

# LC05 - OXYDANTS ET RÉDUCTEURS

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

## Niveau : Tle STL SPCL

### Bibliographie

- [https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/pluginfile.php/11616/mod\\_resource/content/2/Chapitre%204%20-%20oxydoreduction%20-%20Fiche%20de%20synthese.pdf](https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/pluginfile.php/11616/mod_resource/content/2/Chapitre%204%20-%20oxydoreduction%20-%20Fiche%20de%20synthese.pdf) → des trucs sur les réactions redox
- [https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/pluginfile.php/11555/mod\\_label/intro/PCMterm\\_FS03a\\_N0.pdf](https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/pluginfile.php/11555/mod_label/intro/PCMterm_FS03a_N0.pdf) → pour le DO

### Prérequis

- Réactions et titrages acido-basiques

### Expériences

- ☞ Mesures de pH diverses
- ☞ Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

### Table des matières

<b>1 Réactions d'oxydoréductions</b>	<b>2</b>
1.1 Oxydant et réducteur . . . . .	2
1.2 Demi-équation électronique . . . . .	3
1.3 Réaction d'oxydoréduction . . . . .	3
<b>2 Réaction d'oxydo-réduction spontanées : application aux titrages</b>	<b>4</b>
2.1 Potentiel d'oxydoréduction . . . . .	4
2.2 Constante d'équilibre . . . . .	5
2.3 Titration potentiométrique . . . . .	5
2.4 Titration colorimétrique . . . . .	6
<b>3 Conclusion</b>	<b>7</b>

Notions et contenus	Capacités exigibles
Oxydant, réducteur, nombre d'oxydation.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce inorganique.</li> <li>- Identifier l'oxydant et le réducteur dans une réaction donnée à l'aide du nombre d'oxydation.</li> </ul>
Couple oxydant / réducteur (redox). Équations de demi-réaction.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Définir l'oxydant et le réducteur d'un couple redox, dans le cadre du modèle par transfert d'électrons.</li> <li>- Écrire une équation de demi-réaction.</li> <li>- Citer et donner la formule de quelques oxydants ou réducteurs usuels, gazeux (dihydrogène, dioxygène, dichlore) ou en solution aqueuse (diode, eau oxygénée, ion fer(II)).</li> </ul>
Réaction d'oxydo-réduction.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Écrire l'équation d'une réaction d'oxydo-réduction en milieu acide.</li> </ul>
Demi-pile, pile, pont salin.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Représenter une pile comme l'association de deux demi-piles reliées par un pont salin. Préciser la polarité, le nom de chaque électrode, le sens de déplacement des électrons, du courant et des ions (y compris dans le pont salin).</li> <li>- Écrire l'équation de la réaction modélisant le fonctionnement de la pile à partir de la polarité de la pile et des couples redox impliqués.</li> </ul>
Anode, cathode.	
Quantité d'électricité.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Déterminer la quantité d'électricité disponible dans une pile à partir des quantités de matière initiales.</li> </ul> <p><b>Capacité expérimentale :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Réaliser une pile et mesurer la tension pour identifier l'anode et la cathode, l'oxydant et le réducteur.</li> </ul>

