

LC 05 – Oxydants et réducteurs

11 juin 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : STL

Bibliographie

↪ *LC 05 2020, Pauline le sang*

→ Merci

Prérequis

- Réactions acido-basiques (uniquement valide en STL)
- Constante d'équilibre
- Titrage

Expériences

- 👤 Oxydation du fer par les ions cuivre(II)
- 👤 Étude de la pile Daniell
- 👤 Titrage d'une solution de sel de Mohr par manganométrie

Table des matières

1 Réactions d'oxydoréduction	2
1.1 Expérience introductive	2
1.2 Couples d'oxydants et réducteurs	2
2 Pile et potentiel	3
2.1 Pile Daniell	3
2.2 Définitions des constituants d'une pile	4
2.3 Potentiel de Nernst	4
3 Titrage d'oxydoréduction	5
4 Questions et commentaires	6
4.1 Questions	6
4.2 Commentaires	6

Introduction

Aujourd'hui on va décrire le phénomène qui est commun entre un clou rouillé et une pomme qu'on laisse à l'air libre!

On illustre ça avec des photos.

Ces deux transformations chimiques sont dues à des réactions d'oxydoréduction qui font appel à des espèces appelées oxydants et réducteurs.

Alors que les réactions acide-base sont caractérisées par l'échange d'un proton H^+ entre un acide et une base, on va voir ce qui caractérise les réactions d'oxydoréduction.

1 Réactions d'oxydoréduction

1.1 Expérience introductive

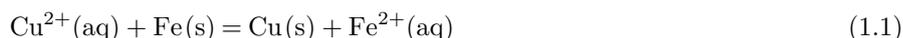
☛ Oxydation du fer par le cuivre(II)

Ça dure 1-2 min. Cf le polyne, on plonge une plaque de fer dans un bécher contenant du sulfate de cuivre (à faire en début de préparation!). Le fer se recouvre de cuivre et la solution devient verte, on peut faire un test caractéristique en ajoutant de la soude.

Ainsi certaines espèces ont été consommées, par exemple les ions Cu^{2+} et d'autres espèces sont formées, comme $Cu(s)$ et Fe^{2+} : il y a bien réaction chimique.

Mais quelle est la nature de cette réaction chimique? On plonge une plaque de cuivre (agissant comme conducteur, elle ne réagit pas) dans le bécher, on met un ampèremètre entre les deux lames : on observe un courant! Il y a donc déplacement d'électrons, c'est ce qu'on appelle une réaction *d'oxydoréduction*.

On remarque que la réaction se fait spontanément dans le bécher lorsque l'on met les deux espèces en contact. Ici le bilan s'écrit :



Pour mieux appréhender ce nouveau type de réaction, on va formaliser ce que l'on vient d'observer.

1.2 Couples d'oxydants et réducteurs

On a déjà vu les réactions acido-basiques mettant en jeu un transfert de protons entre un acide et une base. De la même manière, les réactions d'oxydoréduction mettent en jeu un échange d'électrons entre un oxydant et un réducteur.

Un *oxydant* est une espèce capable de capter un ou plusieurs électrons (analogue de la base), on le note conventionnellement *Ox*. Ainsi, un *réducteur* est une espèce capable de céder un ou plusieurs électrons (analogue de l'acide), on le note *Red*.

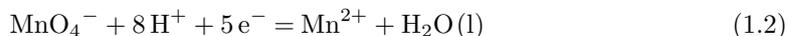
Un oxydant et son réducteur associé sont liés par une *demi-équation d'oxydoréduction* : $Ox + n e^- = Red$. On a noté n le nombre d'électrons échangés. Un oxydant et un réducteur liés par une telle équation forment un couple d'oxydoréduction ou couple rédox noté *Ox/Red*. Le signe égal indique que la réaction peut se faire dans les deux sens, mais également que c'est un bilan non physique (on reviendra sur ce point). Si un oxydant capte n électrons et se transforme en son réducteur on appelle cela une *réduction* (gain d'électrons). Inversement, si un réducteur cède n électrons et se transforme en son oxydant on appelle cela une *oxydation* (perte d'électrons).

Exemples :

- On a conservation des éléments chimiques et de la charge lors de l'écriture d'une demi-équation rédox. À partir de l'équation bilan de l'expérience introductive il est naturel d'introduire les deux couples suivants :
 - $Cu^{2+}/Cu(s)$ avec $Cu^{2+} + 2e^- = Cu(s)$
 - $Fe^{2+}/Fe(s)$ avec $Fe^{2+} + 2e^- = Fe(s)$

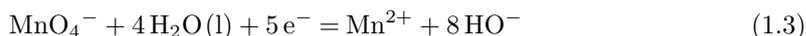
Mais parfois c'est un peu plus compliqué que cela d'équilibrer les demi-équations.

