

LP33 – OXYDO-RÉDUCTION

20 avril 2022

Nathan Berrit & Juliette Colombier

MPSI

Commentaires du jury

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.4.2. Réactions d'oxydo-réduction	
Oxydants et réducteurs, réactions d'oxydo-réduction Nombre d'oxydation. Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom, nature et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du peroxyde d'hydrogène.	Relier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant. Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique. Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
Pile, tension à vide, potentiel d'électrode, formule de Nernst, électrodes de référence.	Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode.
Diagrammes de prédominance ou d'existence.	Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.

FIGURE 1 – Principe du montage

Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction. Dismutation et médimutation.	Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples. Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse. Réaliser une pile et étudier son fonctionnement.
Diagrammes potentiel-pH Principe de construction, lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH.	Identifier les différents domaines d'un diagramme fourni associés à des espèces chimiques données. Déterminer la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH. Justifier la position d'une frontière verticale. Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.
Diagramme potentiel-pH de l'eau	Prévoir la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir une dismutation ou médimutation en fonction du pH du milieu. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques. Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.

FIGURE 2 – Principe du montage

Bibliographie

➤ *Quantum Optics*, M. Fox
 ➤ *Cours de J. Dalibard*, Dalibard
 ➤ *Thermodynamique statistique*, Diu
 ➤ *TD de thermo de Montrouge*,
 ➤ *Sujet agreg A 2006*,

→ Pour l'effet Doppler
 → Atomes froids.
 → Pour la thermo
 → Pour l'évaporation
 → Pour la liquéfaction et la désaimantation adiabatique

Prérequis

- réaction redox
- Pile : cathode/anode, électrodes de référence.
- Constante d'équilibre.

Expériences

- ☞ Réaction endo
- ☞ Mesure du PC d'une bougie à l'éthanol

Table des matières

1 Potentiel de Nernst	4
1.1 Définition du potentiel de Nernst	4
1.2 Vérification expérimentale	5
2 Application de la formule de Nernst aux équations Redox	5
2.1 Diagramme de prédominance	5
2.2 Calcul de constante d'équilibre	6
3 Application : titrage de Fe²⁺ dans la solution.	6
3.1 Le protocole	6

3.2	Expérience et résultats	6
4	Conclusion	6

Introduction

Intro péda :

- *Enjeux de la leçon : introduire le pot de Nernst et le titrage potentiométrique.*
- *difficultés des élèves : ils ont déjà appréhendé les diagrammes de prédominance et les équations redox : c'est facile. Le plus dur c'est écrire un potentiel de Nernst et calculer la constante d'équilibre de la réaction. Pour le titrage potentiométrique, c'est un peu théorique, mais le profil de la courbe attendu ressemble à un suat de pH donc ça devrait le faire aussi!*

Dans une leçon précédente, on a déjà pu aborder les premières notions liées aux réaction d'oxydoréduction. vous avez vu :

- La définition d'un oxydant/réducteur et les demis équations associées
- La définition de nombre d'oxydation.
- L'équilibrage d'une réaction entre un oxydant et un réducteur.
- L'observation du mouvement d'électron à travers les cathodes d'une pile

L'objectif de cette leçon est de pouvoir pousser l'étude en s'intéressant aux aspect thermodynamiques quantitatifs de cette réaction.

Notamment, comme pour les acides-bases, on aimerait pouvoir utiliser les réactions redox comme des réaction de titrage! Prenons par exemple ce désherbant : il utilise du Fe^{2+} , qui est un membre du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

On aimerait bien estimer la quantité de Fe^{2+} présente dedans, et pour cela les réaction redox sont de bons candidats, puisqu'elles sont uniques et rapides.

Par exemple, on pourrait envisager deux couples :

- $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$
- Cu^{2+}/Cu

Pour chaque couple, on peut écrire la réaction, mais on ne sait pas si elle sera quantitative. Pour l'instant, on ne peut pas envisager de titrage.

↓ Le but de cette leçon est donc d'essayer de prévoir quantitativement l'évolution d'une équation redox.

1 Potentiel de Nernst

1.1 Définition du potentiel de Nernst

⚡ Fosset tout-en-un MPSI

Cette équation peut être démontrée en utilisant les outils de la thermodynamique, mais ce n'est pas la but ici.

Cette formule nous donne le **potentiel d'oxydoréduction** d'un couple donné, c'est à dire le potentiel que possède une électrode au contact de ce couple, à l'équilibre quand elle ne débite pas de courant.



On a alors un potentiel :

$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^0(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{[\text{Ox}]^a [\text{H}^+]^\gamma}{[\text{Red}]^b} \right) \quad (2)$$

avec :

- R la constante des gaz parfaits
- n le nb d'électrons échangés
- F la constante de Faraday : la charge d'une mole d'électron : $F = 95000 \text{ C/mol}$

- T la température.
- E^0 est une constante thermo unique pour chaque couple. On retiendra que celle du couple H^+/H_2 est nulle.

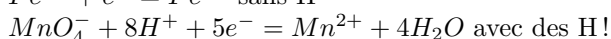
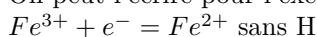
Pédagogie, blabla, on insiste sur le fait que c'est super important à connaître et à savoir écrire. C'est un des enjeux de la leçon pour l'intro péda.

