

OXYDANT et REDUCTEUR

réduction et oxydation

OR_s : Oxydoréduction en phase sèche

Echanges électroniques...

...« incandescents », entre deux éléments chimiques.

Exemple : l'aluminothermie

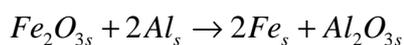
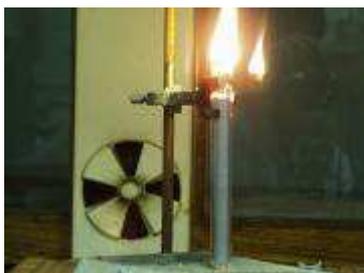
« utilisée pour souder les rails de chemin de fer »

Mélange de deux poudres : oxyde de fer Fe₂O_{3s} (rouge-brun) et aluminium Al_s (gris clair).

La réaction est amorcée par la combustion d'une mèche de magnésium.

La réaction se poursuit à l'abri de l'air.

Il y a formation d'une fumée blanche d'oxyde d'aluminium Al₂O_{3s} et d'un résidu solide : le fer Fe_s.



L'élément oxygène O²⁻ n'intervient pas.



Echange électronique entre les éléments fer et aluminium

Al cède 3 électrons

Fe³⁺ capte 3 électrons



Fe³⁺ : oxydant, il capte 3 électrons, en subissant une réduction $Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$ (1/2 équation)

Al : réducteur, il cède 3 électrons, en subissant une oxydation $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ (1/2 équation)

Réaction d'oxydoréduction



L'électron est la « monnaie d'échange » dans une réaction d'oxydoréduction, tout comme le proton est la « monnaie d'échange » dans une réaction acido-basique.



OR_A : Oxydoréduction en phase aqueuse

(ions solvatés, métaux immergés, gaz dissous et dégagements gazeux)

Echanges électroniques...

...« aquatiques », entre deux éléments chimiques.

Expérience 1 : entre les éléments cuivre et zinc



Cu_s et Cu²⁺_{aq}



Cu_s et Zn²⁺_{aq}

« il ne se passe rien »



Zn_s et Zn²⁺_{aq}



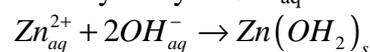
1 2



3 4



La solution « incolore » contient l'ion zinc Zn²⁺_{aq}
Celui-ci donne un précipité blanc avec l'ion hydroxyde OH⁻_{aq}



Cu²⁺_{aq} : oxydant, il capte 2 électrons, en subissant une réduction $\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}$ (1/2 équation)

Zn_s : réducteur, il cède 2 électrons, en subissant une oxydation $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^{-}$ (1/2 équation)

Réaction d'oxydoréduction $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} + \text{Zn}_s \rightarrow \text{Cu}_s + \text{Zn}_{\text{aq}}^{2+}$

Expérience 2 : entre les éléments cuivre et argent

1 2
3 4

Ag^+_{aq} : oxydant, il capte 1 électron, en subissant une réduction $\text{Ag}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Ag}$ (1/2 équation) $\times 2^*$

Cu_s : réducteur, il cède 2 électrons, en subissant une oxydation $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$ (1/2 équation)

Réaction d'oxydoréduction $2\text{Ag}^+_{\text{aq}} + \text{Cu}_s \rightarrow 2\text{Ag}_s + \text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$

- : pour avoir un échange parfait d'électrons entre l'oxydant et le réducteur.

Expérience 3 : entre le cuivre et l'ion nitrate

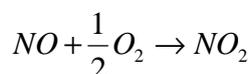


NO_3^- : oxydant, il capte ? électrons, en subissant une réduction $NO_3^- + \dots + ?e^- \rightarrow NO + \dots$ (1/2 équation) $\times ?$

Cu_s : réducteur, il cède 2 électrons, en subissant une oxydation $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ (1/2 équation) $\times ?$

Réaction d'oxydoréduction $\dots NO_3^-_{aq} + \dots Cu_s + \dots \rightarrow \dots + \dots Cu_{aq}^{2+} + \dots$

Le monoxyde d'azote NO_g , gaz incolore, est ensuite oxydé par le dioxygène de l'air, en donnant un gaz roux : le dioxyde d'azote NO_{2g} .



1- Couple redox (couple oxydant / réducteur)

1A Exemples

1A1 couple Cu^{2+}_{aq} / Cu_s

Dans l'expérience 1 l'élément cuivre joue le rôle d'oxydant, il se fait réduire.

Dans les expériences 2 et 3 l'élément cuivre joue le rôle de réducteur, il se fait oxyder.



Ces deux types de réaction font intervenir un même **couple redox** :

Couple oxydant / réducteur
Couple Cu^{2+}_{aq} / Cu_s

1A2 autres couples

Zn^{2+} / Zn ; Ag^+ / Ag ; Fe^{2+} / Fe ; Al^{3+} / Al ; Pb^{2+} / Pb ; Sn^{2+} / Sn ; Au^{3+} / Au ...

Fe^{3+} / Fe^{2+} ...

MnO_4^- / Mn^{2+} ; $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$...

PbO_2 / Pb^{2+} ...

Cl_2 / Cl^- ; Br_2 / Br^- ...

O_2 / H_2O ; C_2H_4O / C_2H_6O ...

NO_3^- / NO ; H_3O^+ / H_2 ou (H^+ / H_2) ...

1_{A3} un couple « guerrier »: $H_3O^+_{aq} / H_{2g}$ 

Dans l'ion hydronium $H_3O^+_{aq}$ celui qui « guerrie » c'est l'ion hydrogène H^+ (ou proton).

H^+ est « porté » par la molécule d'eau H_2O .

Par souci de simplification, nous utiliserons H^+_{aq} plutôt que $H_3O^+_{aq}$.

 H^+_{aq} / H_{2g}

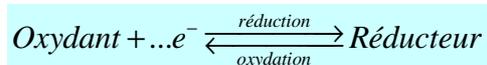
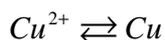
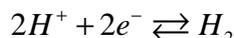
(un milieu acide sera caractérisé par la présence ...d'ions H^+_{aq})

1_B Couple et demi-équation électronique**1_{B1} intérêt et utilisation du couple**

Le couple est un « outil » pour équilibrer les équations bilan d'oxydoréduction.

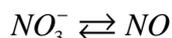
Equation bilan de la demie équation associée au couple :

- forme oxydée écrite à gauche - forme réduite écrite à droite.
- on ajoute le nombre d'électrons adéquat du côté de la forme oxydée à gauche.

**1_{B2} exemples****a- couple Cu^{2+}_{aq} / Cu_s** **b- couple H^+_{aq} / H_{2g}** 

Chaque proton H^+ capte un électron pour devenir un atome d'hydrogène H.

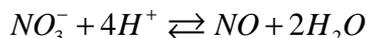
Deux atomes d'hydrogène se lient pour former une molécule de dihydrogène H_2 .

c- couple $NO_3^-_{aq} / NO_g$ 

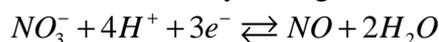
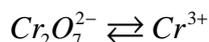
a- On équilibre l'élément oxygène O en ajoutant H_2O (eau) à droite.



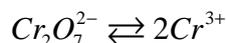
b- On équilibre l'élément hydrogène H en ajoutant H^+ (milieu acide) à gauche.



c- On équilibre les charges électriques en ajoutant le nombre d'électrons adéquat du côté de la forme oxydée à gauche.

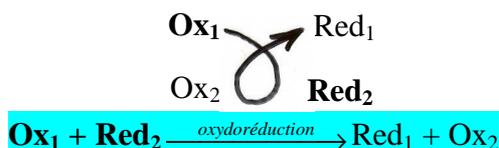
**d- couple $Cr_2O_7^{2-}_{aq} / Cr^{3+}_{aq}$** 

On équilibre l'élément chrome Cr

**1_C Couples et réaction d'oxydoréduction****1_{C1} règles d'écriture**

a- Répertorier les deux couples redox intervenant dans la réaction d'oxydoréduction.

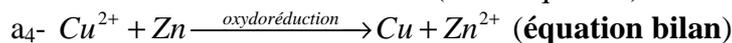
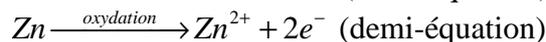
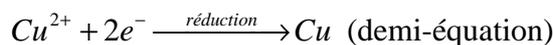
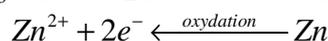
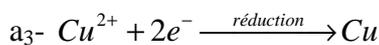
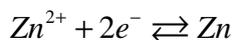
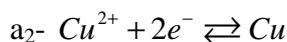
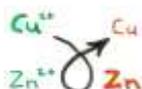
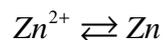
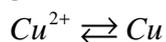
- b- Equilibrer les deux demi-équations électroniques de chaque couple rédox.
 c- Permuter les deux membres de la demi-équation électronique correspondant au couple réducteur.
 d- Réaliser les combinaisons linéaires des deux demi-équations électroniques de façon qu'aucun électron n'apparaisse dans le bilan global.



