

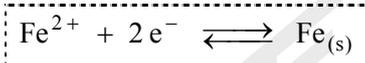
Révisions sur l'oxydo-réduction en milieu aqueux

A – Définitions

Oxydant : c'est une espèce chimique capable de fixer un (ou des) électron(s) ;

Réducteur : c'est une espèce chimique capable de libérer un (ou des) électron(s) ;

On résume les deux possibilités précédentes dans l'écriture d'une **demi-équation électronique** :



Cette demi-équation électronique caractérise alors un couple oxydant / réducteur (on dit, pour abrégé, **couple redox**) que l'on note $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ (l'oxydant est cité en premier)

Oxydation : l'oxydation est une perte d'électrons.

Réduction : la réduction est un gain d'électrons

On résume ceci de la façon suivante :

$$\text{Oxydant} + n e^{-} \begin{array}{c} \xrightarrow{\text{réduction}} \\ \xleftarrow{\text{oxydation}} \end{array} \text{Réducteur}$$

Anode : C'est l'électrode où se produit l'oxydation.

Cathode : c'est l'électrode où se produit la réduction.

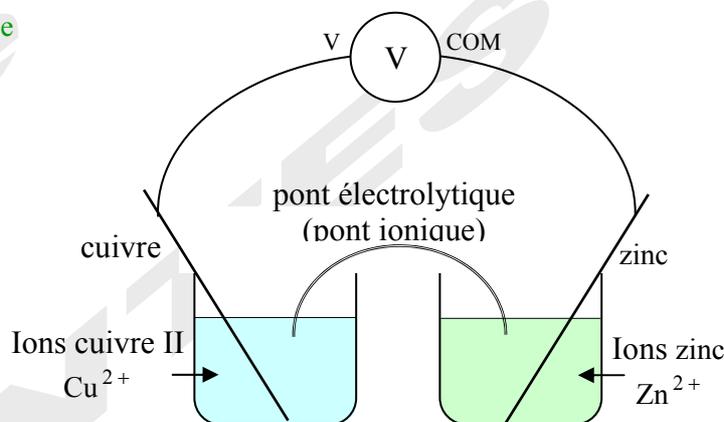
B – Réactions d'oxydoréduction

1 - Définition : Une réaction d'oxydo-réduction se traduit par un échange d'électrons entre deux couples redox.

2 – Etude d'une pile :

◆ **Constitution et schéma d'une pile simple**

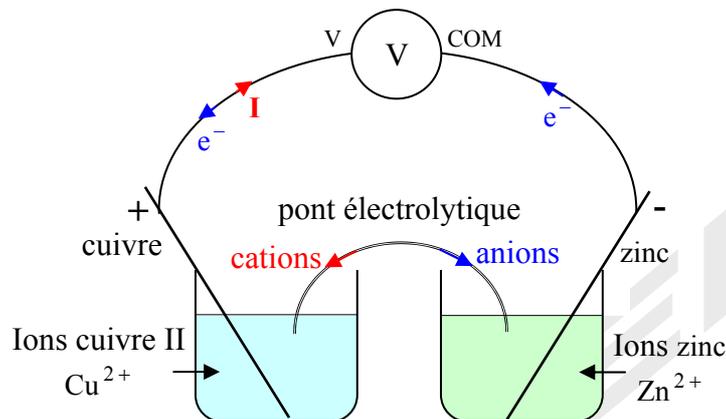
Exemple :



Le voltmètre, ainsi placé mesure la f.é.m. E de la pile : $E = E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) > 0$

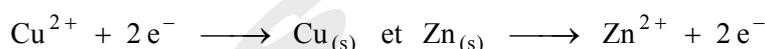
On en déduit (et on complète le schéma précédent) :

- Le sens de circulation du **courant I** (I est très faible, dans le cas de la figure)
- Le sens de circulation des charges **négatives** (électrons dans les parties métalliques et anions dans le pont ionique)
- Le sens de circulation des charges **positives** (cations dans le pont ionique ou pont électrolytique)



◆ Bilan de fonctionnement

Les seules réactions aux électrodes compatibles avec cette circulation de charges sont les réactions prépondérantes suivantes :



◆ Classement des couples rédox

La pile précédente a permis le classement des deux couples rédox impliqués : $E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) > E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$

La généralisation de ce type d'expérience a permis un classement de tous les couples rédox. Ce classement est, le plus souvent donné dans les conditions standard (conditions standard signalées par un « 0 » en indice haut E^0).

