

LC33-OXYDO-RÉDUCTION (NIVEAU : MPSI)

8 octobre 2021

Mathieu Berdous & Forest Vincent

Niveau : MPSI

Commentaires du jury

- Il faut un fil conducteur : les réactions redox peuvent être de bonnes candidates pour faire des titrages (Nernst -> calcul K° -> réaction quantitative -> titrage)
- Jamais doser un ion ou une espèce sans remettre le dosage en situation réelle (ici Fe^{2+} dans un desherbant)
pas négliger la partie expérimentale en terme de temps, de description de l'expérience, d'interprétation des résultats
mesure de grandeurs thermodynamiques doit toujours s'accompagner d'une mesure de la température (ici la pente de la loi de Nernst)
- Connaître le BO (la méthode de la réaction prépondérante n'est plus au programme)
- Faire des incertitudes détaillées (dès que l'on fait du contrôle qualité ou que l'on mesure une grandeur tabulée)
- Il faut un fil conducteur (donc le desherbant pas juste un dosage quelconque), le plan est bon.
- Faire un exemple d'équation redox avec des H^+
- Prendre 4/5 points avant l'équivalence
- **La formule général de Nersnt n'est pas nécessaire. La donner directement pour une demi équation est plus pertinent, le temps économisé est utilisé pendant les manipulations**

Bibliographie

⚡ *Des expériences de la famille Red-Ox, Cachau*

→ Pour la manipulation sur les piles ainsi que le dosage potentiométrique.

Prérequis

- Activités, quotients réactionnels, constante d'équilibre
- Réaction prépondérante
- Titrage
- Notion d'oxydants et de réducteurs, couples Redox
- Nombre d'oxydation, équilibrage d'une réaction Redox
- Potentiel d'électrode, Piles

Expériences

- 🔥 Vérification expérimentale de la loi de Nernst
- 🔥 titrage potentiométrique d'une solution de sulfate de Fe(II)

Table des matières

1	Formule de Nernst	2
1.1	Enoncé	2
1.2	Vérification Experimental	3
2	Prévisions thermodynamiques	3
2.1	Sens d'évolution	3
2.2	Constante d'équilibre	3
3	Application : titrage d'une solution de FeSO_4	4

Introduction

Nous avons pu voir dans une précédente leçon que les réactions d'oxydoréduction se caractérisent par des échanges d'électrons, et que ceci permet la création de pile. Si on sépare les 2 couples et qu'on ferme le circuit, la ddp entre les 2 électrodes ainsi créé va permettre de faire circuler un courant électrique. Dans cette leçon nous allons nous intéresser au fait de relier les potentiels d'électrodes aux grandeurs caractéristiques du milieu réactionnels (loi de Nernst) puis, nous allons voir comment on peut prévoir le sens des réactions Redox.

1 Formule de Nernst

1.1 Enoncé

Considérons Ox1/Red1 et Ox2/Red2 on a alors comme équation de réaction :



La réaction est caractérisé par un échange de n électron

Loi de Nersnt

$$E_{21} = E_{21}^0 + \frac{RT}{nF} \log\left(\frac{a_{\text{Ox}_2}^{a_2} \cdot a_{\text{Red}_1}^{b_1}}{a_{\text{Ox}_1}^{a_1} \cdot a_{\text{Red}_2}^{b_2}}\right)$$

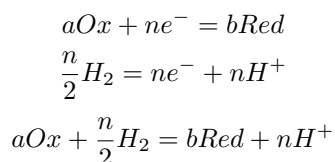
Remarque :

- E est le potentiel standart de réaction
- R=8,314 J/K/mol constante des Gaz Parfaits
- F=96500 C/mol constante de Faraday= charge d'1 mol d'électron

Remarque : A T=298K

$$\frac{RT}{F} \ln(.) = 0,06 \log(.) \quad (2)$$

Formule de Nersnt pour un Couple :



On peut alors écrire :

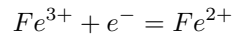
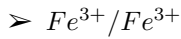
$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{a_{\text{Ox}}^a \cdot a_{\text{H}_2}^{n/2}}{a_{\text{Red}}^b \cdot a_{\text{H}^+}^n}\right)$$

or ESH donc on a :

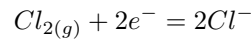
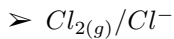
$$a_{\text{H}_2} = a_{\text{H}^+} = 1$$

Loi de Nersnt

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{a_{ox}^a}{a_{red}^b}\right)$$

Exemples

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,06 \log\left(\frac{Fe^{3+}}{a_{Fe^{2+}}}\right)$$



$$E_{Cl_{2(g)}/Cl^-} = E_{Cl_{2(g)}/Cl^-}^0 + 0,03 \log\left(\frac{P_{Cl_{2(g)}} Cl_2^2}{P^0 [Cl^-]^2}\right)$$

1.2 Vérification Experimental

On réalise 2 demi piles avec les couples Fe^{3+}/Fe^{2+} donnant la demi équation $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ et $Ag^+/Ag_{(s)}$ donnant l'équation $Ag^+ + e^- = Ag_{(s)}$

On va mesurer le potentiel pour différentes valeur du quotient $\frac{Ag^+}{Ag_{(s)}}$.