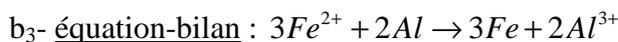
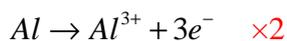
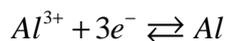
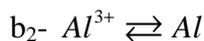
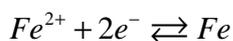
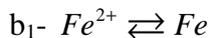
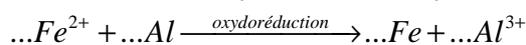
1c2 exemples

a- couples $\text{Cu}^{2+}_{aq} / \text{Cu}_s$ et $\text{Zn}^{2+}_{aq} / \text{Zn}_s$

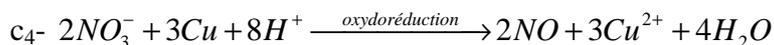
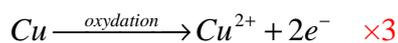
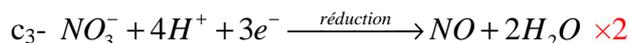
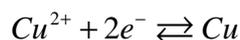
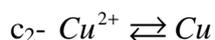
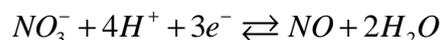
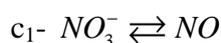
a1-



b- couples $\text{Fe}^{2+}_{aq} / \text{Fe}_s$ et $\text{Al}^{3+}_{aq} / \text{Al}_s$



c- couples $\text{NO}_3^-_{aq} / \text{NO}_g$ et $\text{Cu}^{2+}_{aq} / \text{Cu}_s$



2- Pile et potentiels

2A Observations

2A1 la première pile en 1792



Alessandro
professeur à Pavi

Une « excitation » des nerfs de grenouille est provoquée par contact avec le cuivre et le zinc d'un empilement de pièces de monnaies en bronze (alliage à base de cuivre) et de zinc, séparés par des feutres imbibés de vinaigre.

Cet empilement constitue un générateur (pile).

2A2 l'expérience 1

a- rappel

Elle montre que les ions cuivre II $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$ agissent sur le métal zinc Zn_s , tandis que les ions zinc II, $\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}}$, n'agissent pas sur le métal cuivre Cu_s .

b- nécessité d'une pile

Pour comparer les pouvoirs oxydants des couples redox, ici Cu^{2+}/Cu (ou Zn^{2+}/Zn), on réalise une pile à deux compartiments reliés par un pont salin qui assure la conductivité électrique entre les deux solutions et maintient la neutralité électrique des solutions.

c- réalisation de la pile

Pour étudier chaque couple :

- un compartiment contient le métal Cu_s (ou Zn_s) plongeant dans une solution contenant les ions cuivre II, $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$ (solution de sulfate de cuivre II), (ou les ions zinc $\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}}$, dans une solution de sulfate de zinc : $\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}} + \text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}}$).
- un compartiment réalisé avec l'électrode de référence.

2B Electrode de référence

Electrode standard à hydrogène (ESH) :

Lame (ou fil) de platine plongeant dans une solution acide ($[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq}} = 1\text{mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 0$), à 25°C

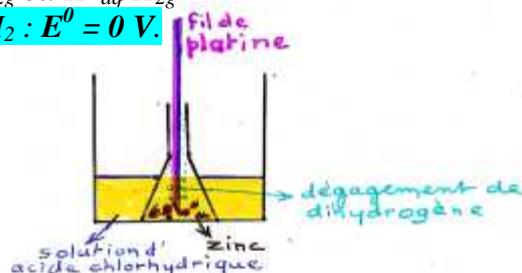
Elle est soumise à un courant gazeux de dihydrogène H_2 (pression $P = 1\text{ bar}$). (Ici H_2 est obtenu par action de l'acide chlorhydrique sur du zinc).

Elle est recouverte d'oxyde de platine qui a la propriété d'absorber H_2 .

Il y a donc sur l'électrode une couche interface $\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}/\text{H}_{2\text{g}}$.

Couple de référence : $\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}/\text{H}_{2\text{g}}$ ou $\text{H}^+_{\text{aq}}/\text{H}_{2\text{g}}$

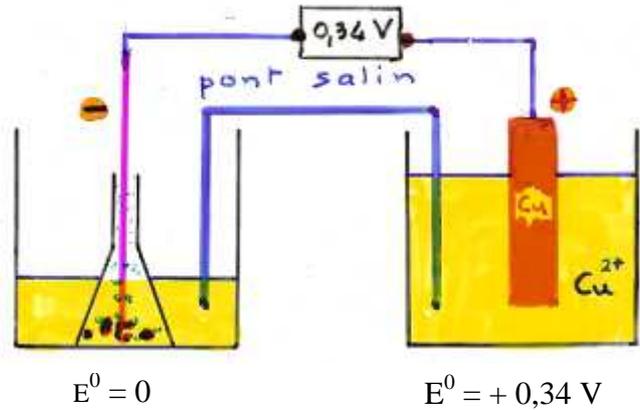
Potentiel rédox du couple H^+/H_2 : $E^0 = 0\text{ V}$.



2c Potentiel (standard) d'oxydoréduction du couple redox

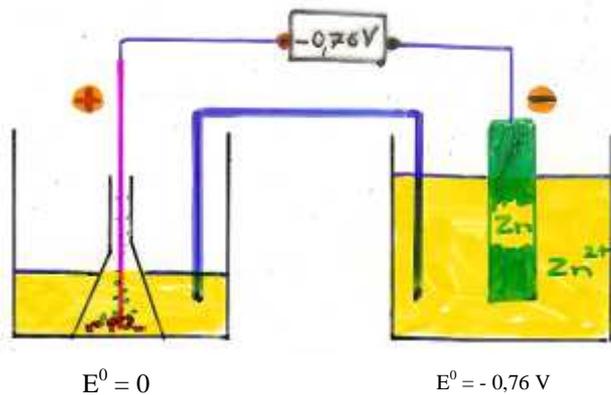
Il est donné par la lecture de la différence de potentiel $E_+ - E_-$, sur le voltmètre.

2c1 exemple 1 : couple $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}} / \text{Cu}_s$



d.d.p = $E^0 - E^0 = +0,34 \text{ V}$
 Le potentiel du couple $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}} / \text{Cu}_s$ est $E^0 = +0,34 \text{ V}$.

2c2 exemple 2 : couple $\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}} / \text{Zn}_s$



d.d.p = $E^0 - E^0 = +0,76 \text{ V}$
 Le potentiel du couple $\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}} / \text{Zn}_s$ est $E^0 = -0,76 \text{ V}$

2c3 remarque

Quand le couple redox étudié ne contient pas de métal solide, mais seulement des espèces chimiques dissoutes, on plonge une électrode de platine.

Celle-ci est inerte chimiquement, elle permet aux réactions redox de se dérouler en surface.

pouvoir croissant
de l' OXYDANT



potentiel
 $E^\circ(\text{V})$

2,87	F_2 / F^-	$\text{F}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{F}^-$	difluor/ion fluorure
2,01	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{SO}_4^{2-}$	ion peroxodisulfate/ion sulfate
1,87	$\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}$	$\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	oxyde de plomb/ion plomb
1,52	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	ion permanganate/ion manganèse
1,42	$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	ion or/or
1,36	$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	dichlore/ion chlorure
1,33	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	ion dichromate/ion chrome
1,23	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	dioxygène/eau
1,20	$\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	ion platine/platine
1,07	$\text{Br}_2 / \text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$	dibrome/ion bromure
0,96	$\text{NO}_3^- / \text{NO}$	$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	ion nitrate/dioxyde d'azote
0,81	O_2 / OH^-	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$	dioxygène/ion hydroxyde
0,80	Ag^+ / Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	ion argent/argent
0,77	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	ion fer III/ion fer II
0,54	I_2 / I^-	$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$	diiode/ion iodure
0,52	Cu^+ / Cu	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	ion cuivre I/cuivre
0,34	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	ion cuivre II/cuivre
0,19	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} / \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	éthanal/éthanol
0,17	$\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2$	$\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	ion sulfate/dioxyde de soufre
0	H^+ / H_2	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	ion hydrogène/dihydrogène
-0,13	$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	ion plomb/plomb
-0,14	$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	ion étain/étain
-0,23	$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	ion nickel/nickel
-0,44	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	ion fer II/fer
-0,74	$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	ion chrome/chrome
-0,76	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	ion zinc/zinc
-1,66	$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	ion aluminium/aluminium
-2,37	$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	ion magnésium/magnésium
-2,71	Na^+ / Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	ion sodium/sodium
-2,93	K^+ / K	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	ion potassium/potassium
-3,05	Li^+ / Li	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	ion lithium/lithium

pouvoir croissant
de REDUCTEUR

3- Réactions d'oxydoréduction

3A Importance

Oxydoréduction

Réactions d'une **grande variété** et d'une **grande importance** (les électrons sont échangés lors du choc entre les réactifs, ils ne se propagent pas dans l'air)

- combustion des carburants
- corrosion des métaux
- action des acides sur les métaux
- métallurgie (production* et affinage des métaux)
- électrochimie (piles, accumulateurs, électrolyses...)
- dosages
- échanges dans le milieu vivant
- ...

* Oxydoréduction par voie sèche :

La plupart des métaux et non métaux se trouvent sous forme d'oxydes dans la nature. Ils sont traités (réduction) pour obtenir les métaux :

Exemples :

- Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , ZnO , PbO sont réduits par $\text{C} + \text{CO}$ pour obtenir Fe , Zn et Pb .
- SiO_2 réduit par C pour obtenir Si .
- Cr_2O_7 , MnO_2 , CaO sont réduits par Al pour obtenir Cr , Mn et Ca .
- V_2O_5 réduit par Ca pour obtenir V .

