

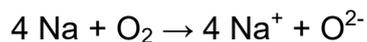
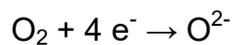
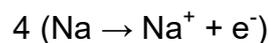
OXYDOREDUCTION PAR VOIE SECHE

I. Réactions d'oxydoréduction par voie sèche

Certaines réactions d'oxydoréduction font intervenir des molécules neutres tandis que d'autres se soldent par un transfert d'électrons utilisant des ions. Dans tous les cas, lorsque celles – ci se font en absence d'eau, on parle de réactions d'oxydoréduction par voie sèche.

1. Exemple 1 : Combustion du sodium

Du sodium, chauffé, brûle dans le dioxygène sec avec une flamme jaune. Il se forme une poudre blanche, de l'oxyde de sodium Na_2O , solide à structure ionique, constitué d'ions sodium Na^+ et d'ions oxygène O^{2-} . On peut donc écrire :



La première demi-équation indique l'oxydation du sodium, et la deuxième la réduction du dioxygène : il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction, qui s'effectue en absence d'eau, donc par voie sèche.

2. Exemple 2 : Combustion du carbone

Le carbone brûle aussi complètement dans le dioxygène, suivant l'équation bilan : $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

Il n'y a pas de transfert d'électrons mais par comparaison avec la combustion du sodium, nous dirons qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction par voie sèche, dans laquelle le carbone, qui prend l'oxygène, est le réducteur, et le dioxygène l'oxydant :

- Réducteur : corps qui prend de l'oxygène
- Oxydant : corps qui donne de l'oxygène

II. Electronégativité

1. Définition

L'électronégativité d'un élément caractérise l'aptitude de son atome à attirer des électrons vers lui.

2. Echelle de Pauling

L'échelle de Pauling est une [échelle](#) de l'[électronégativité](#) largement utilisée. Elle fut originellement développée par [Linus Pauling](#) en [1932](#).

Selon Pauling, la différence d'électronégativité entre les éléments A et B a pour

expression :

$$\Delta\chi_{AB} = 23,6 (\chi_A - \chi_B)$$

Où χ_A et χ_B représentent les électronégativités des éléments A et B.

III. Nombre d'oxydation

1. Définition

- Cas d'un ion simple:

Le nombre d'oxydation (n.o) d'un élément dans un ion monoatomique est égal à la charge de l'ion.

Exemple : Na^+ , n.o (Na) = +I ; Cl^- , n.o (Cl) = -I

- Cas des molécules:

Le nombre d'oxydation d'un élément dans une molécule est la charge fictive qui serait présente dans un atome de l'élément si les électrons de chaque liaison covalente étaient attribués à l'atome le plus électronégatif.

Exemple : H – Cl

$$\chi(\text{H}) = 2,2 < \chi(\text{Cl}) = 3,2$$

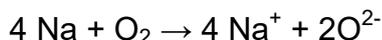
Donc $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$; n.o (H) = +I et n.o (Cl) = -I

Remarque :

- Le n.o de l'oxygène dans la plus part des composés est égal à -II
- Dans une molécule la somme des n.o des différents atomes est nulle
- Dans un ion polyatomique, la somme des n.o des différents atomes est égale à la charge de l'ion
- Le n.o d'un élément dans un corps pur simple est nul

2. Evolution des nombres d'oxydation

Exemple : oxydation du sodium



n.o : 0 0 +I -II

Na est oxydé et son n.o a augmenté tandis que O est réduit et son n.o a diminué.

- L'oxydation correspond à une augmentation du n.o
- La réduction correspond à une diminution du n.o
- Un oxydant est une espèce chimique qui contient un élément dont le n.o peut diminuer
- Un réducteur est une espèce chimique qui contient un élément dont le n.o peut augmenter
- Dans une réaction d'oxydoréduction les n.o des éléments qui participent à la réaction varient.

3. Equilibre d'une réaction rédox

Pour équilibrer l'équation d'une réaction d'oxydoréduction, on peut procéder ainsi:

- ✓ On classe les couples rédox et on applique la loi du Gamma ;
- ✓ On cherche les éléments oxydés et réduits puis on calcule les variations des nombres d'oxydation ;
- ✓ On cherche les plus simples coefficients stœchiométriques relatifs à l'oxydant et au réducteur ;
- ✓ On écrit que la somme algébrique des n.o des éléments oxydés et réduits est nulle
- ✓ On équilibre enfin les autres éléments et les charges.