La référence des potentiels dans les conditions standard est choisie (choix arbitraire) par le couple rédox :

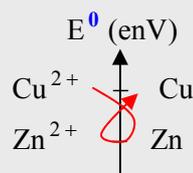
$$E^0(\text{H}^+_{\text{aq}} / \text{H}_{2(\text{g})}) = 0,00 \text{ V}$$

Exemples : $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

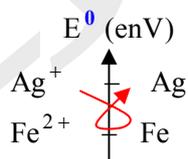
◆ Règle empirique du « gamma »

Pour simplifier l'étude précédente, il est commode de classer les couples et d'appliquer la règle suivante :

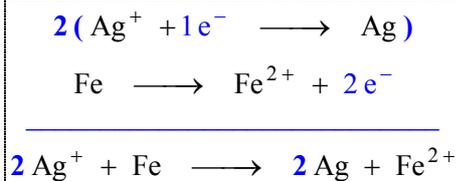
La réaction naturelle entre deux couples rédox se produit entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort (règle empirique du "γ").



◆ Attention !



L'écriture du bilan global de la réaction d'oxydoréduction nécessite quelques précautions puisqu'il ne peut y avoir accumulation de charges électriques dans le circuit !



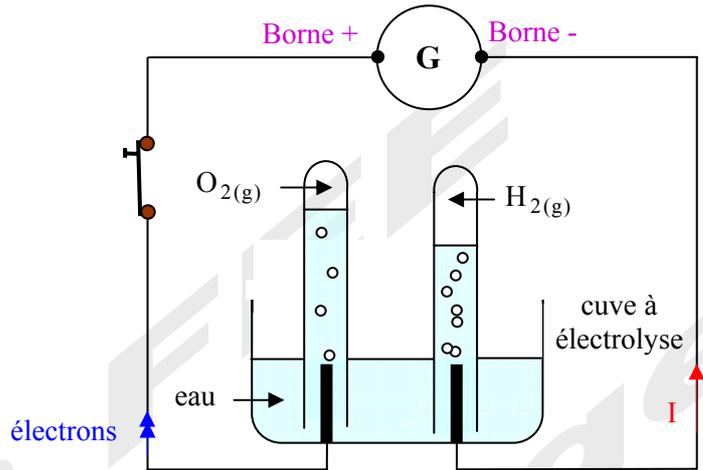
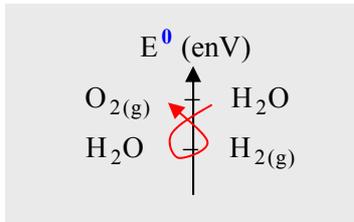
Toujours écrire les deux demi-équations électroniques avant le bilan global !

3 – Réactions non naturelles

La réaction non naturelle entre les deux couples (cette réaction nécessite un apport d'énergie !) a lieu en sens inverse de la règle empirique du « gamma ».

Exemple :

L'électrolyse de l'eau nécessite de l'énergie (présence du générateur) ; cette réaction se traduit par la décomposition de l'eau en dihydrogène et en dioxygène.



C – Liens entre intensité, quantité d'électron et durée du phénomène

► Le faraday

Une mole d'électrons porte une charge de un faraday (1 F) : $1 \text{F} = N_A \times e$ soit : $1 \text{F} \cong 96500 \text{C} \dots \text{mol}^{-1}$

Rappels : la charge portée par un électron est : $-e$

une mole d'électrons comporte $N_A \cong 6,02 \times 10^{23}$ électrons

► Intensité, charge et durée

En régime continu, l'intensité d'un courant I représente le débit de la charge électrique à travers une section quelconque d'un circuit électrique ; on écrit :

$$I = \frac{Q}{\Delta t} \quad \begin{matrix} \text{en C} \\ \text{en A} \end{matrix}$$

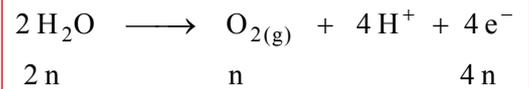
$$I = \frac{Q}{\Delta t} \quad \begin{matrix} \text{en Ah} \\ \text{en A} \end{matrix}$$

► et les quantités !

Les demi-équations électroniques permettent de faire le lien entre la quantité d'électrons mise en jeu et les quantités de réactifs et/ou de produits formés.