3B Exemples

Réactions spontanées et **réactions provoquées** :

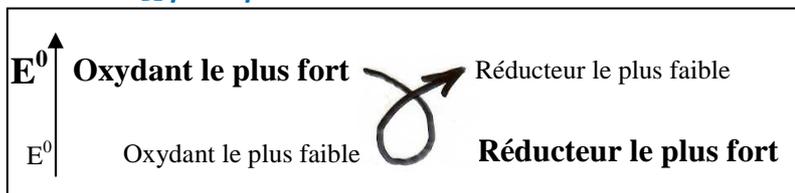
4- Réactions spontanées

4A Caractéristiques

Elles ne nécessitent aucun apport extérieur d'énergie.
Elles sont plus ou moins rapides, voire parfois très lentes.

4B Règle du gamma (γ)

4B1 principe



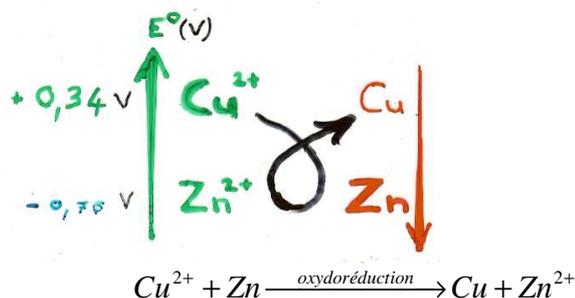
L'oxydant le plus fort possède un *potentiel électrochimique* E^0 plus élevé que le réducteur le plus fort.

Oxydant le plus fort + réducteur le plus fort → Réducteur le plus faible + Oxydant le plus faible

4B2 condition

Réaction totale : $E^0 - E^0 > 0,3 \text{ V}$.

4_{B3} exemple : couples $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}} / \text{Cu}_s$ et $\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}} / \text{Zn}_s$



4c Exemples

4_{C1} réaction entre métal et ion métallique en solution

Couple $\text{M}^{2+}_{\text{aq}} / \text{M}_{\text{étal s}}$

Exercice 1 :

Indiquer dans chaque cas s'il y a réaction entre la lame de métal et l'ion métallique de la solution ionique et, s'il y a réaction, écrire l'équation bilan :

- Lame de zinc Zn et sulfate de cuivre II ($\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}} + \text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}}$)
- Lame de fer Fe et nitrate d'argent ($\text{Ag}^{+}_{\text{aq}} + \text{NO}_3^{-}_{\text{aq}}$)
- Lame de fer Fe et sulfate d'aluminium ($2\text{Al}^{3+}_{\text{aq}} + 3\text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}}$)
- Lame de cuivre Cu et chlorure d'or ($\text{Au}^{3+}_{\text{aq}} + 3\text{Cl}^{-}_{\text{aq}}$)
- Lame de platine Pt et chlorure de zinc ($\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}} + 2\text{Cl}^{-}_{\text{aq}}$)
- Lame de zinc Zn et chlorure de plomb ($\text{Pb}^{2+}_{\text{aq}} + 2\text{Cl}^{-}_{\text{aq}}$)
- Lame de cuivre Cu et sulfate de fer II ($\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}} + \text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}}$)

Exercice 1' :

Un ami jardinier utilisait un produit chimique, du sulfate de fer $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ contenant des ions fer III, les ions ferriques Fe^{3+} .

Il eu la « bonne idée » d'utiliser ce produit pour détruire la mousse déposée sur les tuiles de la toiture de sa maison.

Mais « ne connaissant pas la règle du gamma », il n'imaginait pas que les gouttières en zinc allaient se détériorer.

- Pourquoi et de quelle façon ?
- Et si maintenant il remplaçait les gouttières en zinc par des gouttières en cuivre ? Conclusion.

Exercice 2 :

Quelle masse d'or (Au) obtient-on en faisant réagir 100 mL d'une solution de chlorure d'or ($\text{Au}^{3+}_{\text{aq}} + 3\text{Cl}^{-}_{\text{aq}}$) de concentration molaire $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ sur un excès d'argent Ag ?

Exercice 3 :

Une lame de chrome (Cr) est immergée dans une solution de chlorure de cuivre II ($\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}} + 2\text{Cl}^{-}_{\text{aq}}$). Au bout d'une heure il s'est formé 90 mg de cuivre (Cu).

- Quelle masse de chrome a disparu ?
- Sachant que la solution a une concentration molaire de $2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, quel volume de celle-ci a-t-il été utilisé ?

Exercice 4 :

On fait réagir de la poudre d'aluminium (Al) en excès sur 100 mL d'une solution de chlorure de cuivre II. Sachant que 0,3 g d'aluminium ont réagi :

- Quelle était la concentration en ion cuivre II ?

2) En déduire la concentration des ions aluminium Al^{3+} .

Exercice 5 :

On plonge une lame de **cuivre** dans 25 mL d'une solution contenant des ions argent Ag^+ de concentration molaire $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

En fin de réaction les ions argent ont disparu.

En secouant la plaque, on « décroche » le métal argent Ag qui s'y est déposé.

1) Quelle est la diminution de masse de la plaque de cuivre ?

On filtre la solution pour retenir le métal argent.

2) Calculer la masse d'argent dans le filtre.

3) Calculer la concentration des ions cuivre II présents dans le filtrat.

On ajoute au 25 mL du filtrat une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On obtient un précipité d'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

4) Ecrire l'équation bilan de la réaction de précipitation, puis calculer le volume minimum de solution d'hydroxyde de sodium qu'il faut ajouter pour précipiter tous les ions cuivre II.

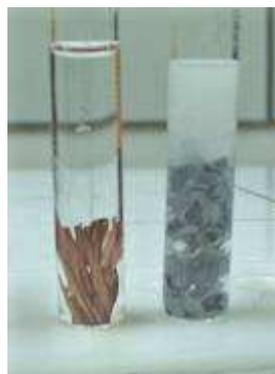
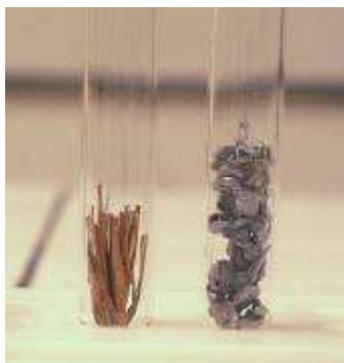
4c2 réaction entre acide et métal

Couples $\text{M}^{2+}_{\text{aq}} / \text{M}_{\text{métal s}}$ et $\text{H}^+ / \text{H}_{2 \text{g}}$

Exercice 6 : Dans l'électrode de référence écrire l'équation bilan de la réaction de l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}$) et du zinc (Zn).

Exercice 7 :

1) L'**acide chlorhydrique** réagit avec le zinc, pas avec le cuivre Cu. Pourquoi ?



2) On fait réagir dans les conditions normales 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}$) de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sur de la limaille de fer Fe en excès.

Calculer :

a- La masse de fer transformée en ions fer II_{aq} .

b- Le volume de dihydrogène H_2 qui s'est dégagé. (volume molaire gazeux : $V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$).

c- Quelle est la concentration des ions fer II présents dans les 100 mL de solution ?

Exercice 8 :

On fait réagir dans les conditions normales 0,1 L d'une solution d'acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}} + \text{NO}_3^-_{\text{aq}}$) de concentration molaire $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sur du cuivre (on obtient des ions Cu^{2+}).

Quel volume de monoxyde d'azote gazeux NO_{g} incolore est obtenu ?

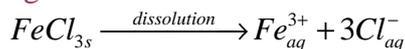
Exercice 9 :

Pour réaliser un **circuit imprimé**, on utilise une plaque recouverte de $20 \mu\text{m}$ d'épaisseur de cuivre. Considérons alors une plaque carrée de 10 cm de côté.

1) Déterminer la masse de cuivre déposée sur cette plaque.

Le circuit imprimé représente 20 % de la surface de cette plaque, et pour faire disparaître les parties de la plaque qui ne correspondent pas au circuit électrique, on plonge la plaque dans un bain de 200 mL de trichlorure de fer III ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$).

Ce bain a été obtenu en dissolvant 100 g de trichlorure de fer III dans 1 L d'eau.



2) a- Calculer la concentration en ions fer III et chlorure.

b- Calculer la quantité de matière d'ions fer III et chlorure dans les 200 mL (en moles).

Les potentiels dans les conditions standard des couples redox Cu_{aq}^{2+} / Cu et $Fe_{aq}^{3+} / Fe_{aq}^{2+}$ sont respectivement : 0,34 V et 0,77 V.

3) a- Donner la définition d'un oxydant, d'un réducteur, d'une oxydation et d'une réduction.

b- Ecrire la demi-équation électronique pour chaque couple.

c- Ecrire l'équation bilan qui traduit l'action du trichlorure de fer III sur le cuivre.

