

LC19 – OXYDORÉDUCTION

3 octobre 2016

Antoine Essig & Louisiane Devaud

*"Deux électrodes discutent :
– Le courant ne passe pas entre nous.
– Il faut vite trouver une solution! "*

Niveau : CPGE

Commentaires du jury

La leçon est relativement nouvelle, pas encore de commentaires du jury dans le book.

Bibliographie

✦ *Tec et Doc PCSI,*

✦ *J'intègre, Chimie tout en un*

✦ *Cachau*

✦ *Jflm 1 et 2*

→ Pile Daniell

→ Définitions

→ Données thermodynamiques

→ Protocoles expérimentaux

Préquis

- Formule de Lewis
- Électronégativité
- Notions sur les titrages
- États standards de référence et activité
- Constante d'équilibre

Expériences

- ☞ Réduction des ions Cu^{2+} par le zinc
- ☞ Création d'une pile Daniell
- ☞ Titrage potentiométrique des ions Fe^{2+} par cériométrie

Table des matières

1 Généralités sur l'oxydoréduction	2
1.1 Rappels sur les couples	2
1.2 Nombre d'oxydation	2
2 Pile Daniell, visions qualitative et quantitative	3
2.1 Présentation de la pile	3
2.2 Potentiel de Nernst	3
2.3 Constante de réaction d'une oxydoréduction	4
3 Titrage potentiométrique des ions Fe^{2+} par cériométrie	5
3.1 Principe	5
3.2 Manipulation	5

Introduction

Nous avons déjà étudié les réactions acido-basiques qui mettent en jeu des échanges de protons. Nous allons, dans cette leçon, nous focaliser cette fois sur les réactions d'oxydoréduction qui mettent en jeu des échanges d'électrons. Ces réactions sont très intéressantes et se retrouvent dans de nombreux phénomènes : les piles, la corrosion, la photosynthèse, la métallurgie...

Les notions de couple rédox, de demi-équation, d'équation bilan, le fonctionnement d'une pile ont déjà été vus, nous allons approfondir ces notions en introduisant le nombre d'oxydation et nous allons quantifier les réactions d'oxydoréduction grâce au potentiel de Nernst.

Dans cette leçon, nous nous limiterons aux réactions en solution aqueuse, ces réactions rédox se retrouvent en effet également en chimie organique ou par combustion.

Réduction des ions Cu^{2+} par le zinc

➤ Jffm 1 p52

⊖ 5 minutes

Matériel

- 20ml de solution de sulfate de cuivre à $0,8\text{mol.L}^{-1}$
- Un thermomètre
- Poudre de zinc
- Soude à 1mol.L^{-1} et à 6mol.L^{-1}

Verser la poudre de zinc dans le bécher contenant la solution de sulfate de cuivre. On observe une élévation de la température ainsi qu'une décoloration de la solution (initialement bleue). Des reflets cuivrés apparaissent sur les morceaux de zinc.

L'ion Cu^{2+} a disparu, et nous allons caractériser l'apparition de Zn^{2+} .

Dans un tube à essai contenant la solution à tester, introduire de la soude (1mol.L^{-1}) et observer la formation d'un précipité blanc ($Zn(OH)_2$). Ce précipité se re-dissout avec l'ajout de soude (6mol.L^{-1}). Ce test est caractéristique des ions Zn^{2+} .

1 Généralités sur l'oxydoréduction

1.1 Rappels sur les couples

Nous commençons par quelques rappels de définition :

➤ J'intègre, Chimie tout en un.

Définitions

Oxydant : espèce capable de capter un ou plusieurs électrons

Réducteur : espèce capable de donner un ou plusieurs électrons

Couple d'oxydoréduction : couple dont les membres sont liés par une réaction d'échange électronique. Conventionnellement noté sous la forme Ox/Red.

Oxydation : formation d'un oxydant à partir d'un réducteur (l'espèce perd un ou plusieurs électrons).

Réduction : formation d'un réducteur à partir d'un oxydant (l'espèce gagne un ou plusieurs électrons).

Comme les électrons n'existent pas à l'état libre en solution il faut associer deux couples pour faire une réaction.

1.2 Nombre d'oxydation

➤ J'intègre, Chimie tout en un.

Définition

Le nombre d'oxydation fixe l'état d'oxydation d'un élément engagé dans un ion ou dans une molécule. Il s'agit de la charge que porterait un atome de cet élément si les électrons de chaque liaison étaient attribués à l'atome le plus électronégatif.

Exemples : Fe^{3+} n.o.=III ; MnO_4^- n.o.(Mn) = +VII ; H_2 n.o.=0

On peut alors redéfinir les notions précédentes avec la notion de nombre d'oxydation (n.o.).