Ce qu'il faut retenir :

- Il faut toujours équilibre avec l'oxydant à gauche.
- Il faut toujours travailler en milieu acide.
- Le potentiel est donné par rapport à l'ESH. Il faut parfois prendre en compte le potentiel d'éventuelles électrodes de référence pour les calculs. On rappelle par exemple que l'ECS a un potentiel de 0.24 V vs ESH.

à température ambiante, $\frac{RT}{F} \sim 0.006$, ce qui simplifie la formule

On peut l'écrire pour l'exemple avec deux réactions :



1.2 Vérification expérimentale

On a une loi, on voit donc qu'il va y avoir une valeur tabulée importante ici : E^0 . On peut donc étudier expérimentalement cette loi et remonter à cette valeur.



Vérification de la loi de Nernst pour le couple Fe^{2+}/Fe^{3+}

📖 Cachau p 201

⌚ 3min

Avec cette expérience, on trace un seul point devant le jury, et on obtient bien une droite qui valide la formule de Nernst et permet même de remonter à la valeur du potentiel standard du couple

On a obtenu une valeur. Ici on ne va pas trop s'attarder sur les incertitudes : ce sont des valeurs importantes donc elles sont tabulées et on les connaît finement. On a :

- $E^0(Fe^{2+}/Fe^{3+}) = + 0.68 \text{ vs ESH}^1$
- $E^0(Ce^{3+}/Ce^{4+}) = + 1.74 \text{ vs ESH}^2$
- $E^0(Cu^{2+}/Cu^{3+}) = + 0,342 \text{ vs ESH}$

2 Application de la formule de Nernst aux équations Redox

2.1 Diagramme de prédominance

Etudier la réaction entre 2 couples c'est comme étudier une pile avec les 2 couples de chaque côté. En fait, le déplacement d'électrons va être guidé par la diff de potentiel ! Par exemple, pour le fer et le cérium :

$$\Delta E = \Delta E^0 + \log \left(\frac{[Fe^{2+}][Ce^{4+}]}{[Fe^{3+}][Ce^{3+}]} \right) \quad (3)$$

Dans le cas général, on pourra souvent supposer que le log ne suffira pas à changer le signe de ΔE^0 : on peut (avec un peu de prudence) se baser là dessus pour prévoir dans quel sens la réaction va avoir lieu !

Ainsi, on peut traduire ça avec des échelles de E^0 , et on va retrouver un raisonnement analogue avec acide base : on sait qui est plus oxydant et plus réducteur, on sait qui va réagir quantitativement avec l'autre, etc...

1. En milieu sulfurique, cf Cachau

2. Encore la valeur du Cachau

En traçant le diagramme pour Fe^{2+} , Cu^{2+} et Ce^{4+} , on voit que le fer et le cuivre vont jamais réagir : on peut le virer ce notre choix. Par contre il y a une bonne chance pour Ce et Fe : regardons ça.

2.2 Calcul de constante d'équilibre

Pour calculer la constante d'équilibre, on sait que l'équilibre sera atteint quand la pile ne débitera plus : alors les deux potentiels de Nernst doivent être égaux.

Faisons le calcul pour la réaction entre Fe et Ce. On obtient la formule classique :

$$K^0(T) = 10^{\frac{n}{0.006} \delta E^0} \quad (4)$$

Wah, c'est bien quantitatif entre le cuivre et le cérium : on a bien pu identifier une réaction de titrage.

Super, on a pu montrer que la réaction entre Fe^{2+} et Ce^{4+} sera quantitative : on peut faire notre titrage.

3 Application : titrage de Fe^{2+} dans la solution.

3.1 Le protocole

Ici on peut expliquer l'apparition d'un saut de potentiel avec le Cachau :

- A la demi équivalence, $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$, donc $E = E^0(Fe)$
- à $V = V_{eq} \cdot 2$, on a $[Ce^{3+}] = [Ce^{4+}]$ et donc $E = E^0(Ce)$.

On s'attend bien à un saut de potentiel entre les deux. On retrouve une courbe similaire à l'étude d'une réaction acide base.

3.2 Expérience et résultats



Titrage des ions Fe^{2+} dans un antimousse de jardin

☛ Cachau Redox p 315



C'est un simple titrage avec un suivi potentiométrique bien décrit dans le Cachau.

Attention, on veillera à acidifier les solution utilisées : sinon les espèces (Fe^{2+} par exemple) peuvent d'hydrolyser. On peut en parler en leçon en conclusion, et ça peut ouvrir vers les diagrammes E/pH qui seront la suite de cette leçon !

Pareil, il est possible qu'un peu de fer ait déjà rouillé, ce qui fera qu'on va sous-estimer la quantité de fer présente pendant le dosage.

Solution à 0.05 M de Cérium 4, on pèse précisément à peu près 0.2g d'antimousse. On attend V_{eq} entre 12 et 13 mL.

⚠ Attention le Cachau dit que la solution de Cérium doit être déjà prête, et doit être titré une première fois parce que sa concentration est pas très bien maîtrisée.

Il restera à bien traiter les incertitudes et on sera content !

4 Conclusion

On a vu que le potentiel dépendait du pH, ouverture sur les diagrammes E/pH.

Questions/Remarques à moi

-
-