

# LC 19 – OXYDORÉDUCTION

12 décembre 2017

Bastien Gili-Tos & Guillaume Jung

"A une vache près hein, ce n'est pas une science exacte."  
CARADOC, LIVRE II TOME 1, Sept cent quarante-quatre

## Niveau : CPGE

## Commentaires du jury

Cette leçon n'a pas encore de retour précis du jury. Dans le book, l'étudiant de la promo de 2017 dit que le jury pense que les nombres d'oxydation devraient faire partie des prérequis afin de passer plus de temps sur les parties qu'il n'avait pas eu le temps de développer.

J'ai choisi de ne pas mettre les nombres d'oxydation dans les prérequis car c'est la notion nouvelle en prépa vis à vis de ce qu'on fait au lycée. (Et je ne suis pas venu ici pour souffrir, OK ?)

## Bibliographie

- ✦ *J'intègre, Chimie Tout en Un*, **Dunod** → Bonne base sur l'oxydoréduction (MPSI – PTSI, chap IX, p. 517)
- ✦ *Des expériences de la famille Red-Ox (81 manip)*, **Ca-chau** → Vérification de la loi de Nernst (p. 243) et Titration de  $Fe_{(aq)}^{2+}$  (p.435)
- ✦ *JFLM 1*, → Réduction des ions  $Cu_{(aq)}^{2+}$  (chap IV, p. 51 et 52)
- ✦ *JFLM 2*, → Dosage de  $Fe_{(aq)}^{2+}$  par  $Ce_{(aq)}^{4+}$  (chap XIII, p.259)

## Prérequis

- Oxydoréduction (niveau lycée)
- Notion d'électronégativité

## Expériences

- ☞ Réduction des ions  $Cu_{(aq)}^{2+}$  par de la poudre de  $Zn_{(s)}$
- ☞ Vérification de la loi de Nernst (indirectement)
- ☞ Titration potentiométrique de  $Fe_{(aq)}^{2+}$  par  $Ce_{(aq)}^{4+}$

## Table des matières

|                                                                                                           |          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>1 Généralités</b>                                                                                      | <b>2</b> |
| 1.1 Rappels                                                                                               | 2        |
| 1.2 Nombre d'oxydation                                                                                    | 2        |
| <b>2 Première application : la pile Daniell</b>                                                           | <b>3</b> |
| 2.1 Présentation de la pile                                                                               | 3        |
| 2.2 Potentiel de Nernst                                                                                   | 4        |
| 2.3 Lien avec la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction                                    | 5        |
| <b>3 Deuxième application : titrage potentiométrique de <math>Fe^{2+}</math> par <math>Ce^{4+}</math></b> | <b>5</b> |
| 3.1 Principe                                                                                              | 5        |
| 3.2 Réalisation du titrage                                                                                | 5        |

## Introduction

Nous avons déjà vu les réactions acido-basiques mettant en jeu un échange de proton(s). Nous allons dans cette leçon nous intéresser aux réactions mettant en jeu un transfert d'électron(s), réactions dites d'*oxydoréduction*.

Nous supposons connues les notions d'oxydoréduction de Terminale, et définirons plus loin la notion de *nombre d'oxydation* afin d'aller un peu plus loin dans ces notions. Nous introduirons également le potentiel de Nernst et quantifierons grâce à cela les réactions d'oxydoréduction.

## 1 Généralités

### 1.1 Rappels

Quelques rappels sur les définitions :

#### Oxydant

Entité chimique capable de capter un ou plusieurs électron(s).

#### Réducteur

Entité chimique capable de céder un ou plusieurs électron(s).

#### Couple d'oxydoréduction

Couple composé d'un oxydant et d'un réducteur liés par une réaction d'échange électronique. Conventionnellement noté Ox/Red.

#### Oxydation

Formation d'un oxydant à partir d'un réducteur.

#### Réduction

Formation d'un réducteur à partir d'un oxydant.