Oxydo-réduction
<p>Réaction d'oxydo-réduction. Tests d'identification. Électrode de référence : électrode standard à hydrogène (ESH). Potentiel, potentiel standard. Relation de Nernst. Quotient de réaction, constante d'équilibre. Blocage cinétique. Titrages redox directs et indirects.</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Écrire l'équation d'une réaction d'oxydo-réduction en milieu acide ou basique.</li> <li>- Connaître les tests d'identification des aldéhydes (liqueur de Fehling et miroir d'argent).</li> <li>- Définir l'électrode standard à hydrogène comme une demi-pile de référence permettant de déterminer le potentiel d'un couple redox correspondant à une autre demi-pile.</li> <li>- Déterminer le potentiel d'un couple donné en utilisant la relation de Nernst, la composition du système étant donnée.</li> <li>- Prévoir l'influence des concentrations sur la valeur du potentiel d'un couple.</li> <li>- Calculer une constante d'équilibre à partir des potentiels standard.</li> <li>- Prévoir le sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydo-réduction à l'aide des potentiels des couples mis en jeu ou de la valeur du quotient de réaction.</li> <li>- Confronter des résultats expérimentaux aux prévisions pour repérer d'éventuels blocages cinétiques.</li> <li>- Interpréter l'allure d'une courbe de titrage potentiométrique.</li> <li>- Déterminer la valeur d'un potentiel standard à partir d'une courbe de titrage potentiométrique, la valeur du potentiel de référence étant donnée.</li> <li>- Déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de données d'un titrage direct.</li> <li>- Déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de données d'un titrage indirect, les étapes de la démarche étant explicitées.</li> </ul> <p><b>Capacités expérimentales :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Déterminer la concentration d'une solution inconnue en mettant en œuvre un protocole de titrage direct ou indirect : <ul style="list-style-type: none"> <li>- avec changement de couleur ;</li> <li>- potentiométrique.</li> </ul> </li> </ul> <p><b>Capacités numériques :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Tracer une courbe de titrage potentiométrique et déterminer le volume à l'équivalence à l'aide d'un tableur.</li> </ul>

FIGURE 1 – prog en Tle STL enseignement phy/chi/math et en SPCL.

## Remarques sur les leçons précédentes

C'est un nouveau titre du coup pas de retours. Pauline avait fait I. Réactions d'oxydoréductions II. Piles III. Titrages Red/Ox. En Tle STL ya pas les électrolyses, mais en Tle générale c'est très superficiel ya vraiment peu de choses : par exemple pas de détermination de constante d'équilibre d'une réaction RedOx à partir des potentiels... Alors que c'est les constantes d'équilibre qui permettent de s'en servir dans les piles/en titrage. Truc chelou Pauline faisait les potentiels après les piles. Bref je propose ça (sachant que le deuxième dosage peut sauter) :

## Introduction

### 1 Réactions d'oxydoréductions

#### 1.1 Oxydant et réducteur

↗ le site ac-montpellier

Un **oxydant**, noté Ox, est une espèce chimique qui peut capter un ou plusieurs électrons. Un **réducteur**, noté Red, est une espèce chimique qui peut céder un ou plusieurs électrons.

**Exemples :** L'ion cuivre (II)  $\text{Cu}^{2+}$  peut capter deux électrons pour donner le cuivre Cu. L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est donc un oxydant. À l'inverse, le cuivre Cu peut céder deux électrons pour donner l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Le cuivre Cu est donc un réducteur.

Un même élément peut être plus ou moins oxydant ou réducteur : par exemple les ions Fer peut exister sous la forme  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , et donner le Fer Fe en captant 2 ou 3 électrons.

Le **nombre d'oxydation**, noté NO, correspond au nombre d'électrons qu'un atome peut perdre ou capter lors d'une réaction chimique pour atteindre sa stabilité appelée état fondamental, c'est-à-dire l'état indiqué dans le tableau périodique. Ce nombre est sans unité et il est noté à la suite de l'élément en chiffres romains.

**Calculs des nombres d'oxydation : différents cas** (Potentiellement sur slide)

- Charges réelles : Pour les ions monoatomiques, le nombre d'oxydation de l'élément est égal à la charge portée par l'ion (ex du Cuivre).
- Charges fictives :
  - Pour les corps simples moléculaires, le nombre d'oxydation de l'élément est nul (exemple : dihydrogène  $\text{H}_2$  n.o = 0)
  - Pour les corps composés moléculaires, la somme des nombres d'oxydation est nulle.
    - \* Entre deux atomes, l'atome le plus électronégatif porte le nombre d'oxydation négatif et l'atome le moins électronégatif porte le nombre d'oxydation positif. de O et H : l'élément oxygène élément très

électronégatif a le plus souvent un n.o égal à  $-II$ . Au contraire, l'élément hydrogène, peu électronégatif a souvent un n.o égal à  $+I$  (Exemple : dans la molécule d'eau :  $H_2O$ )

- \* Pour les ions polyatomiques, la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge portée par cet ion. (Exemple : ion hydroxyde  $HO^-$ )

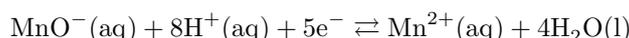
## 1.2 Demi-équation électronique

À tout oxydant est associé un réducteur, reliés par la **demi-équation électronique** :  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$  n correspond au nombre d'électrons échangés.