- Intéressons nous au couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ (ion permanganate/ion manganèse). On commence par écrire l'oxydant à gauche et le réducteur à droite du signe égal (faire au tableau chaque étape sur l'équation).
 - Équilibrer tous les autres éléments que O et H. Ici Mn c'est bon.
 - Équilibrer les O en ajoutant des molécules d'eau $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
 - Équilibrer les H en ajoutant des H^+ .
 - Équilibrer les charges avec des électrons. On obtient :



On vient d'équilibrer la réaction en milieu acide, si on veut l'avoir en milieu basique :

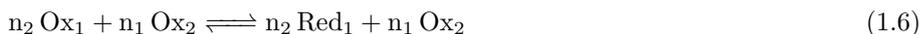
- On ajoute autant de HO^- que de H^+ de part et d'autre du signe = et on simplifier les molécules d'eau.



Maintenant il faut bien se rendre compte que ces demi-équations n'ont pas de réalité physique : les électrons ne se baladent pas en solution comme ça ! En revanche, l'oxydant et le réducteur de deux couples différents peuvent échanger des électrons entre eux : l'oxydant accepte les électrons cédés par le réducteur, il subit une réduction, tandis que le réducteur est oxydé. Formellement, prenons deux couples $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$ et $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$. Je choisis de faire réagir Ox_1 avec Red_2 , j'écris alors les demi-équations associées à chaque couple rédox dans le sens d'intérêt : (aligner les = au tableau)



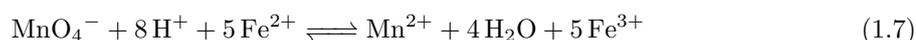
Pour avoir le même nombre d'électrons échangés entre Ox_1 et Red_2 , je multiplie la première équation par n_2 et la seconde n_1 puis on somme :



Cela s'appelle l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.

Exemple :

On passe rapidement sur le cuivre et le fer. On fait l'exemple avec les couples $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$. MnO_4^- réagit avec Fe^{2+} . On écrit les demi-équations en milieu acide, on multiplie par 5 la deuxième et on somme :



↓ Les réactions d'oxydoréduction mettent en jeu un courant électrique, comment peut-on le récupérer pour l'employer ? C'est le rôle des piles.

2 Pile et potentiel

Pour pouvoir récupérer le courant il faut séparer les réactifs ! Illustrons ça avec le dispositif sur la paillasse.

2.1 Pile Daniell

👤 Pile Daniell

🔗 Cauchau redox

On a préparé la pile *sans relier les lames et sans pont salin*. On décrit les éléments et on les schématise au tableau. On précise le couple du Zinc et on dit qu'il a le même rôle que le fer lors de l'expérience introductive.

On veut mettre les réactifs en contact, on relie les deux béciers par un fil conducteur reliés au multimètre en mode ampèremètre : il n'y a pas de courant.

En fait il faut fermer le circuit ! On ajoute un point salin contenant des ions mobiles qui permet la circulation des charges. Cette fois on mesure un courant !

↓ Précisons les constituants fondamentaux d'une pile électrochimique.

2.2 Définitions des constituants d'une pile

Présentation de Pauline

Les définitions ont été projetées sauf celle de la cathode et de l'anode.

Une *pile* est un dispositif chimique permettant de fournir de l'énergie électrique à un circuit extérieur. Elle est constituée de deux *demi-piles* (les entourer) contenant chacune un couple oxydant-réducteur (les rappeler). Ces demi-piles sont reliées par un *pont salin* permettant de fermer le circuit et d'assurer l'électroneutralité des solutions.

On appelle *électrode* un système de deux phases conductrices en contact où peut se dérouler un transfert de charge. On distingue deux types d'électrodes : la cathode et l'anode.

La *cathode* est l'électrode où a lieu une réduction. C'est donc la demi-pile faisant intervenir le couple $\text{Cu}_2^+/\text{Cu}(\text{s})$. L'*anode* est l'électrode où a lieu l'oxydation. C'est donc la demi-pile faisant intervenir le couple $\text{Zn}_2^+/\text{Zn}(\text{s})$.

On peut alors dessiner le sens de parcours des électrons et du courant, puis donner la polarité des électrodes (cathode +, électrode -). On termine par le sens de circulation des ions du pont salin.

Qui dit passage de courant, dit différence de potentiel : on peut la mesurer au voltmètre.