Puis on va tracer $E = a + b \cdot \log\left(\frac{Ag^+}{Ag_{(s)}}$

On obtient une fonction affine ce qui valide la loi de Nernst. De même pour le couple du Fer.

2 Prévisions thermodynamiques**2.1 Sens d'évolution**

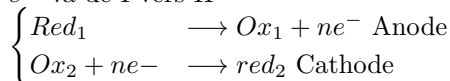
On fait une pile avec les couples $ox1/red1$ et $ox2/red2$

A $t=0$ on ferme le circuit :

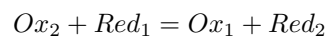
On a $E_2 > E_1$ Ainsi $E_{21} > 0$

Le courant va de II vers I à l'extérieur de la pile

e^- va de I vers II



On a donc comme équation :



On a la réaction de l'oxydant le plus fort (E le plus élevé) avec le réducteur le plus fort (de E le plus faible)

En fin de réaction la pile ne débite plus donc $I = 0$ et $E_{21} = 0$

A l'équilibre les potentiels de tous les couples présents sont égaux ainsi $E_2 = E_1$

2.2 Constante d'équilibre

Réaction $a_2 Ox_2 + b_1 Red_1 = a_1 Ox_1 + b_2 Red_2$ avec K^0 comme constante de réaction.

A l'équilibre on a $E_2 = E_1$

On utilise la formule de Nersnt :

$$E_2^0 + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{a_{ox2}^{a_2}}{a_{red2}^{b_2}}\right) = E_1^0 + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{a_{ox1}^{a_1}}{a_{red1}^{b_1}}\right)$$

$$\frac{n}{0,06} (E_2^0 - E_1^0) = \log\left(\frac{a_{ox2}^{a_2} a_{red1}^{b_1}}{a_{ox1}^{a_1} a_{red2}^{b_2}}\right)$$

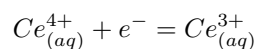
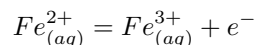
$$K^0 = 10^{\frac{n}{0,06} (E_2^0 - E_1^0)} \quad (3)$$

3 Application : titrage d'une solution de FeSO_4

On a une solution de sulfate de fer(II) de concentration inconnue (désherbant)

On va la titrer par une solution de Cerium(IV)

Ecrivons les équations de demi-Réactions



On donne $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,68\text{V}$ et $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,74$

$$K^0 = 10^{\frac{n}{0,06}(1,74-0,68)} = 4,64.10^{17}$$

Experimentalement on montre qu'on a une réaction rapide donc $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ Dans cette manipulation on a un suivi potentiométrique (électrodes platine et ECS) à la demi équivalence on peut mesurer les potentiels standards de réaction en milieu sulfurique.

Conclusion

Ouverture : On voit que le potentiel dépend aussi du pH. A la prochaine séance nous étudierons les diagrammes E-pH pour mieux expliquer cette dépendance.

Question du jury

- Pourquoi travailler en milieu sulfurique ?
- Pourquoi ne pas utiliser l'acide chlorhydrique ?
- Pourquoi des prérequis sur les piles ?
- Comment s'assurer de la vitesse de réaction ?
- Pourquoi utiliser un turbulent ?
- Dans Nernst qu'est-ce que E ?
- Analyse dimensionnelle de F ?
- Qu'est-ce que n ?
- Comment démontrer Nernst ? La démo est elle au programme d'une classe ?
- les élèves ont des problèmes sur les log ? Comment y remédier ?
- Qu'est-ce qu'on lit sur le potentiomètre ?
- La pente de 0,05 est-elle satisfaisante(manip1) ?
- Comment s'assurer que nos resultats soient satisfaisants ?
- enter Ag^+ , Fe^{3+} meilleurs oxydant ?
- A-t'on le droit d'utiliser une ECS ? Par quoi la remplacer ?
- Qu'est-ce que la methode de la réaction prépondérante ?
- Encore au programme ? (Non)
- acide sulfurique dangereux ?