L'oxydant et le réducteur, reliés par cette demi-équation électronique, forment alors un couple oxydant / réducteur, noté Ox / Red et aussi appelé couple redox.

**Exemple** : couple  $Cu^{2+}/Cu$

L'ion permanganate  $MnO_4^-$  et l'ion manganèse (II)  $Mn^{2+}$  forment un couple oxydant / réducteur noté  $MnO_4^-(aq)/Mn^{2+}(aq)$ . Ils sont reliés par la demi-équation électronique :



Dans ce second exemple, l'écriture de la demi-équation électronique est bien moins intuitive que dans le cas du cuivre. Pour l'obtenir, on peut alors utiliser la méthodologie suivante (**à faire en live avec l'exemple précédent**) :

- On écrit de part et d'autre de la double flèche les deux partenaires du couple en ajustant la stoechiométrie pour l'élément qui n'est ni H ni O ;
- On calcule le nombre d'oxydation de chaque élément et on ajoute au NO le plus haut le nombre d'électrons nécessaires pour descendre au NO le plus bas (attention tenir compte de la stoechiométrie)
- On assure la conservation de l'élément O en rajoutant des molécules d'eau
- On assure la conservation de l'élément H en rajoutant des ions  $H^+$
- Là c'est équilibré en milieu acide. Si on veut équilibrer en milieu basique, rajouter de chaque côté autant de  $HO^-$  qu'il y a de  $H^+$  dans l'équation.

Cependant une réaction selon une seule demi-équation électronique est impossible : un électron ne peut se retrouver seul dans le milieu, sinon on ne respecte pas la neutralité globale de la matière. Comment passer d'un NO à un autre alors ?

## 1.3 Réaction d'oxydoréduction

Dans une **réaction d'oxydoréduction**, les réactifs sont un oxydant et un réducteur de deux couples oxydant / réducteur différents. Un transfert d'électrons s'établit donc entre ces deux réactifs : l'oxydant reçoit des électrons, son NO diminue, il est réduit. Le réducteur cède des électrons, son NO augmente, il est oxydé.

**Exemple** :  $Al^{3+}/Al$  et  $Zn^{2+}/Zn$ . Le nombre d'électrons libérés, lors du passage de l'aluminium  $Al(s)$  aux ions  $Al^{3+}(aq)$ , doit être identique au nombre d'électrons captés lors du passage des ions  $Zn^{2+}(aq)$  au zinc  $Zn(s)$ . On multiplie ainsi chaque demi-équation électronique par un coefficient nous permettant d'aboutir à cela, et on les ajoute. Les électrons échangés n'apparaissent pas.

Là on a choisi d'écrire la réaction dans le sens d'oxydation du zinc mais qu'est ce qui nous dit que la réaction se passe bien dans ce sens là ? Les ions Zn pourraient-ils oxyder l'aluminium ? Il va falloir déterminer si une réaction redox est spontanée ou non.