On définit la *force électromotrice* e de la pile comme sa tension à vide ($i = 0$). Alors $e = E_c - E_a$ les potentiels de la cathode et de l'anode. Il va falloir définir ces potentiels.

Lorsque la pile est déchargée, $i = 0$ et $e = 0$

2.3 Potentiel de Nernst

On peut définir des potentiels pour la cathode et l'anode indépendamment. Ce sont les *potentiels d'électrode*. On les obtient grâce à la relation de Nernst (1889) donne l'expression du potentiel redox d'un couple dont on peut écrire la demi-équation redox comme

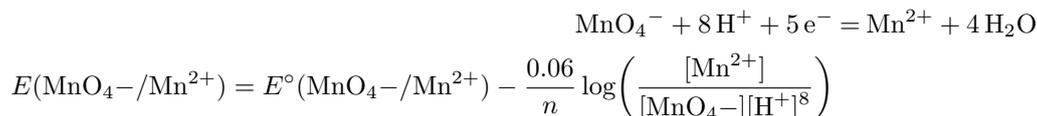


$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Red}]^c [\text{D}]^d}{[\text{Ox}]^a [\text{B}]^b} \right) \quad (2.2)$$

$$= E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) - \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{[\text{Red}]^c [\text{D}]^d}{[\text{Ox}]^a [\text{B}]^b} \right) \quad \text{à } 298 \text{ K} \quad (2.3)$$

La relation de Nernst s'applique uniquement à $i = 0$!

On écrit donc le potentiel d'un couple comme une constante : le *potentiel standard* plus les termes d'activité. On précise R, T, F et leurs unités.



Le potentiel standard est une grandeur qui ne dépend que de la température et est tabulée pour de nombreux couples redox. D'où vient-elle ?

Comme on ne peut mesurer qu'une différence de potentiel et non un potentiel, il faut fixer une référence. Cette référence c'est l'électrode standard à hydrogène ESH dont le potentiel est choisi égal à 0 V quelle que soit la température. Il suffit alors de définir le potentiel d'un autre couple en prenant comme première demi-pile l'ESH et comme seconde demi-pile celle associée au couple redox d'intérêt. La différence de potentiel est alors le potentiel standard.

Les valeurs de potentiels standard sont données à 25 V. L'adjectif « standard » indique la valeur du potentiel lorsque les espèces sont dans leur états standard (les activités valent 1). En pratique on utilise une autre référence comme l'ECS.

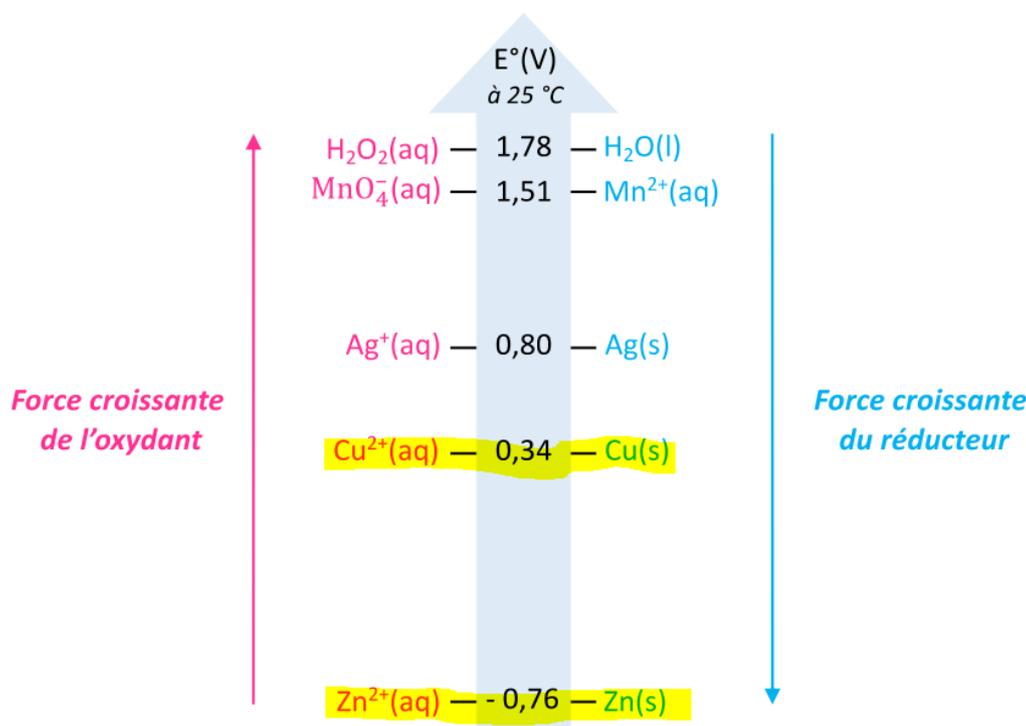


Fig. 1 : Échelle des potentiels standard et forces des constituants

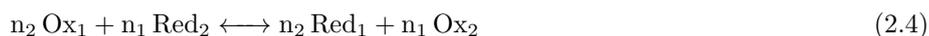
Le potentiel standard permet de quantifier la force d'un oxydant ou d'un réducteur, il a le même rôle que le pK_a en acide-base. Plus un oxydant est fort plus il est susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

La force des oxydants est croissante selon le potentiel standard, la force des réducteurs est décroissante selon le potentiel standard, on le résume **Figure 1**.

On peut mettre en parallèle les échelles de E° et de pK_a pour faire l'analogie.

Lorsque les espèces de deux couples redox sont mises en contact, la réaction qui a lieu spontanément est celle de l'oxydant le plus fort avec le réducteur le plus fort.

On peut calculer la constante d'équilibre de cette réaction grâce aux potentiels standard et utilisant la condition d'équilibre de la pile $e = 0$.



On note $n = n_1 n_2$

Alors

$$K^\circ(T = 298 \text{ K}) = 10^{\frac{n}{0,06}(E_1^\circ - E_2^\circ)} \quad (2.5)$$

On commente le signe de K° selon les potentiels.

Pour la réaction de la pile Daniell : $K^\circ = 4,5 \times 10^{36} \gg 1$.

↓ Pour des réactions d'oxydoréduction on peut avoir des constantes d'équilibre très grandes, c'est idéal pour titrer !

3 Titration d'oxydoréduction

Je souhaite mesurer la teneur d'une solution de sel de Mohr qui contient des ions fer(II). Ces ions sont le réducteur du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de potentiel standard $E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$. C'est un réducteur ainsi on va titrer à l'aide d'un oxydant. Par exemple le permanganate, que nous avons déjà rencontré. On a $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$. Les deux ions réagissent selon la réaction suivante (déjà vue) :



Pour faire un titrage, il faut une réaction totale. Calculons la constante d'équilibre de la réaction :

$$K^{\circ} = 10^{\frac{5}{0.06}(1.51-0.77)} = 4.6 \times 10^{61} \gg 10^4 \quad (3.2)$$

Passons alors au titrage.

☛ Titration d'une solution de sel de Mohr par manganométrie

☛ Cauchau redox et Sarrazin

⊖ 1 min

Matos : agitateur magnétique + barros, erlenmeyer de 100 mL, burette graduée, solution de sel de Mohr ($C = 0.1 \text{ mol/L}$ mais moins serait pas mal), quelques gouttes d'acide sulfurique, papier pH et baguette en verre, solution de permanganate de potassium à 0.02 mol/L . Gants et lunettes.

On réalise le titrage, on met quelques gouttes d'acide pour être en milieu acide. On commence le titrage en préparation (on se place à 1 ou 2 mL du volume équivalent obtenu une première fois en prépa). On repère l'équivalence par changement de couleur incolore \rightarrow rose (expliquer pourquoi), attention c'est brusque ! Essayer d'avoir le plus de chiffres significatifs sur la concentration de la solution titrante car c'est elle qui va limiter notre précision. Pauline s'attendait à avoir un volume équivalent de 10 mL et a eu 6.9 mL

Remarques générales :

- Sel de Mohr : sulfate d'ammonium et de fer hexahydraté. On le préfère au sulfate de fer II car il s'oxyde moins à l'air que ce dernier.
- Réaction de titrage doit être totale, unique, rapide : premier point c'est bon, les deux autres on peut argumenter que c'est ok.

Remarques sur le titrage :

- Il faut le plus de CS possibles sur la concentration de la solution titrante.
- Il faut se placer en milieu acide.
- Se placer proche de l'équivalence, il faut donc avoir fait un test en préparation (et peut être attention à la dégradation des différentes solutions à l'air ?)

Conclusion

Dans cette leçon on a étudié un nouveau type de réaction qui met en jeu des échanges d'électron entre oxydants et réducteurs. Ces réactions permettent la mise en place de pile électrochimique pour récupérer l'énergie électrique et sont décrites grâce aux potentiels de Nernst. Certaines étant totales elles permettent de faire des titrages.

Une autre manière de titrer une solution est d'utiliser le fait que le potentiel dépende de la concentration, ce sont les titrages potentiométriques.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

-

4.2 Commentaires

-