#### Pas d'électron libre en solution

Nécessité de deux couples pour avoir une réaction d'oxydoréduction.

On peut illustrer ces définitions en présentant l'expérience suivante au fur et à mesure des définitions.



#### Réduction des ions $Cu^{2+}$ par de la poudre de $Zn$

🔗 JFLM 1, p. 51-52

⌚ 5 minutes

Mettre un peu de solution de  $Cu^{2+}$  dans un bécher avec un barreau aimanté sur un agitateur magnétique. Agiter et ajouter de la poudre de zinc (une bonne spatule). La solution se décolore (initialement bleue). On peut placer un thermomètre et remarquer que la température de la solution augmente. La poudre de zinc a des reflets cuivrés. La solution contient maintenant des ions  $Zn^{2+}$ .

La réaction présente était :  $Cu_{(aq)}^{2+} + Zn_{(s)} = Cu_{(s)} + Zn_{(aq)}^{2+}$

Pour montrer la présence de ces ions, prélever le surnageant incolore et l'insérer dans un tube à essai. Ajouter quelques gouttes de soude à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Un précipité blanc apparaît :  $Zn(OH)_2$ . Ajouter de la soude à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  (ou plus concentrée). Le précipité se dissout en  $ZnO_2^{2-}$ .

### 1.2 Nombre d'oxydation

#### Nombre d'oxydation (N.O)

Fixe l'état d'oxydation d'un élément chimique engagé dans une molécule ou un ion. C'est la charge que porterait un atome de cet élément si les électrons de chaque liaison étaient attribués à l'atome le plus électronégatif.

Exemple du calcul du N.O sur  $SO_4^{2-}$  :

On peut redéfinir les différentes notions précédentes grâce au nombre d'oxydation :

### Couple d'oxydoréduction

Couple composé de deux espèces liées par une réaction d'échange électronique de N.O différents.

### Oxydant

Espèce du couple ayant le plus grand N.O.

### Réducteur

Espèce du couple ayant le plus petit N.O.

### Oxydation

Réaction chimique entraînant une augmentation du N.O.

### Réduction

Réaction chimique entraînant une diminution du N.O.

Tout comme en acide/base, il existe des ampholytes d'oxydoréductions : des espèces à la fois oxydantes ou réductrices selon le couple considéré.

Exemple sur une dismutation :  $2 Cu_{(aq)}^{2+} \longrightarrow Cu_{(s)} + Cu_{(aq)}^{2+}$

Exemple sur une médiamutation :  $2 H_2O_{(l)} + 2 MnO_4^{-}(aq) + 3 Mn_{(aq)}^{2+} \longrightarrow 5 MnO_2(s) + 4 H_{(aq)}^{+}$

## 2 Première application : la pile Daniell

### 2.1 Présentation de la pile

Schéma du principe de fonctionnement de la pile :

Grâce à un voltmètre, on mesure la différence de potentiels entre l'électrode de cuivre et l'électrode de zinc. Lorsque la pile ne débite pas, cette différence de potentiels est appelée **force électromotrice**.

On remarque que sans pont salin, la différence de potentiels mesurée est de 0 V. Il est donc nécessaire de fermer le circuit électrique afin de pouvoir mesurer la force électromotrice : **nécessité d'un pont salin** ( $K^+$ ,  $NO_3^-$ ).

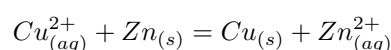
On voit que la force électromotrice de la pile est définie grâce aux potentiels des deux couples formant la pile. Il est donc nécessaire de comparer les différents potentiels entre eux afin de comprendre ce que **potentiel** signifie.

Les différents couples *Ox/Red* sont caractérisés par un potentiel standard. La référence des potentiels standards est pris pour le couple ( $H_{(aq)}^+/H_{2(g)}$ ) dans les conditions standards ( $P(H_2) = 1 \text{ bar}$  et  $[H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Tous les autres potentiels standards sont donc définis à partir de celui-ci.