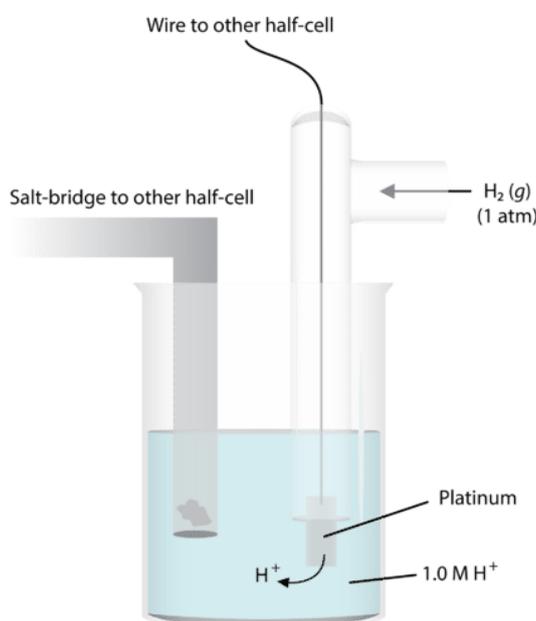


## 2 Réaction d'oxydo-réduction spontanées : application aux titrages

### 2.1 Potentiel d'oxydoréduction

Lorsque l'on plonge un morceau de métal dans une solution où sont en présence un oxydant et son réducteur associé, celui-ci est porté à un certain potentiel électrostatique appelé potentiel d'oxydoréduction. Il est possible qu'une espèce du couple soit directement présente dans le métal : c'est le cas notamment lorsque l'on plonge un morceau de cuivre dans une solution d'ions cuivre II. Deux électrodes portées à des potentiels différents permettent de créer chimiquement une différence de potentiel i.e. une tension, c'est le principe des piles ! On étudiera cela plus en détail dans le prochain cours mais tout d'abord concentrons nous sur la description de ce potentiel d'oxydoréduction.

Le potentiel d'oxydoréduction associé à un couple oxydant-réducteur peut être calculé à l'aide des propriétés thermodynamiques de ce couple. Vu que l'on n'est pas capable de mesurer physiquement un potentiel mais seulement des différences de potentiel, on a choisi une référence pour définir ces potentiels : l'électrode standard à hydrogène qui met en jeu le couple oxydant-réducteur  $H^+/H_2$ . C'est en fait une électrode de platine qui trempe dans une solution d'ions  $H^+$  à la concentration  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  qui barbote dans une gaz de dihydrogène à la pression de 1 bar.



Pour le calculer on utilise la formule de Nernst. On considère un couple oxydant-réducteur dont les deux membres sont liés par la demi-équation électronique :



B et D peuvent être des protons  $H^+$ , de l'eau  $H_2O$  ou d'autres espèces chimiques... Le potentiel de ce couple, noté  $E(\text{Ox/Red})$ , est donné par la relation de Nernst :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{R \times T}{n \times F} \times \ln \left( \frac{[\text{Ox}]_{\text{eq}}^\alpha \times [\text{B}]_{\text{eq}}^\beta}{[\text{Red}]_{\text{eq}}^\gamma \times [\text{D}]_{\text{eq}}^\delta} \right)$$

Avec :

- $E(\text{Ox/red})$  le potentiel du couple (en V) ;
- $E^\circ(\text{Ox/red})$  le potentiel standard du couple (en V) ;
- $R$  la constante des gaz parfaits,  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;
- $T$  la température (en K) ;  $n$  le nombre d'électrons échangés ;
- $F$  la constante de Faraday,  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- $[\text{Ox}]_{\text{eq}}$  la concentration de l'oxydant à l'équilibre (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) ;
- $[\text{Red}]_{\text{eq}}$  la concentration du réducteur à l'équilibre (en  $\text{mol.L}^{-1}$ )

Le potentiel standard est une constante propre à chaque couple, elle est tabulée et vous sera toujours donnée pour les exercices. Plus un potentiel standard est faible, plus le réducteur du couple est fort. A l'inverse, plus le potentiel standard du couple est grand, plus l'oxydant du couple est fort.

La concentration n'a pas de sens pour une espèce solide, on prendra donc le facteur associé égal à 1 (ou alors dire qu'on ne s'intéresse qu'aux espèces en solution). On peut remarquer que plus on a d'oxydant dans la solution, plus le potentiel d'oxydoréduction est grand et plus on a de réducteur dans la solution, plus le potentiel d'oxydoréduction est faible.

On peut faire un exemple d'application : si je trempe une électrode de cuivre dans une solution d'ions cuivre II à la concentration  $[Cu^{2+}] = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et que je mesure la différence de potentiel entre l'électrode de cuivre et l'électrode standard à hydrogène, quelle tension vais-je mesurer ? Pour ça on commence par écrire la demi-équation associée puis on applique la formule de Nernst. On fait l'application numérique. fin du game.