Exemple :

Le passage de $4n$ moles d'électrons (donc $4n \times 96500 \text{C}$) dans le circuit permet de produire n moles de dioxygène et de faire disparaître $2n$ moles d'eau !



Bien entendu, on peut en déduire les masses de réactifs disparues, les volumes de gaz formés, ...

D - Application de l'oxydo-réduction à la protection contre la corrosion

La corrosion est le nom donné au processus d'altération d'un matériau par réaction avec un ou des oxydants.

La corrosion des métaux est un réel problème auquel il convient de s'attaquer. Divers processus peuvent être mis en œuvre (recouvrement des métaux par des revêtements, des peintures, ...)

Nous nous limitons, ici, à la protection cathodique ; l'objet à protéger est une cathode.

On a, alors, une réduction du ou des oxydants sur l'objet qui demeure donc intact et une oxydation d'un métal plus réducteur que le métal à protéger.

- ✦ Protection cathodique passive (exemple figure 1)
- ✦ Protection active (par courant imposé – exemple figure 2)

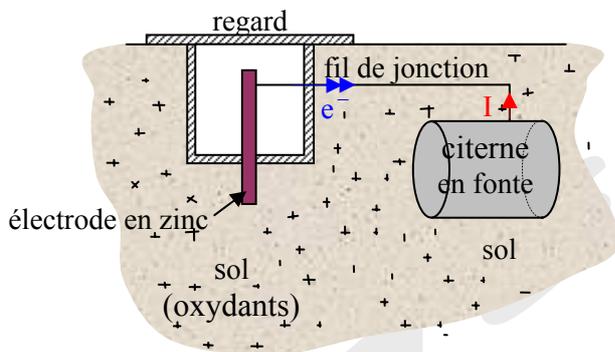


Figure 1
Protection d'une citerne enterrée

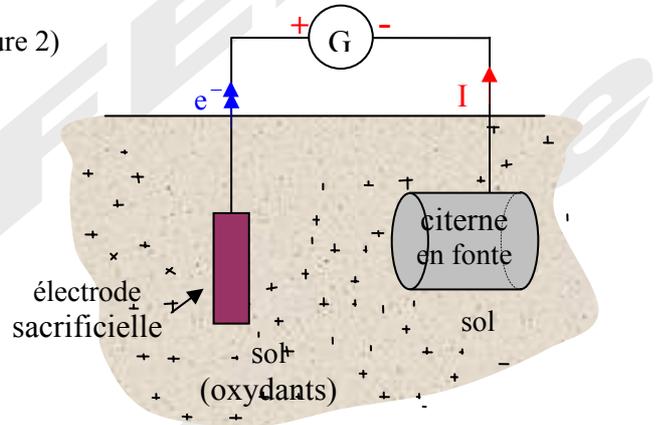


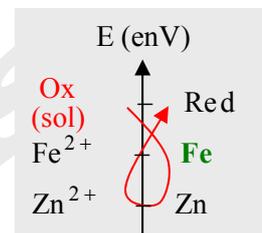
Figure 2
Protection d'une citerne enterrée

Le sol est un milieu conducteur ; il joue le même rôle que celui d'un pont électrolytique dans une pile (fermeture du circuit électrique par la circulation possible des anions et cations). L'ensemble {électrode + citerne + sol} joue le rôle d'une pile.

Dans les deux cas, on a une réaction d'oxydoréduction entre le ou les oxydant(s) (représentés par Ox contenus dans le sol, par exemple) et l'électrode sacrificielle (anode).

Sur l'électrode en fer (fonte), il y a réduction des oxydants sans attaque du fer ; la citerne est une cathode.

L'électrode sacrificielle (anode) est oxydée.



Annexe : écrire les demi-équations électroniques dans des cas plus élaborés

Méthode (avec l'exemple O₂ / H₂O pour illustrer)

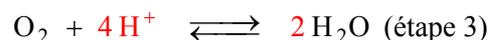
- ◆ Equilibrer les éléments autres que les éléments chimiques O et H ;



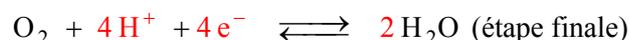
- ◆ Equilibrer en élément O en ajoutant des molécules d'eau ;



- ◆ Equilibrer en élément hydrogène en ajoutant des protons H⁺ ;



- ◆ Equilibrer les charges en ajoutant le nombre voulu d'électrons.



Vérifier, ensuite, que les électrons sont bien fixés par l'oxydant !