On peut représenter ces différents potentiels sur une même échelle et ainsi expliquer la règle du  $\gamma$  :

On peut donc expliquer le fonctionnement de la pile ci-dessus constituée grâce à cela.

La réaction présente lorsque la pile débite est donc :



On ne peut *a priori* pas encore prédire le sens de la réaction. Pour cela, il faut introduire le potentiel de Nernst.

## 2.2 Potentiel de Nernst

Pour un couple  $Ox/Red$  tel que  $\alpha Ox + ne^- = \beta Red$  la **formule de Nernst** donne le potentiel du couple considéré :

$$E(Ox/Red) = E^o(Ox/Red) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{[Ox]^\alpha}{[Red]^\beta} \right) \quad (1)$$

Avec  $R$  la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  la température de travail (on considère  $T \simeq 298 \text{ K}$ ) et  $F$  la constante de Faraday, correspondant à la charge d'une mole d'électrons ( $F \simeq 96\,500 \text{ C}$ ).

Ici, nous obtenons les relations suivantes :

$$E(Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}) = E^o(Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}) + \frac{0.059}{2} \cdot \log \left( [Cu_{(aq)}^{2+}] \right) \quad (2)$$

$$E(Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}) = E^o(Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}) + \frac{0.059}{2} \cdot \log \left( [Zn_{(aq)}^{2+}] \right) \quad (3)$$

Ainsi, lorsqu'on mesure la force électromotrice de la pile, on a :

$$fem = \Delta E = E(Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}) - E(Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}) \quad (4)$$

D'où la relation :

$$fem = \Delta E^o + \frac{0.059}{2} \cdot \log \left( \frac{[Cu_{(aq)}^{2+}]}{[Zn_{(aq)}^{2+}]} \right) \quad (5)$$

On propose de vérifier cette loi en effectuant l'expérience suivante :



### Vérification de la loi de Nernst sur la pile Daniell

☞ Cachau, 81 manip (p. 243)

⊗ 5 minutes

Prendre deux béchers et introduire dans le premier une solution de sulfate de cuivre  $CuSO_4$  à la concentration  $c_0$  ainsi qu'une plaquette de cuivre. Dans le deuxième, introduire une solution de sulfate de zinc  $ZnSO_4$  à la concentration  $c_1$  ainsi qu'une plaquette de zinc. Relier les deux béchers par un pont salin ( $K^+$ ,  $NO_3^-$ ). Mesurer la fem (à vide) de la pile entre l'électrode de cuivre et l'électrode de zinc pour différents rapports de concentrations  $R = \frac{c_0}{c_1}$ . Tracer ensuite  $fem = f(\log(R))$ .

On doit obtenir une droite de pente  $\pm 0.03 \text{ V}$  (selon votre branchement) et une ordonnée à l'origine  $\pm 1.1 \text{ V}$  (selon votre branchement).

Nous obtenons une pente de (             $\pm$             )V et une ordonnée à l'origine de (             $\pm$             )V.

$$E^o(Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}) = 0.34 \text{ V}$$

$$E^o(Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}) = -0.76 \text{ V}$$

Alors... je ne vous cache pas qu'avec Bastien, on a **galéré** sur cette maudite pile ! Pour ceux qui n'auraient pas suivi nos problèmes, voici ce qu'on a fait et ce qu'on ne comprend pas, si vous avez une explication, on est preneurs !

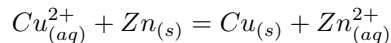
Déjà, il faut prendre le même contre-ion dans les deux béchers. Nous avons essayé au départ avec du sulfate de cuivre et du nitrate de zinc. Nous avons un décalage des potentiels d'environ 0.3 V. Cela est dû à la force ionique qui n'est pas la même dans les deux béchers et donc introduit un écart dans la valeur mesurée.