Définitions

Un couple est constitué de deux espèces chimiques de nombres d'oxydation différents. L'oxydant est l'espèce ayant le n.o le plus élevé, le réducteur l'espèce ayant le n.o le plus faible. Une oxydation correspond à une augmentation du n.o et une réduction à une diminution du n.o

Attention : Il existe des ampholytes d'oxydoréduction :

- dismutation : $2Cu_{(aq)}^+ \rightarrow Cu_{(s)} + Cu_{(aq)}^{2+}$
- médiamutation : $2H_2O_{(aq)} + 2MnO_{4(aq)}^- + 3Mn_{(aq)}^{2+} \rightarrow 5MnO_{2(s)} + 4H_{(aq)}^+$

2 Pile Daniell, visions qualitative et quantitative

2.1 Présentation de la pile

Réalisation d'une pile Daniell

⌚ Jflm 1 p56

⌚ 10 minutes

Matériel

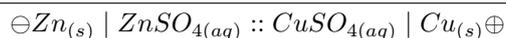
- Solution de sulfate de cuivre à $0,1 mol.L^{-1}$.
- Solution de nitrate de zinc à $0,1 mol.L^{-1}$.
- plaques de cuivre et zinc décapées
- Voltmètre, fils et pinces croco.
- pont ionique

En l'absence de pont salin on constate qu'il n'y a pas de ddp aux bornes du voltmètre. Il faut fermer le circuit ! Avec un pont salin (K^+ et NO_3^-), on mesure une ddp et on en déduit le sens du courant et des électrons. On définit alors la notion d'électrode.

Électrode :

Système constitué de deux faces conductrices en contact pouvant être le siège de transfert de charges.

Il existe une écriture conventionnelle de la pile :



Si la pile débite (on place une résistance par exemple), il y a mouvement des électrons et réaction chimique. Cf. Figure 1.

2.2 Potentiel de Nernst

On souhaite classer les potentiels des électrodes, on définit donc une référence. Cette référence est prise comme le potentiel du couple $H^+/H_{2(g)}$ dans son état standard de référence (*i.e.* $P(H_2) = 1bar, [H^+] = 1mol.L^{-1}$).

$$\text{Formule de Nernst : } E_{ox/red} = E_{ox/red}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{ox}^\alpha}{a_{red}^\beta}\right) = E_{ox/red}^\circ + \frac{0,059}{n} \log\left(\frac{a_{ox}^\alpha}{a_{red}^\beta}\right)$$

avec $\alpha ox + ne^- \rightarrow \beta red$

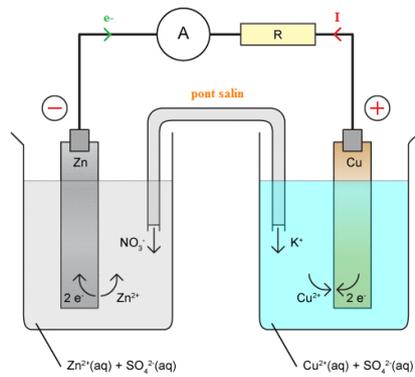


FIGURE 1 – Schéma de la pile Daniell en fonctionnement. Sur l'électrode de gauche se produit une oxydation ($Zn_{(s)} \rightarrow Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^-$), c'est l'anode. Sur l'électrode de droite se produit une réduction ($Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$), c'est la cathode.

Dans cette formule F est le nombre de Faraday, il équivaut à la charge d'une mole d'électrons soit $96\,500C$, n est le nombre d'électrons échangés lors de la réaction.

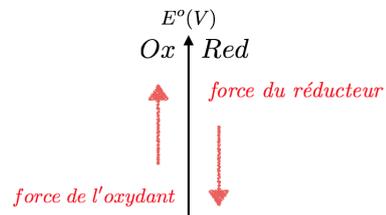
Attention : La formule de Nernst est valable quand rien ne débite!

Application à la pile Daniell :

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

Soit une différence de potentiel théorique de $1,10V$ car les deux solutions sont de même concentration

☛ Cachau.



Avec l'introduction du potentiel de Nernst et la fixation d'une référence, on peut construire une échelle de potentiel (noter l'analogie avec l'échelle des pKa dans les réactions acido-basiques).

Échelle des potentiels des couples d'oxydoréduction

2.3 Constante de réaction d'une oxydoréduction

À l'équilibre chimique : $\Delta E = 0 = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log(K^\circ)$, où K° est la constante d'équilibre de la réaction.

Soit, $K^\circ = e^{\frac{n\Delta E^\circ}{0,059}}$

Attention : Si les nombres d'électrons échangés par les deux demi-couples sont différents la formule est :

$$K^\circ = e^{\frac{n_1 n_2 \Delta E^\circ}{0,059}}$$

Le sens thermodynamiquement favorable est $\Delta E^\circ > 0$.

Exemple sur la médiamutation de MnO_2 :

- $E^\circ(MnO_2/Mn^{2+}) = 1,23V$
- $E^\circ(MnO_4^-/MnO_2) = 1,69V$

Soit la réaction $2H_2O_{(aq)} + 2MnO_4^-_{(aq)} + 3Mn_{(aq)}^{2+} \rightarrow 5MnO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)}$ avec $\Delta E^\circ = 0,46$

☛ Cachau.

3 Titrage potentiométrique des ions Fe^{2+} par cériométrie

3.1 Principe

On souhaite doser la concentration en Fe^{2+} dans le sel de Mohr¹.