IV. Corrosion des métaux

1. Définition

Les pierres et les métaux sont altérés par le milieu qui les entoure.

L'ensemble des actions physico-chimiques qui produit la détérioration de ces matériaux porte le nom de corrosion.

Il s'agit d'un problème économique très important : la corrosion impose la réfection des façades des monuments historiques, la réparation des coques de navires, le remplacement des conduites enterrées, etc....

Remarque : Les métaux ne résistent pas de la même façon à la corrosion :

- Les métaux "nobles" (or, platine) y sont pratiquement insensibles.
- Certains métaux (aluminium, zinc...) sont protégés par une mince couche d'oxyde imperméable à la plupart des agents extérieurs, car ces métaux ne s'oxydent qu'en surface.
- Sous l'action de l'air humide, le fer rouille. Cette réaction forme une couche poreuse, qui ne protège donc pas le métal : l'attaque continue en profondeur jusqu'à la destruction totale de la pièce.

2. Causes de la corrosion

a. Corrosion chimique

Elle est due à l'action directe des liquides et des gaz sur les parois du récipient qui les contient.

Le stockage et le transport des produits "agressifs" nécessitent l'utilisation de matériaux spéciaux (verre, matières plastiques, aciers inoxydables...) qui évitent ce type de corrosion.

b. Corrosion électrochimique

La vapeur d'eau, contenue dans l'atmosphère, se condense à la surface froide des métaux. Les gaz et les poussières, véhiculés par l'air, se dissolvent dans cette eau : le métal se recouvre d'une solution ionique.

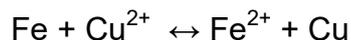
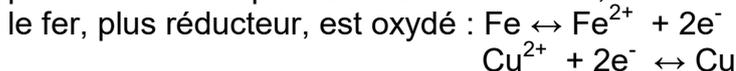
S'il existe deux couples oxydo-réducteurs différents, il y aura formation d'une pile électrochimique, avec dissolution, à la borne négative, du métal le plus réducteur.

Ce type de corrosion s'applique en particulier au fer et à ses alliages, qui sont des matériaux de construction très importants et très utilisés.

Il suffit d'une petite impureté (ou inclusion) à la surface pour que l'attaque commence.

Exemple 1 :

L'inclusion est constituée d'un métal moins réducteur que le fer, comme le cuivre. Nous avons en présence les couples Cu^{2+}/Cu et Fe^{2+}/Fe ;

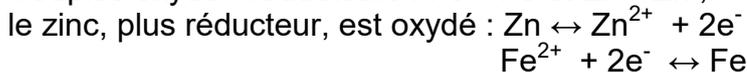


Il y a dissolution du fer à la surface de contact, donc corrosion.

Exemple 2 :

L'inclusion est constituée d'un métal plus réducteur que le fer, comme le zinc.

Couples oxydo - réducteurs : Fe^{2+}/Fe et Zn^{2+}/Zn ;



Le fer est protégé à la surface de contact, donc pas de corrosion.

V. Protection contre la corrosion

A chaque type de corrosion, il faut trouver la solution la plus simple et la plus économique. Citons quelques méthodes.

1. Aciers spéciaux et aciers inoxydables

Par addition de chrome, de nickel, de titane, de molybdène, etc..., on obtient des produits présentant une bonne résistance à la corrosion, mais hélas assez coûteux.

2. Modification chimique de la surface à protéger

On plonge la pièce dans un bain, de façon à former une pellicule imperméable, c'est :

- la passivation par l'acide nitrique ;
- la parkérisation par l'acide phosphorique.

3. Recouvrement de la surface à protéger

On utilise des peintures, des vernis, des laques, des résines, des matières plastiques, de l'émail, pour isoler la surface métallique de l'atmosphère oxydante.

4. Immersion de la pièce dans le métal

La pièce à protéger est plongée dans un métal liquide, plus réducteur que le fer, qui recouvre la surface. Il se forme une pile électrochimique, qui entraîne la dissolution de ce métal. On utilise soit du zinc (fer galvanisé) ou de l'étain (fer blanc).