Second problème : pour tracer la droite, nous avons pris des solutions de  $CuSO_4$  et de  $ZnSO_4$  à 0.1 mol/L que nous avons diluées (0.001, 0.01 et 0.1 mol/L pour les deux espèces). Nous obtenions ainsi des log égaux à -2, -1, 0, 1 et 2. MAIS cela déconnaît GRAVE. Les trois points (-2, -1 et 0) n'étaient pas trop moches (obtenus avec  $[Cu^{2+}] = 0.001/0.01/0.1 \text{ mol/L}$  et  $[Zn^{2+}] = 0.1 \text{ mol/L}$ ), mais alors les deux autres, obtenus avec des dilutions de la solution de sulfate de zinc étaient complètement à l'ouest ! La courbe redescendait et formait un "V" tout moche... pourquoi ? A priori, cela serait encore un problème de force ionique dû à la conductivité molaire des ions que l'on dilue ou quelque chose dans ce genre. A vérifier et à confirmer. Nous nous sommes donc limités aux points correspondant aux dilutions de la solution de sulfate de cuivre.

## 2.3 Lien avec la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

Jusqu'ici, nous n'avons pas encore prévu le sens d'une réaction d'oxydoréduction.

Considérons la réaction :



A l'équilibre chimique, nous avons égalité des potentiels chimiques, d'où :

$$\Delta E = 0 = \Delta E^o - \frac{0.059}{2} \cdot \log(K^o) \quad (6)$$

$$\text{Avec : } K^o = \frac{[Zn^{2+}]_{eq}}{[Cu^{2+}]_{eq}} \quad (7)$$

D'où :

$$K^o = 10^{\frac{2\Delta E^o}{0.059}} \simeq 2.10^{37} \gg 1 \quad (8)$$

En général, les réactions d'oxydoréduction peuvent être considérées comme étant totales.

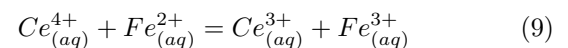
On remarque également que le sens thermodynamiquement favorable est celui où  $\Delta E^o > 0$ , d'où le sens direct de la réaction précédemment écrite.

## 3 Deuxième application : titrage potentiométrique de $Fe^{2+}$ par $Ce^{4+}$

### 3.1 Principe

Schéma du montage :

Réaction de support du titrage :



Indicateur coloré : ortho-phénantroline ferreuse (ferroïne) noté  $Fe(Ophen)$ . Passe de orange vif à bleu/vert pâle à l'équivalence.

$E^o(Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}) = 0.77 V$  acidifié avec  $SO_4^{2-}$  à 1 mol.L<sup>-1</sup> (on a un potentiel de 0.68 V à cause de la complexation du fer ici qu'on pourra retrouver à la demi-équivalence).

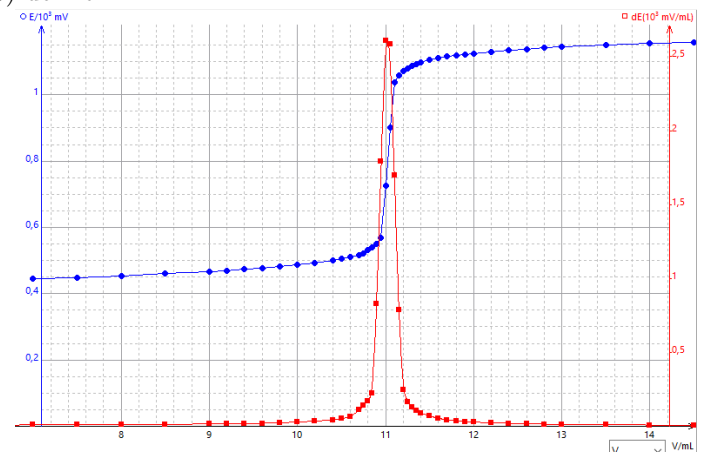
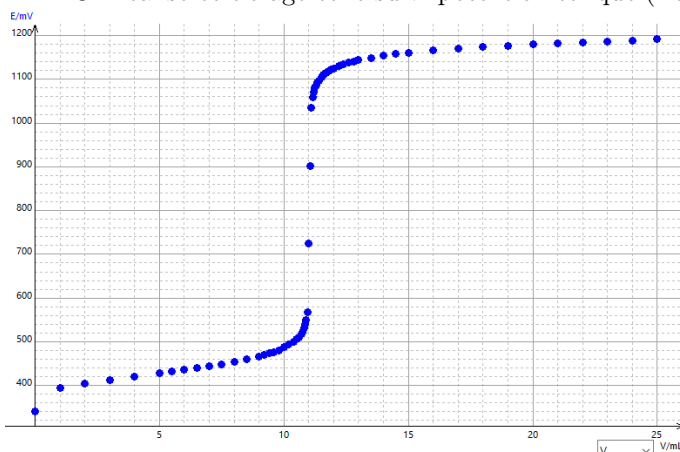
$E^o(Ce_{(aq)}^{4+}/Ce_{(aq)}^{3+}) = 1.74 V$  (complexé avec  $SO_4^{2-}$  à 1 mol.L<sup>-1</sup> on trouve 1.44 V.