4) Déterminer les concentrations en ions Cl_{aq}^{-} , Cu_{aq}^{2+} , Fe_{aq}^{2+} et Fe_{aq}^{3+} dans le bain en fin de réaction.

$$\text{Donnée : } \rho_{Cu} = 8,9.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

Exercice 10 :

Ecrire les demi-équations électroniques des couples redox suivants :

a- $MnO_{4aq}^{-} / Mn_{aq}^{2+}$

b- $Cr_2O_{7aq}^{2-} / Cr_{aq}^{3+}$

c- $[Al(OH_4)]^{-} / Al$

d- $ClO_{aq}^{-} / Cl_{aq}^{-}$; l'ion ClO^{-} est présent dans l'eau de javel.

e- $C_2H_4O_{\ell} / C_2H_6O_{\ell}$

f- O_{2g} / H_2O

4_{C3} oxydation par voie sèche

Les échanges électroniques ne sont pas évidents à visualiser dans les équations d'oxydoréduction : combustions, oxydation par le dioxygène de l'air...

(On ne parle plus de couples redox)

Retenons, alors, que le transfert de l'élément oxygène d'une espèce chimique vers une autre traduit une oxydation.

Exercice 11 :

Ecrire l'équation bilan :

1) de la combustion du dihydrogène dans le dioxygène (on obtient de l'eau).

2) de la combustion du méthane CH_{4g} dans le dioxygène.

3) de l'oxydation par le dioxygène du monoxyde d'azote NO_g en dioxyde d'azote NO_{2g} roux.

4) de la combustion du sodium dans le dichlore, on obtient du chlorure de sodium.

5) de l'oxydation par le dioxygène de l'air...

a- ...de l'aluminium ; on obtient de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 .

b- ...du chrome ; on obtient de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , utilisé pour le traitement des bois de construction.

Calculer :

6) a- la masse d'oxyde d'aluminium obtenue à partir de 10 g d'aluminium.

b- le volume gazeux de dioxygène nécessaire pour l'oxydation de 10 L de monoxyde d'azote.

4_{C4} dosage par manganimétrie

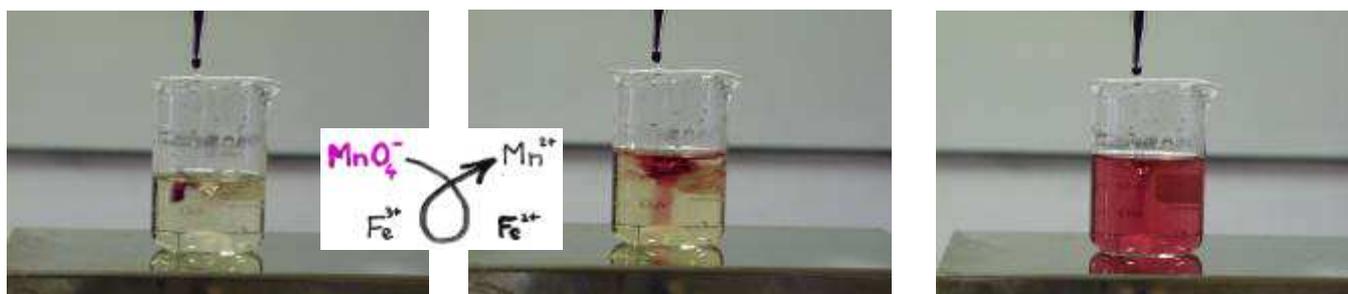
L'ion permanganate MnO_{4aq}^{-} , oxydant puissant est violet.

Quand il est réduit il se transforme en ion manganèse Mn_{aq}^{2+} incolore.

Avant l'équivalence la solution dans laquelle se produit la réaction d'oxydoréduction est incolore, les ions permanganates sont en défaut par rapport au réducteur dosé, chaque goutte ajoutée se décolore au contact du réducteur.

Après l'équivalence, les ions permanganate sont en excès par rapport au réducteur, chaque goutte ajoutée colore la solution du bécher.

A l'équivalence : réaction totale et stœchiométrique



La réaction se produit en milieu acide : on ajoute de l'acide sulfurique ($2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$).

• Exercice 12 :

On dose une solution réductrice contenant des ions fer II ($\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$) par une solution oxydante contenant les ions permanganate $\text{MnO}_4^-_{\text{aq}}$, en milieu acide ($\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}$ ou H^+_{aq}).

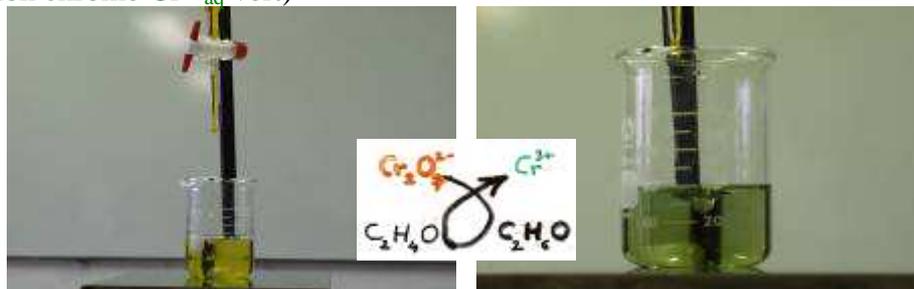
A l'équivalence on a versé 13,3 mL de solution oxydante de concentration $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ dans 10 mL de solution réductrice. (les ions fer II sont oxydés en ions fer III).

- 1) Ecrire l'équation bilan de cette réaction d'oxydoréduction.
- 2) Calculer la concentration des ions fer II présents dans la solution réductrice.
- 3) Cette solution d'ions fer II a été obtenu en faisant réagir un acide fort sur 0,0587 g de fonte.
Calculer le pourcentage de fer dans cette fonte.

4) Pourquoi pour acidifier la solution on ne peut pas utiliser l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}$), ou l'acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}} + \text{NO}_3^-_{\text{aq}}$), mais utiliser l'acide sulfurique ($2 \text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}} + \text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}}$) ?

4c5 alcootest

(Dosage de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_\ell$ par l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{\text{aq}}$ oxydant puissant orange dont le réducteur associé est l'ion chrome $\text{Cr}^{3+}_{\text{aq}}$ vert)



L'éthanol est le constituant essentiel des boissons alcoolisées, c'est un réducteur.

Il s'oxyde en éthanal $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_\ell$ en milieu acide.

« Alcootest » : des fragments de gel de silice sont imbibés d'acide sulfurique et de dichromate de potassium. La couleur initiale est orangée. Si on fait passer des vapeurs d'alcool sur ce mélange celui-ci devient vert. C'est ainsi qu'on décèle la présence d'alcool dans l'haleine humaine.

• Exercice 13 :

On dose une solution aqueuse d'éthanol par une solution contenant des ions dichromate de concentration $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu acide.

On dispose de 20 mL de solution alcoolisée.

A l'équivalence la solution devient verte, quand on a versé 25 mL de solution oxydante.

Après avoir écrit l'équation d'oxydoréduction, calculer la concentration d'éthanol.

4D Pile électrochimique

4D1 principe

On réalise deux compartiments reliés par un pont salin qui assure la conductivité électrique entre les deux solutions et maintient la neutralité électrique des solutions.

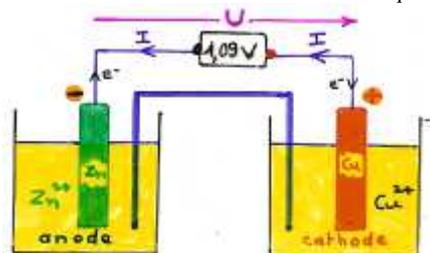
Les électrons circulent dans les métaux (électrodes : anode et cathode, et fils de connexion).

Dans les solutions aqueuses, ce sont les ions qui permettent le passage du courant.

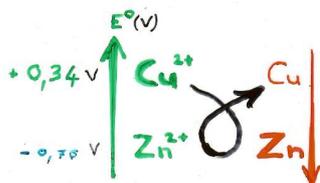
4_{D2} pile Daniell

a- description

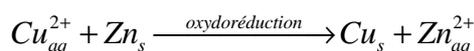
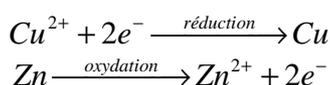
- Deux électrodes (lame de zinc Zn et lame de cuivre Cu).
- Deux solutions de sulfate de zinc II ($Zn^{2+}_{aq} + SO_4^{2-}_{aq}$) et de sulfate de cuivre II ($Cu^{2+}_{aq} + SO_4^{2-}_{aq}$).
- Un pont salin, il contient des ions K^+_{aq} et Cl^-_{aq} .



b- couples



c- fonctionnement

d- notation de la pile : $Zn_s | Zn^{2+}_{aq} || Cu^{2+}_{aq} | Cu_s$

e- tension ou différence de potentiels ou force électromotrice (f.e.m)

$$U = E^0_{Cu^{2+}/Cu_s} - E^0_{Zn^{2+}/Zn_s} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

f- quantité d'électricité transférée, traversant chaque section du circuit électrique.

$$Q = n_e \cdot F$$

Q^* : quantité d'électricité en coulomb (C)

n_e : quantité de matière d'électrons (mol) libérée

$F \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$: constante de Faraday

$$Q = I \cdot t$$

I : intensité du courant traversant la pile (A)

t : temps de fonctionnement de la pile (s)

$$F = N_A \cdot e = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Quantité d'électricité transportée par une mole d'électrons en valeur absolue.