Remarque :

Avec du cuivre, métal moins réducteur que le fer, la protection n'est pas efficace.

5. Recouvrement électrolytique

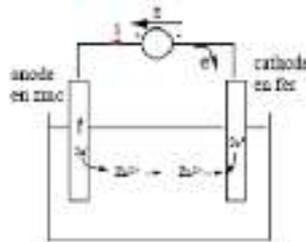
Le dépôt protecteur de métal peut aussi être obtenu par une électrolyse, dite à anode soluble.

Exemple : le zincage ;

À l'anode : oxydation du zinc : $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

À la cathode : réduction de Zinc : $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$

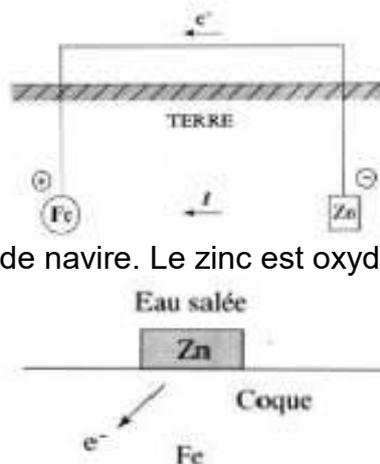
Ce zinc se dépose sur la pièce à protéger.



6. Protection cathodique

On réalise une pile électrochimique, dans laquelle la cathode est la pièce en fer à protéger, et dont l'anode (en zinc, en aluminium...) sera sacrifiée.

Exemple 1 : protection d'une canalisation enterrée (ou d'un rail, d'un pylône...). L'anode, qui se dissout, protège le fer.



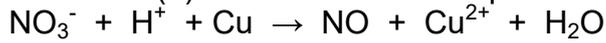
Exemple 2 : protection d'une coque de navire. Le zinc est oxydé.

IV. Application à la Sidérurgie

Les minerais de fer sont surtout constitués d'oxydes. Dans le haut-fourneau, à température élevée, le monoxyde de carbone CO réagit sur l'oxyde ferreux FeO selon la réaction : $\text{FeO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$. Le monoxyde de carbone qui prend l'oxygène de l'oxyde ferreux est un réducteur : il s'agit donc d'une réaction d'oxydoréduction par voie sèche, au cours de laquelle l'oxyde ferreux est réduit par le monoxyde de carbone.

Exercice d'application :

L'action de l'acide nitrique sur le cuivre produit du monoxyde d'azote NO, gaz incolore qui à l'air s'oxyde pour donner des vapeurs rousses appelées vapeurs nitreuses. Le cuivre est transformé en ion cuivre (II) conformément à l'équation ionique suivante :

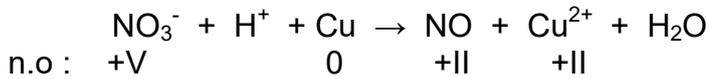


En utilisant les n.o :

1. Montrer que cette réaction est une réaction rédox
2. Préciser l'élément oxydé et l'élément réduit
3. Equilibrer l'équation de la réaction

Solution :

1. Evaluons les n.o du cuivre et de l'azote



les n.o ont variés donc cette réaction est une réaction d'oxydoréduction

2. Le n.o de l'azote a diminué : l'ion nitrate est réduit, il joue le rôle d'oxydant

Le n.o du cuivre a augmenté : le cuivre est oxydé, il joue le rôle de

Réducteur

3. $\Delta \text{n.o} (\text{N}) = -3$ et $\Delta \text{n.o} (\text{Cu}) = +2$

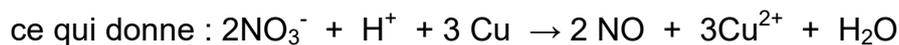
Si α et β sont les coefficients stœchiométriques les plus simples relatif à Cu

et à NO_3^- , on doit avoir :

$$\beta \Delta \text{n.o} (\text{N}) + \alpha \Delta \text{n.o} (\text{Cu}) = 0$$

$$\text{soit : } \beta(-3) + \alpha(+2) = 0$$

$$\text{donc } \beta = 2 \text{ et } \alpha = 3$$



on équilibre ensuite les éléments oxygène et hydrogène :