Données thermodynamiques :

- $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$ (en présence d'une solution de SO_4^- à $1mol.L^{-1}$ le potentiel est de $0,68V$ du fait d'une complexation)
- $E^\circ(Ce(SO_4)_3^{2-}/Ce^{3+}) = 1,44V$ (car complexé avec SO_4^{2-}), $E^\circ(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,74V$
- $E^\circ(Fe(Ophen)_3^{3+}/Fe(Ophen)_3^{2+}) = 1,06V$

⚡ Cachau.

3.2 Manipulation

Titration potentiométrique des ions Fe^{2+} par cériométrie

⚡ Jflm 2 p259

⊖ 10 minutes

Matériel

- solution de sulfate de cérium(IV) à $0,05mol.L^{-1}$
- 10ml d'une solution de sel de Mohr
- ferroïne (orthophénantroline ferreuse)
- potentiomètre et électrodes (calomel et platine)

Verser quelques gouttes de ferroïne dans la solution de sel de Mohr. Elle doit prendre une teinte orangée car un complexe de $Fe(Ophen)_3^{2+}$ (rouge) se forme. Verser à la burette la solution cérique (jaune) tout en mesurant le potentiel. À l'équivalence, les ions Fe^{2+} ont été consommés et les Ce^{4+} réduits le complexe $Fe(Ophen)_3^{2+}$ en $Fe(Ophen)_3^{3+}$ (bleu pâle). La solution prend alors une couleur verte (mélange de jaune et bleu). Continuer l'ajout de la solution titrante et la mesure du potentiel.

On peut alors remonter à la concentration en Fe^{2+} .

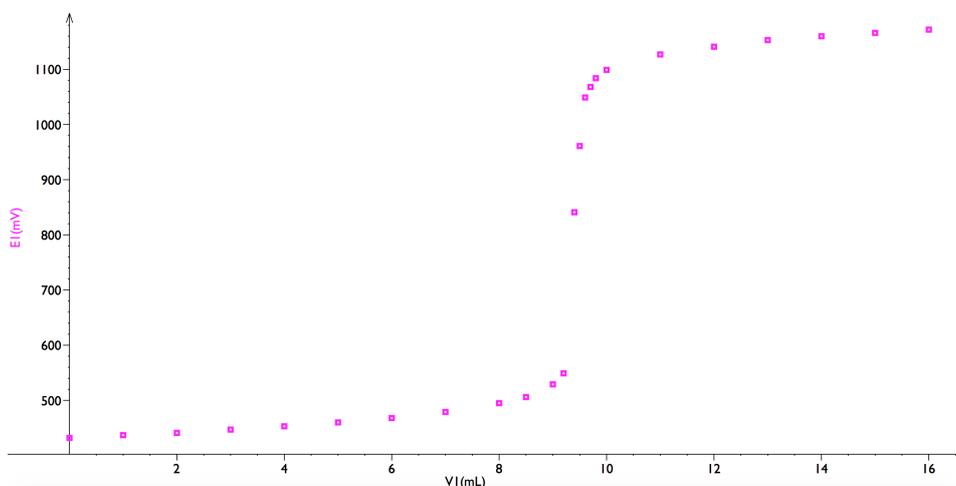


FIGURE 2 – Courbe de titrage potentiométrique des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} à $0,05mol.L^{-1}$.

1. Souvent utilisé à la place du sulfate de fer(II) car s'ils libèrent tout deux des ions Fe^{2+} en solution, le sel de Mohr est moins facilement oxydé par l'air que $FeSO_4$.

On peut exploiter la courbe de potentiel pour remonter à des caractéristiques des couples des ions mis en jeu (Potentiel à la demie-équivalence, la double équivalence...).

Conclusion

Dans cette leçon nous nous sommes intéressés aux réaction d'oxydoréduction en milieu aqueux. Nous avons introduit le nombre d'oxydation qui nous a permis de redéfinir certains termes (oxydation, couple redox...). Nous avons présenté la pile Daniell, déjà étudiée par ailleurs, et nous avons montré qu'il était possible de prévoir sa force électromotrice grâce à la formule de Nernst. Pouvoir calculer des constantes de réaction permet alors de réaliser des titrages d'oxydoréduction, ce que nous avons illustré avec le titrage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} .

Nous avons également noté que le potentiel standard d'un couple peut dépendre du pH (comme dans le cas du couple MnO_4^-/Mn^{2+}), ce qui ouvre la voie à l'étude des diagrammes $E = f(pH)$.

Nous avons dès le début de ce cours mis l'accent sur l'importance des réactions d'oxydoréduction et nous avons appuyé la forte analogie qui peut être faite avec les réactions acido-basiques. Il est cependant à noter que, contrairement aux réactions acido-basiques, on peut forcer une réaction d'oxydoréduction dans le sens défavorable thermodynamiquement. C'est le cas de l'électrolyse. Cette technique est très utile en métallurgie pour l'extraction et la purification du minerai.

Commentaires