* $Q = I \cdot t$ (Q en ampèreheure, Ah, si I en ampère et t en heure h)
(1 Ah = 3600 C)

g- bilan de matière et bilan électrique : oxydation du zinc en ions zinc II, à l'anode

Etat du système	avancement	n_{zn}	$n_{Zn^{2+}}$	n_{e^-}
Etat initial	0	n_1	0	0
Etat intermédiaire	x	$n_1 - x$	x	2x
Etat final	$x_{\max} = n_1$	0	n_2	n_3

$$x_{\max} = n_1 = n_2 = \frac{n_3}{2}$$

$$\text{et } n_3 = n_{e^-} = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot t}{F}$$

Exercice 14 :

Une pile Daniell (1836, physicien anglais) $Zn_s | Zn_{aq}^{2+} || Cu_{aq}^{2+} | Cu_s$ débite pendant 24 h (t) un courant d'intensité $I = 15$ mA.

1) Calculer la quantité d'électricité (Q) transférée en 24 h, en ampèreheures et en coulombs.

En déduire la quantité de matière d'électrons (n_{e^-}) libérée par l'anode.

2) Calculer la quantité de métal :

a- qui disparaît sur l'électrode (anode) de zinc (n_{Zn}).

b- qui apparaît sur l'électrode (cathode) de cuivre (n_{Cu}).

3) En déduire la variation de masse de chaque électrode, m_{Zn} et m_{Cu} .

4) Etablir la relation : $m = \frac{1}{2} \cdot \frac{I \cdot t \cdot M}{F}$

Exercice 15 :

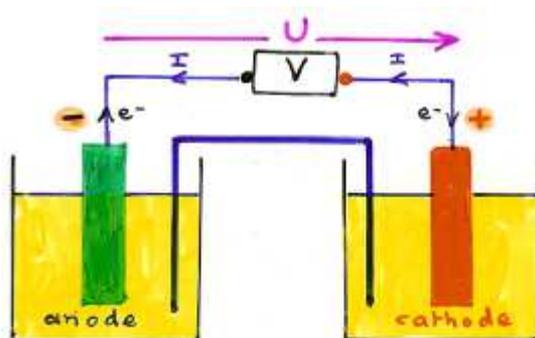
Une pile Leclanché (1868, ingénieur français) $Zn_s | NH_4^+_{aq} + Cl^-_{aq} || MnO_2_s | C_s$ contient 20 g de zinc dont 65 % ont été utilisés lorsque la pile est hors d'usage.

Calculer sa capacité en Ah.

h- remarque

Dans la pile, l'énergie libérée est cédée sous forme électrique à tout appareil lui étant connecté.

Dans le cas de la lame de zinc plongeant dans la solution de sulfate de cuivre, l'énergie libérée par la réaction chimique échauffe la solution.



$$U = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0$$

4_{D3} autres piles

- pile saline zinc-dioxyde de manganèse : Zn / MnO₂ (capacité : Q ≈ 0,7 Ah)
- pile alcaline / manganèse (capacité : Q ≈ 2,6 à 2,8 Ah)
- pile lithium / manganèse
- pile type bouton oxyde / argent
- pile type bouton zinc / air

Exercice 16 :

Calculer les f.e.m des piles suivantes :

- $Ni_s \mid Ni_{aq}^{2+} \parallel Ag_{aq}^+ \mid Ag_s$
- $Zn_s \mid Zn_{aq}^{2+} \parallel Fe_{aq}^{3+} \mid Fe_{aq}^{2+} \mid Pt_s$
- $Zn_s \mid Zn_{aq}^{2+} \parallel Mn_{aq}^{2+} \mid MnO_4^- \mid Pt_s$

Exercice 17 :

On dispose d'une **électrode standard à hydrogène**, d'une électrode d'argent et d'une électrode de zinc. En couplant l'électrode à hydrogène et l'électrode d'argent on obtient une pile de 0,8 V de f.e.m, le pôle + étant l'argent.

En couplant l'électrode d'argent et l'électrode de zinc on obtient une pile de 1,56 V de f.e.m, le pôle + étant l'argent.

- 1) Qu'appelle-t-on électrode standard à hydrogène ?
- 2) Quel sera le potentiel d'électrode attribué à l'électrode d'argent ? à l'électrode de zinc ?
- 3) On considère la pile $Zn_s \mid Zn_{aq}^{2+} \parallel Ag_{aq}^+ \mid Ag_s$
 - a- Qu'appelle-t-on anode ? écrire la demi-équation redox à l'anode.
 - b- Qu'appelle-t-on cathode ? écrire la demi-équation redox à la cathode.
- 4) On fait débiter la pile.
 - a- Ecrire sa réaction de fonctionnement.
 - b- Préciser sur un schéma le sens du courant, l'anode, la cathode et les polarités de la pile.

• Exercice 18 :

Une pile alcaline zinc-dioxyde de manganèse a les caractéristiques suivantes :

- f.e.m = 6,0 V
- capacité : 0,10 Ah
- puissance maximale : 0,20 W

Les réactions se produisent aux électrodes en zinc et en carbone entouré de MnO₂ sont :

- électrode de zinc : $Zn_s + 4OH_{aq}^- \rightarrow [Zn(OH)_4]_{aq}^{2-} + 2e^-$
- électrode de carbone : $2MnO_{2s} + 2H_2O_l + 2e^- \rightarrow 2Mn(OH)_{2s} + 2OH_{aq}^-$

- 1) Sur quelle électrode se trouve la borne positive ?
- 2) Désigner le type de la réaction qui se produit sur chaque électrode.
- 3) Quelle est la quantité Q, exprimée en coulombs, que peut fournir la pile ?
- 4) Combien de temps peut-elle fonctionner à pleine puissance, la f.e.m restant constante ?
En déduire l'énergie que peut fournir la pile.
- 5) Calculer les masses minimales de zinc et de dioxyde de manganèse que la pile doit contenir afin de pouvoir fournir toute la quantité d'électricité disponible.

Donnée : charge électrique d'une mole d'électrons en valeur absolue : $9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

5- Réactions provoquées

5A Caractéristiques - Exemples

Elles nécessitent l'apport extérieur d'énergie.

Une tension est imposée par un générateur.

C'est le cas des électrolyseurs et des accumulateurs (batteries rechargeables, contrairement aux piles).

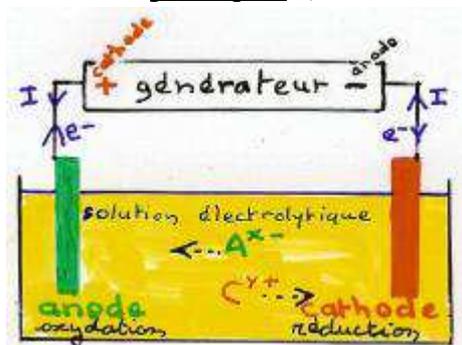
5B Electrolyse

5B1 principe

Alimenter deux électrodes plongeant dans un électrolyte liquide (aqueux ou non) par un générateur extérieur.

Elle permet de réaliser une réaction d'oxydoréduction inverse des réactions spontanées de l'énergie électrique au système chimique.

(la réaction est « provoquée »)



5B2 espèces réagissantes aux électrodes

- ions ou molécules en solution
- métal des électrodes
- solvant

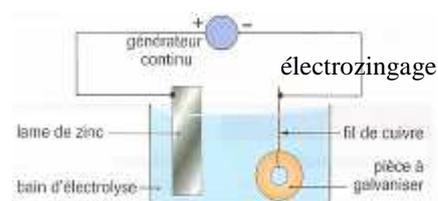
5B3 espèces apparues aux électrodes

- gaz (quand ils sont peu solubles dans l'eau)
- solides (recouvrement d'électrodes)
- dissoutes dans le solvant.

5B4 applications industrielles

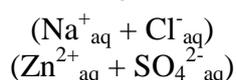
(*électrochimie et électrometallurgie*)

- préparation de corps simples : Zn_s , Na_s , Al_s , Cl_{2g} , O_{2g} , N_{2g} , F_{2g} ,
- de corps composés : eau de javel, permanganate de potassium,...
- dépôt métallique : galvanostégie
argenture, chromage, cuivrage, dorure, étamage, nickelage, zingage,
- galvanoplastie : reproduction d'objets à l'identique.
- oxydation anodique : traitement de surface, aluminium aluminisé par Al_2O_{3s} ,...
- affinage électronique : purification de l'argent, du cuivre, de l'or,...
- polissage...



5B5 exemples

a- électrolyse de solution aqueuse à électrodes inertes



b- électrolyse ignée (électrolyte fondu)

$\text{NaCl}_\ell, \text{MgCl}_2_\ell, \text{Al}_2\text{O}_3_\ell, \dots$ Le métal obtenu ne réagit pas avec l'eau.

c- électrolyse de solution aqueuse à électrode soluble

Pour obtenir des métaux de grande pureté.

Le métal de l'anode est oxydé sous forme d'ions qui se solubilisent dans l'électrolyte.

Les ions ainsi formés migrent puis sont réduits au niveau de la cathode où se forme le dépôt métallique.

d- placage métallique électrolytique

Pour recouvrir un objet conducteur placé à la cathode. L'électrolyte contient des ions métalliques du métal que l'on veut déposer en solution aqueuse.

Le temps de réaction permet d'ajuster l'épaisseur du dépôt métallique souhaité.

Exercice 19 :

On désire faire l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de cuivre II en utilisant une électrode inerte de graphite (C_s) comme anode et une électrode de cuivre Cu comme cathode.

1) Faire un schéma du montage

a- en précisant où se trouve l'anode et la cathode

b- en indiquant le sens du courant et celui du déplacement des électrons.