## 2.2 Constante d'équilibre

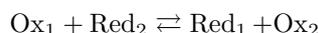
Quel est le rapport avec le fait de savoir dans quel sens se fait la réaction ? Pour cela, considérons la réaction précédente :



Si je mets en présence dans mon bécher une lame de zinc et une solution d'ions aluminium III, j'ai en présence deux couples oxydant-réducteurs, qui correspondent à deux potentiels d'oxydoréduction décrits par la relation de Nernst. Or à l'équilibre, une électrode a un potentiel bien défini, il faut donc égaliser ces deux potentiels !

### On le fait au tableau

On reconnaît alors la constante d'équilibre associée à la réaction qui se déroule dans le bécher ! Plus généralement, si on considère la réaction d'oxydoréduction, mettant en jeu les couples  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$ , suivante :



La constante d'équilibre de cette réaction se note :

$$K^\circ(T) = 10^{\frac{nF}{RT} \times (E_1^\circ - E_2^\circ)}$$

Avec  $E_1^\circ$  et  $E_2^\circ$  les potentiels standards des couples  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$ .

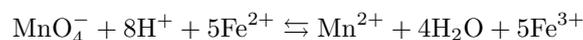
AN pour le zinc et le cuivre.

La réaction est considérée quantitative pour  $K \gg 1$  cela correspond donc à  $E_1 > E_2$ , il faut donc faire réagir l'oxydant le plus fort avec le réducteur le plus fort. (en toute rigueur il faut comparer  $K$  à  $Q$  mais est-ce vraiment nécessaire ici ? Peut-être plutôt parler de sens favorisé que de caractère spontané ou non). Exemple avec cuivre et zinc.

↓ *L'évolution en 10 puissance montre que les réactions d'oxydoréduction ont souvent de très grandes constantes de réaction, c'est parfait pour un titrage !*

## 2.3 Titration potentiométrique

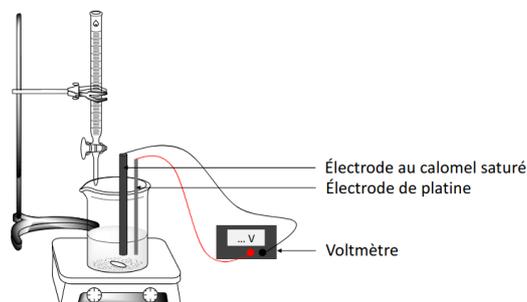
Supposons que je souhaite mesurer la concentration d'une solution de sel de Mohr, qui contient des ions fer(II). Ces ions sont le réducteur du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  de potentiel standard  $E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$ . C'est un réducteur, je dois donc le titrer avec oxydant. On choisit pour ça l'ion permanganate qui fait partie du couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  avec  $E_1^\circ = 1,51 \text{ V}$ . Les deux ions réagissent en milieu acide selon l'équation suivante :



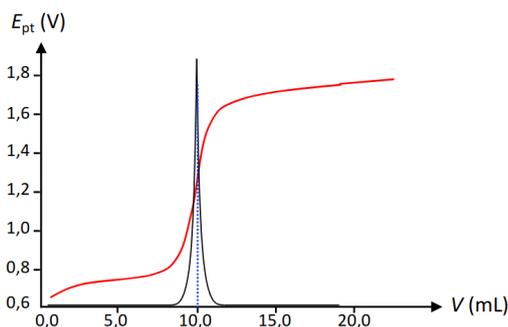
Si on calcule la constante d'équilibre associée avec l'expression précédemment déterminée on a :  $K^\circ = 10^{\frac{nF}{RT}(1,51-0,77)} = 4,6.10^{61} \gg 1$ . La réaction support est donc bien adaptée à un titrage. Comment alors suivre ce titrage ? Une première

méthode est d'effectuer un suivi potentiométrique, c'est-à-dire que l'on va suivre le potentiel d'oxydoréduction  $E$  de la solution au cours du titrage. Pour ce faire, on introduit dans la solution à titrer une électrode de platine, et on mesure la différence de potentiel  $U$  entre cette électrode et une électrode de référence dont on connaît le potentiel  $E_{réf}$ . On a alors :

$$E = U + E_{réf} \quad (2)$$



Mais alors comment va évoluer ce potentiel au cours de la réaction ? Comme on l'a vu d'après la formule de Nernst, le potentiel d'oxydoréduction est d'autant plus faible que la solution est concentrée en réducteur et inversement. