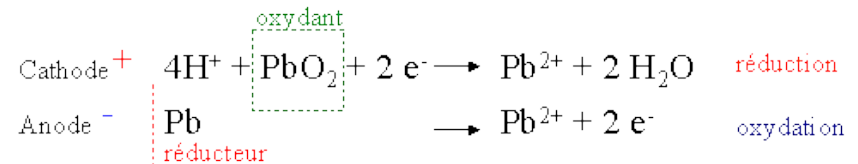
Dans une électrolyse (accumulateur) :

- énergie électrique  $\rightarrow$  énergie chimique



# La batterie plomb-acide

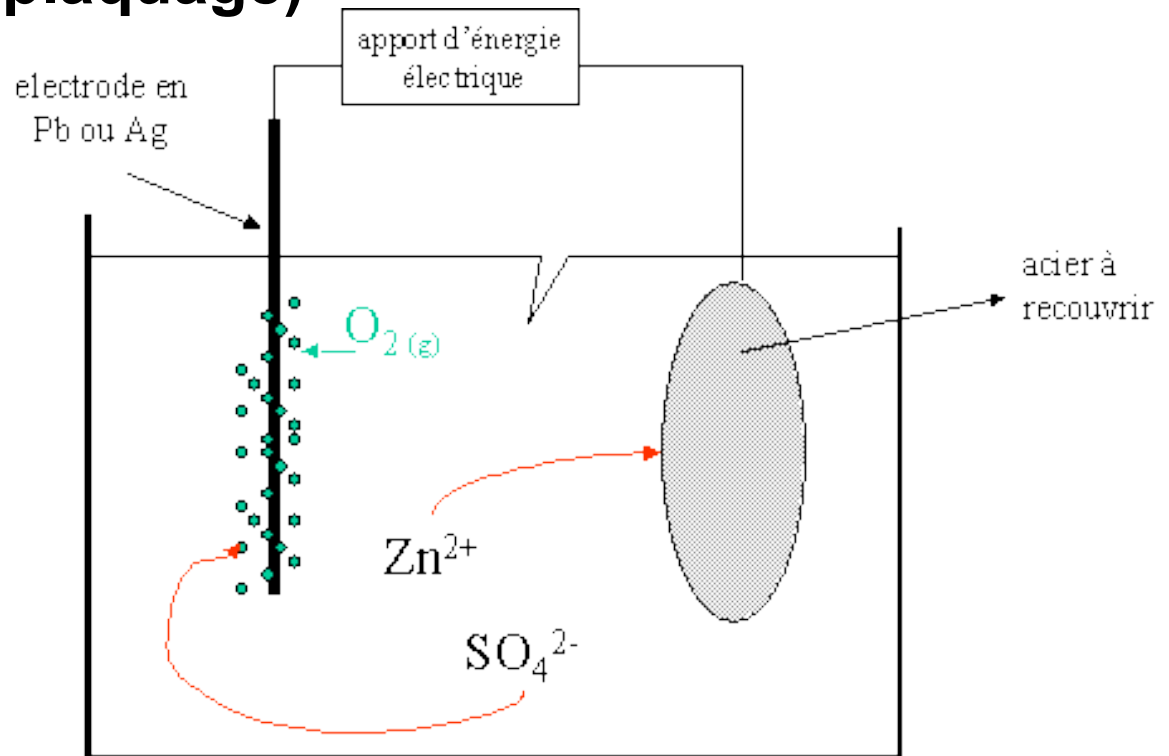
- Inventée par Gaston Planté en 1859
- Au démarrage, la batterie fournit de l'énergie : oxydoréduction du  $\text{PbO}_2$  en  $\text{PbSO}_4$
- Quand la voiture roule, elle emmagasine de l'énergie grâce à une dynamo : électrolyse du  $\text{PbSO}_4$  en  $\text{PbO}_2$





# La galvanoplastie

- Application d'une mince couche métallique sur un objet par électrolyse (technique également connue sous le nom de plaquage)





# Caractéristiques

- **Buts :**

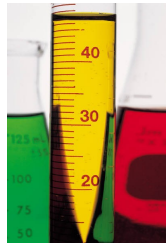
- Protection contre l'oxydation
- Esthétique
- Empreinte

- **Substrats :**

- Or, argent : protection / conductivité
- Nickel : protection contre la corrosion
- Étain / plomb : soudure / assemblage des pièces

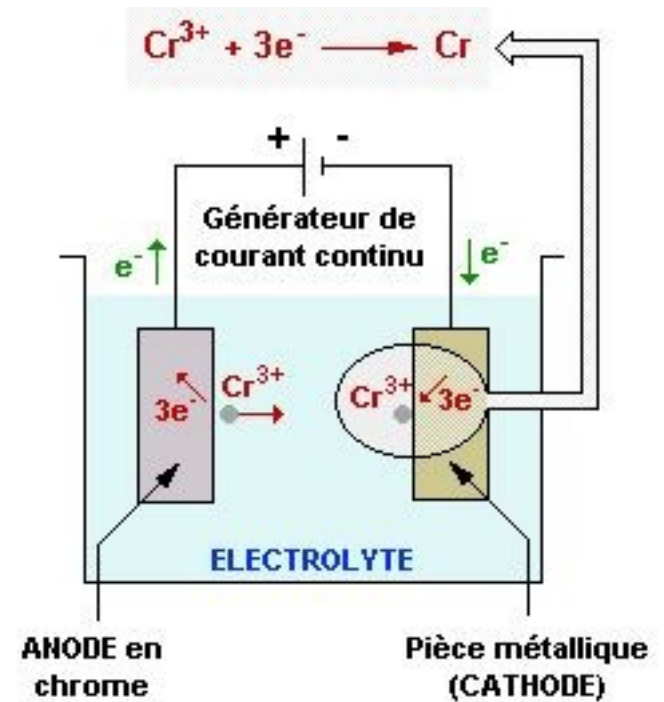






# Principe

- **Cathode** : objet à recouvrir
- **Anode** : substrat ou électrode inerte + solution contenant les ions du substrat





# Purification d'un métal

- Purification du cuivre par électrolyse.
- Cette technique est utilisée dans la production de l'aluminium à partir de la bauxite.