2) Ecrire les demi-équations au niveau de chaque électrode, ainsi que l'équation bilan de l'électrolyse.

3) Au bout de 10 minutes de fonctionnement de l'électrolyseur, le dépôt de cuivre a pour masse 635 mg.

a- quelle quantité de matière d'ions cuivre II ont été transformés en métal cuivre ?

b- déterminer le volume de dichlore gazeux dégagé. (volume molaire $V_m = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$)

4) Calculer l'intensité du courant qui circule dans les fils de jonction.

Exercice 20 :

On dispose :

- d'un générateur de courant continu
- d'un récipient contenant une solution de sulfate de cuivre II
- de deux électrodes : l'une en fer et l'autre en cuivre
- de fils conducteurs

1) Préciser ce qui se passe à chaque électrode.

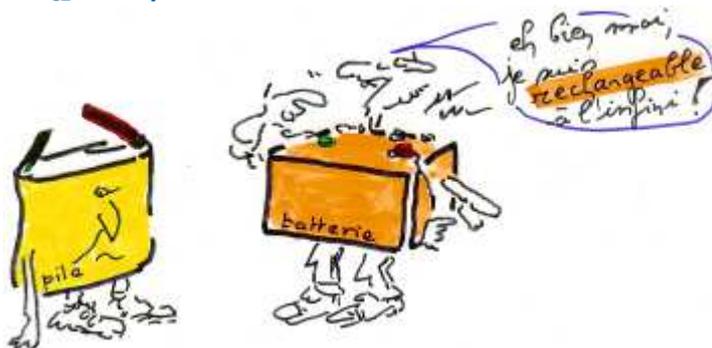
(la galvanoplastie est le dépôt de cuivre sur le fer)

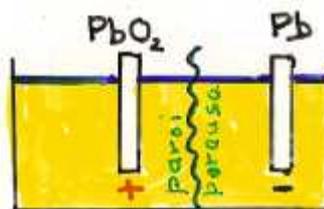
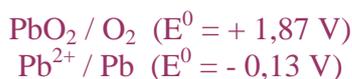
2) Faire le schéma de ce montage en précisant les polarités du générateur.

3) Compléter le schéma en précisant : anode, cathode, oxydation et réduction.

5c Accumulateur**5c1 principe**

Un accumulateur fonctionne à la fois, en générateur et en électrolyseur.

5c2 exemple



• Exercice 21 :

Un élément d'**accumulateur au plomb** est constitué d'une plaque positive dont la grille en plomb Pb_s est remplie d'une pâte d'oxyde de plomb PbO_{2s} et d'une plaque négative dont la grille au plomb est remplie de pâte de plomb.

L'électrolyte est l'acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_{4\ell}$.

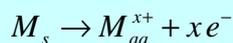
- 1) Ecrire le symbole de cet élément d'accumulateur et calculer sa f.e.m.
- 2) Sachant qu'un accumulateur est formé de 6 éléments montés, calculer sa f.e.m.
- 3) Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction lorsque l'accumulateur débite, il fonctionne alors en **générateur**.
- 4) Calculer les variations de masse de plomb et d'oxyde de plomb lorsque l'accumulateur débite un courant d'intensité $I = 80 \text{ A}$ pendant 10 s.
- 5) Calculer la quantité de matière d'ions hydrogène H^+_{aq} qui ont réagi.
En déduire la masse d'acide utilisée.
- 6) Un accumulateur peut être rechargé. Il fonctionne alors en **électrolyseur**.
Il suffit de le brancher en opposition avec un générateur de courant continu de f.e.m $> 12 \text{ V}$.
Ecrire l'équation bilan de la réaction de la réaction d'oxydoréduction.

6- Corrosion des métaux et alliages

6A Principe

Ensemble des modifications physicochimiques qu'ils subissent sous l'influence de leur environnement. Elle correspond à une **oxydation**, ils sont transformés en oxydes, carbonates, sulfures, sulfates...

Demi-équation d'oxydation



Les atomes sont transformés en ions.

6B Exemples de corrosion

Ces ions peuvent se retrouver :

- dans un solide ionique (**corrosion sèche**)
- en solution aqueuse (**corrosion humide**), dans laquelle parfois on obtient des solides ioniques.

6C Caractéristiques

Phénomène complexe, qui dépend de l'état de surface du métal, mais aussi du pH, de la concentration des ions, des gaz présents, des bactéries, de la température...

6D Nécessité d'un oxydant

Un **oxydant** est nécessaire, il captera les électrons :

- dioxygène de l'air, éventuellement dissout dans l'eau.
- l'eau acide.
- bactéries d'origine végétale ou animale...

6E Son importance...

« Chaque année, 20 % de la production d'acier (alliage à base de fer), sert à remplacer les installations corrodées... Chaque seconde, environ 2 tonnes d'acier passent à l'état de rouille, corrosion bien plus importante en bord de mer et en zone urbaine ».

Exercice 22 :

1) Ecrire les demi-équations d'**oxydation** du fer, du zinc et de l'aluminium.

Calculer les quantités de matière d'électrons (en moles) libérées par l'oxydation de 100 g de chacun de ces trois métaux.

2) En déduire les quantités d'électricité Q transportées. ($1 F \approx 96500 C.mol^{-1}$)

6F Corrosion humide

Par tout agent susceptible d'attaquer le métal en présence d'eau.

6F1 Corrosion chimique

(la plus courante)

a- principe

Il se forme des piles de corrosion.

Les deux électrodes sont en contact (elles sont court-circuitées).

b- exemples**b₁ aluminium, cuivre**

L'aluminium Al, est attaqué par le dioxygène pour donner l'alumine Al_2O_3 (oxyde d'aluminium).

Le cuivre Cu_s , est attaqué par le dioxygène et le dioxyde de carbone se recouvre de « vert de gris », composé complexe d'hydroxyde de cuivre I et de carbonate de cuivre II.

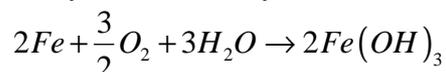
Sur l'aluminium, le cuivre,...un film continu, isole le métal et le protège d'une attaque en profondeur.

b₂ fer

a- La rouille se forme à partir de l'action combinée du dioxygène et de l'eau.

Sa composition est mal définie, elle n'est pas la même en zone rurale ou en zone urbaine.

Elle contient essentiellement de l'hydroxyde de fer III hydraté.

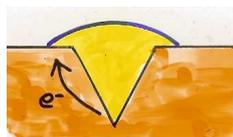


b- Attaque par dioxygène O_2 , il se forme une pile de concentration :

La corrosion du métal a lieu à l'endroit où l'eau est la moins aérée (anode).

Par contre le dioxygène de l'air est réduit au niveau de la partie la plus aérée (cathode).

Les électrons circulent de l'anode vers la cathode.



c- Attaque par $H_3O^+_{aq}$ (H^+_{aq})...et voilà les pluies acides :

L'air contient des acides produits par les combustions et par les industries diverses.

(en 1950, il tombait annuellement sur Paris, une quantité d'acide équivalente à 400000 tonnes, 750000 sur Londres)



Plus le pH diminue, plus la solution devient acide et plus la solution est corrosive.

Exercice 23 :

1) Ecrire la demi-équation de **réduction** des ions hydronium $H_3O^+_{aq}$ (ou des ions hydrogène H^+_{aq}).

2) Calculer la quantité de matière d'électrons captée par la réduction de 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $1.10^{-2} mol.L^{-1}$.

Exercice 24 :

- 1) Ecrire les équations bilan d'oxydoréduction :
 - a- action du dioxygène O_2 sur le fer, en milieu acide.
 - b- action du dioxygène O_2 sur l'aluminium, en milieu neutre.
 - c- action des pluies acides (contenant les ions hydronium) sur le fer.
- 2) Calculer la masse :
 - a- de dioxygène nécessaire à l'oxydation de 100 g de fer.
 - b- d'aluminium oxydée par 100 g de dioxygène.
 - c- de fer oxydée par 1 m^3 de pluies acides de $\text{pH} = 5$.

Exercice 25 :

Le zinc et le cuivre sont parfois utilisés en tôle pour la couverture des immeubles.

En milieu industriel les pluies acides peuvent être très acides et il a été établi, dans une zone où la pluie a un pH égal à 3, que la masse m de zinc attaqué est donnée par la relation : $m = K.S.t$ dans laquelle :

- $K = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ kg.m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ est le coefficient d'attaque spécifique du métal,
- S est l'aire, en m^2 , de la pièce métallique soumise à l'action des pluies,
- t est la durée d'exposition en années.

$$\text{Données : } \rho_{\text{Zn}} = 6860 \text{ kg.m}^{-3} ; M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{V}; E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{V}; E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^0 = 0\text{V}$$

- 1) Expliquer pourquoi le zinc est attaqué par les pluies acides et dire si le cuivre l'est également.
- 2) Sachant que seule la face externe est soumise à l'action des pluies, calculer :
 - a- La perte de masse annuelle d'une plaque de zinc d'épaisseur $e = 1,0 \text{ mm}$, de longueur $L = 2,00 \text{ m}$ et de largeur $\ell = 0,25 \text{ m}$.
 - b- La perte d'épaisseur en un an.
 - c- La durée de vie maximale d'une tôle.
- 3) a- Ecrire l'équation de la réaction entre les ions hydronium et le zinc.
 - b- Calculer la quantité d'ions hydronium (en moles), qui réagit en un an avec la tôle de zinc.
 - c- En déduire le volume d'eau de pluie ayant réagi avec le zinc en un an.