$E^o(Fe(Ophen)_3^{3+}/Fe(Ophen)_2^{2+}) = 1.06 V \rightarrow OK$  pour le titrage

$$K^o = 10^{\frac{\Delta E^o}{0.059}} = 7,6.10^{12}$$

### 3.2 Réalisation du titrage

On réalise ce titrage et le suivi potentiométrique (Pt/ECS) donne :



On trouve le volume à l'équivalence :  $V_{eq} = (11.01 \pm 0.02)$  mL grâce à la méthode de la dérivée. En réalité, compte tenu de toutes les incertitudes (et principalement de l'incertitude sur la lecture) on trouve  $V_{eq} = (11.01 \pm 0.07)$  mL.

On peut donc remonter à la concentration de la solution de Cérium.



### Titrage potentiométrique de $Fe^{2+}$ par $Ce^{4+}$

⚡ Cachau, 81 manip (p. 435) ou JFLM 2 (p. 259)      ⌚ 5-8 minutes

Réaliser le titrage en préparation et refaire quelques points devant le jury. Attention, les solutions de sel de Mohr et de Sulfate de Cérium (IV) ne se conservent pas très bien dans le temps. Il est préférable de les refaire vous-mêmes afin de ne pas avoir de mauvaise surprise. La solution de sulfate de cérium (IV) est longue et délicate à faire (mauvaise dilution), j'ai donc choisi ici de ne faire moi-même que la solution de sel de Mohr et d'effectuer deux titrages en préparation afin de déterminer la concentration de la solution de sulfate de cérium (IV).

Remonter au  $V_{eq}$  grâce à la dérivée et retrouver la concentration initiale en  $Ce^{4+}$  ou en  $Fe^{2+}$  grâce à la relation à l'équivalence.

Ici, on trouve  $V_{eq} = ( \quad \pm \quad )$  mL, d'où  $[Ce^{4+}]_i = ( \quad \pm \quad )$  mol.L<sup>-1</sup> (on avait  $[Ce^{4+}]_i \simeq 0.046$  mol.L<sup>-1</sup>).

## Conclusion

Dans cette leçon, nous avons approfondi les notions d'oxydoréduction vues au lycée grâce notamment au potentiel de Nernst. Nous avons vu le principe de deux applications de l'oxydoréduction. En pratique la pile n'est pas réalisée à base de deux béchers, mais le principe reste très proche, nous pouvons également différencier les différents types de piles (alcalines, salines, à combustible, etc...). Les réactions d'oxydoréduction peuvent également être utilisées comme nous l'avons vu dans le contrôle de qualité par le biais des titrages.

Les réactions d'oxydoréduction sont également présentes dans d'autres domaines comme la métallurgie (passivation ou encore galvanisation). Une autre application majeure des réactions d'oxydoréduction est la protection de certains métaux comme nous le verrons *entre autres* dans la prochaine leçon.

## Remarques et questions