6F2 Corrosion électrochimique

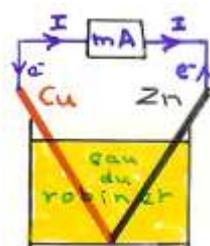
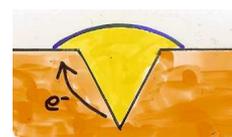
Il se forme une pile à électrodes dissemblables :

Deux métaux différents en contact baignent dans une solution électrolytique.

C'est le métal de potentiel électrochimique le plus faible qui est oxydé.

Il existe un courant de corrosion, qui dépend de la surface immergée de chaque métal.

0,34 V	Cu^{2+}/Cu	Cu et Fe (attaqué)
- 0,44 V	Fe^{2+}/Fe	
- 0,76 V	Zn^{2+}/Zn	Fe et Zn (attaqué)



Cu et Zn (attaqué)

Exercice 26 :

Un ami a relié « directement » un tuyau de cuivre Cu au serpentin en acier (alliage à base de fer Fe) de son chauffe-eau.

Quelques mois plus tard une « fuite » se produit : sur quel métal ? Pourquoi ?

Exercice 27 :

Pourquoi « au lycée » plusieurs années après leur installation, a-t-on trouvé des tuyaux de cuivre « percés » ? (*les eaux creusoises sont acides et elles contiennent du dioxygène dissout*)

Ecrire l'équation bilan de cette réaction d'oxydoréduction.

6_{F3} Facteurs favorisant la corrosion

a- Pile de température, quand une pièce métallique possède deux parties situées à des températures très différentes.

b- Soudures, qui diminuent la résistance du métal.

c- Bactéries (flaviobactérium), Ultra-Violets,...qui facilitent la corrosion.

6_G Lutte contre la corrosion**6_{G1} son rôle**

Les mécanismes de formation de la rouille sont mieux connus.

Les méthodes de protection sont plus sûres et plus efficaces.

Utilisation croissante d'aciers inoxydables, quand techniquement et économiquement possible.

(*alliages fer-carbone, auquel on rajoute du chrome, du nickel, du molybdène...pour les protéger*)

6_{G2} protection physique

(le métal à protéger n'est pas à nu)

a- revêtement non métallique

Revêtement passif, par une couche (de peinture, de vernis, d'émail, de plastique) étanche, dont le rôle est de créer une barrière électrique entre le métal et le milieu environnant.

Les peintures à base de métaux lourds (minium de plomb, chromates de plomb ou de zinc) très utilisées sont remplacées par des revêtements organiques (polyéthylène, résines époxy...) moins toxiques.

« Dès que le revêtement disparaît, il n'y a pas de protection »

b- revêtement métallique

(déposé par électrolyse, par immersion, par projection,...)

b₁ métal moins réducteur

Ce métal (moins réducteur), a un potentiel électrochimique plus élevé que celui du métal à protéger. (Ag : argenture ; Cr : chromage ; Cu : cuivrage ; Sn : étamage ; Ni : nickelage...)

« Dès qu'une altération mécanique (piqûre, rayure) apparaît, il n'y a plus de protection »

Il se forme une pile de corrosion, le métal à protéger est oxydé.

b₂ métal plus réducteur

Ce métal (plus réducteur), a un potentiel électrochimique moins élevé que celui du métal à protéger. (*galvanisation* par du zinc)

« Dès qu'une altération mécanique apparaît, la protection existe tant que le revêtement n'est pas totalement détruit »

Il se forme une pile de corrosion, le métal protecteur est oxydé, pas le métal à protéger.

Exercice 28 :

1) Le fer étamé est du fer Fe recouvert d'une couche d'étain Sn.

a- Est-il protégé contre la corrosion ?

b- Que se passe-t-il si la couche d'étain n'est pas parfaitement continue ?

2) Le fer galvanisé est du fer Fe recouvert de zinc Zn.

a- Est-il protégé contre la corrosion ?

b- Que se passe-t-il si la couche de zinc n'est pas parfaitement continue ?

Exercice 29 :

Quatre pièces en fer sont situées à l'intérieur d'un réservoir rempli d'eau.

Elles ont été protégées respectivement :

- l'une par un revêtement de cuivre Cu
- l'autre par un revêtement d'étain Sn
- la troisième par un revêtement de nickel Ni
- la dernière par un revêtement de zinc Zn

Si ces revêtements sont rayés jusqu'au fer, la protection de ces quatre objets contre la corrosion sera-t-elle assurée ?

6G3 protection par transformation superficielle**a- phosphatation**

Avec la phosphatation (parkérisation), le métal est immergé dans une solution chaude de sulfates de zinc, de fer, de manganèse. Il se forme une pellicule de phosphates complexes inaltérables, bons supports pour la peinture (*carrosserie de voiture...*).

b- aluminium anodisé

On renforce la couche protectrice en réalisant une électrolyse où la pièce d'aluminium à protéger joue le rôle d'anode (*construction...*).

c- passivation

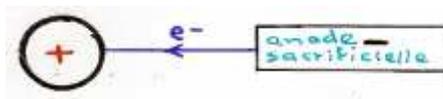
Avec des oxydants puissants (CrO_4^{2-} , MnO_4^- , ...), on crée des oxydes peu poreux qui protègent le métal de la corrosion en profondeur.

La vitesse de corrosion est notablement ralentie par la présence de ce film passif par rapport à ce qu'elle serait en l'absence de ce film.

Cette oxydation est parfois naturelle, c'est le cas des armatures métalliques dans les bétons par diffusion de CO_2 .

6G4 protection électrochimique

(le métal à protéger est à nu)

**a- par anode sacrificielle**

(anode consommable)



Le métal à protéger est relié électriquement à un autre métal de potentiel électrochimique moins élevé. Il se forme une pile de corrosion dont l'anode se situe au niveau de ce métal de potentiel électrochimique moins élevé.

A l'anode le métal se fait oxyder en ions.

« La protection cesse dès que l'anode est consommée »

(*protection de la coque des bateaux, des écluses, des canalisations et cuves enterrées,...*)

Exercice 30 :

Pour protéger une **canalisation en fonte** (alliage à base de fer Fe) enterrée dans le sol, de la corrosion, on la relie à une électrode de magnésium (Mg) de masse $m = 10$ kg, elle aussi enterrée.

- 1) Ecrire la réaction qui a lieu sur le magnésium, montrer que la canalisation est protégée contre les agressions oxydantes..

Le courant de corrosion dans le fil de plomb qui relie la canalisation à l'électrode de magnésium a une intensité $I = 60$ mA.

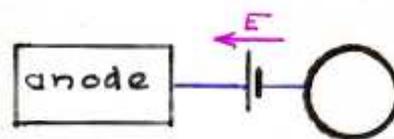
- 2) Après avoir calculé la quantité de magnésium oxydé (n_{Mg}), la quantité d'électrons (n_{e^-}) libérée par l'anode, la quantité d'électricité (Q) transférée, calculer la durée de vie « théorique » (t) de l'électrode de magnésium. ($F \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

3) Etablir la relation : $t = 2 \cdot \frac{m \cdot F}{I \cdot M}$

4) Peut-on remplacer le magnésium par du plomb Pb ?

b- par pôle - d'un générateur

(protection cathodique)



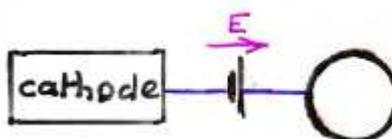
Le métal à protéger est relié au pôle négatif d'un générateur (redresseur).

Il est inclus dans un circuit électrique de façon à recevoir des électrons.

L'anode inerte est en fer, en graphite,...

c- par pôle + d'un générateur

(protection anodique)



Cette technique n'est applicable qu'aux métaux passivables.

Son avantage est que le courant circulant est plus faible, l'énergie consommée est donc diminuée.

• Exercice 31 :

Une pompe immergée de forage est suspendue au bout d'un câble d'acier (alliage à base de fer) dans un tube de fer de 100,0 mm de diamètre intérieur et de 3,0 mm d'épaisseur.

La surface de l'eau est à environ 2 à 3 m au-dessus de la pompe.

Le propriétaire craignant une cassure du câble par corrosion et la perte de sa pompe imagine la solution suivante : « il relie le câble et le tube par un générateur de tension continue qui fournit alors un courant d'intensité $I = 5,0 \text{ mA}$, dans le circuit constitué par ces éléments et l'eau du forage ».

1) a- Ecrire la demi-équation électronique correspondant au couple $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}} / \text{Fe}_s$.

b- A quel type de réaction appartient-elle ?

c- Préciser le sens de la demi-équation correspondant à la corrosion du fer.

L'acier du câble et le tube de fer du tube sont susceptibles de subir cette réaction, mais dans cette application particulière, c'est le tube qui devra assurer la protection du câble.

2) a- Sur un schéma du circuit où câble et tube seront simplement représentés par des électrodes, indiquer la borne du générateur qui doit être reliée au tube pour que le câble ne subisse pas la corrosion.

Justifier.

b- On indiquera aussi l'anode, la cathode, le sens de circulation des électrons et du courant.

c- Comment appelle-t-on ce type de protection ?

3) a- Calculer la quantité d'électricité transportée au bout d'un an.

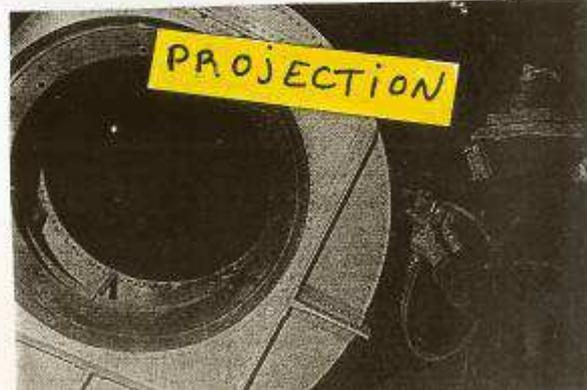
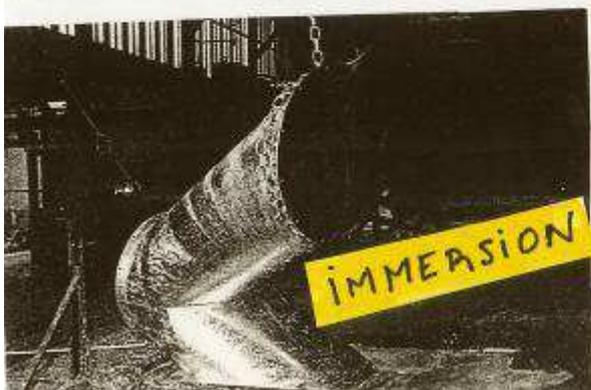
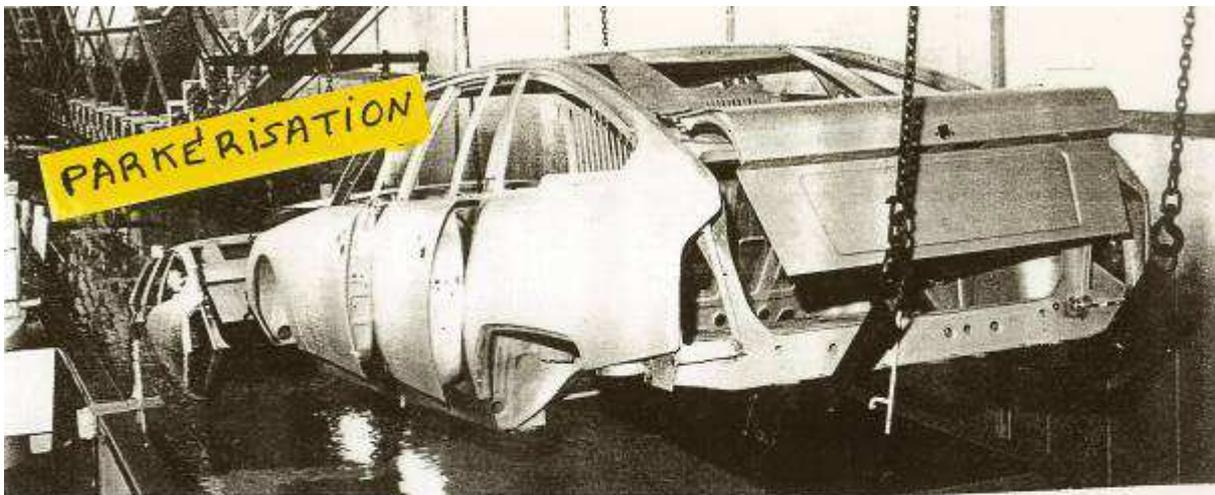
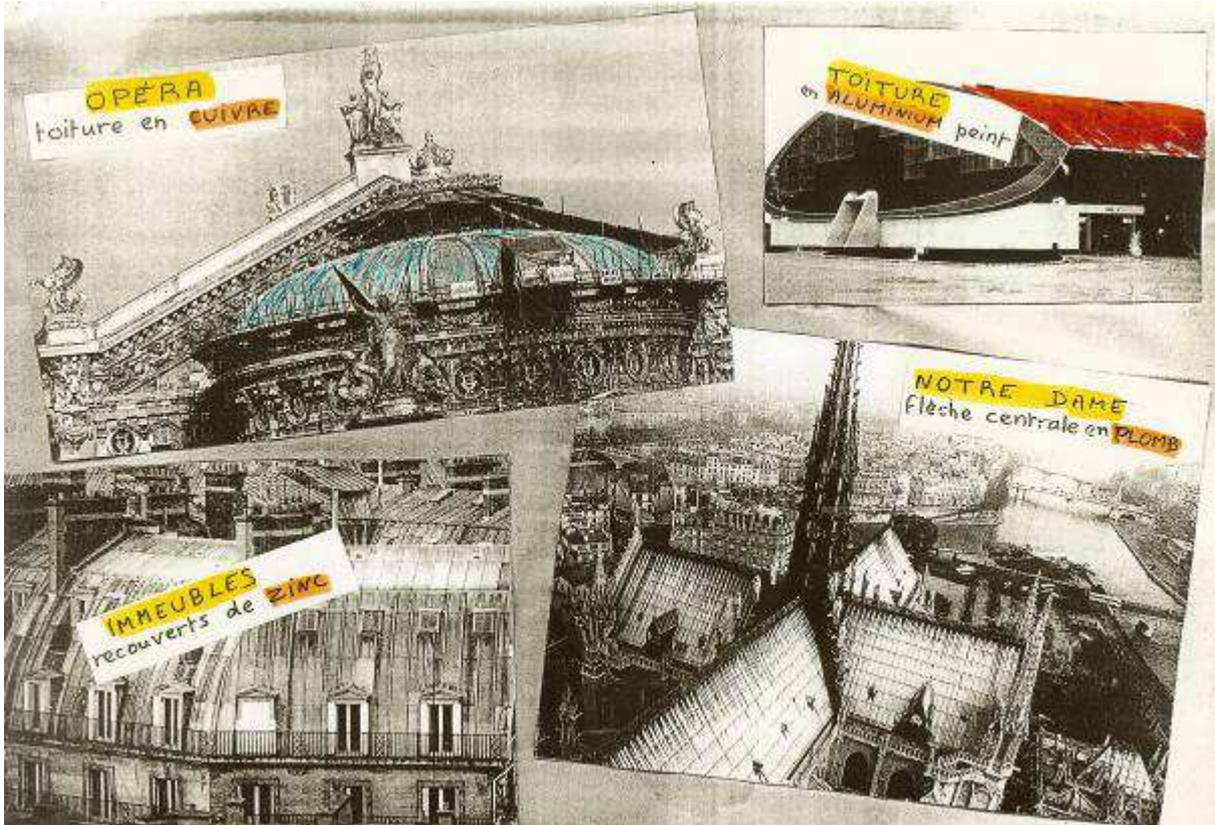
En déduire la masse de fer qui aura alors disparu sur le tube.

b- Comparer à la masse d'un mètre linéaire de tube.

Données :

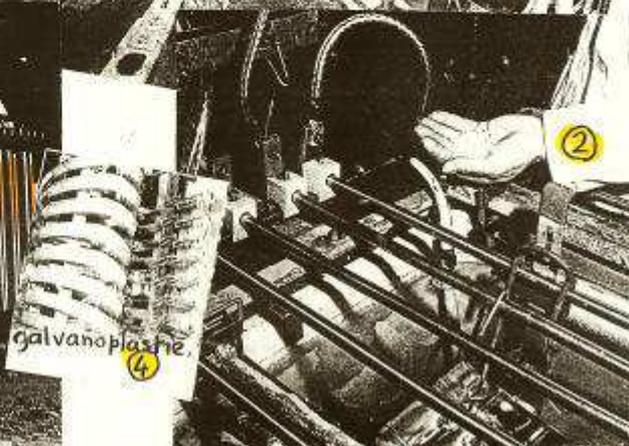
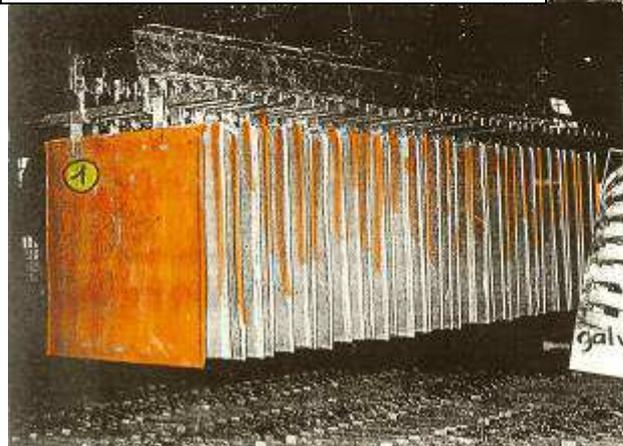
$$1 F \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1} ; \rho_{\text{fer}} = 7,8 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3} ; \text{durée d'un an} : 3,15 \cdot 10^7 \text{ s}$$

7 DOCUMENTS



ELECTROLYSE

- 1) électrolyse industrielle
- 2) argenture d'un seau à glace
- 3) affinage du cuivre :
 - cathode en Cu pur
 - anode en Cu impur
 - impuretés dissoutes dans la solution
- 4) galvanoplastie (pare chocs)



galvanoplastie
4



Argenture de couverts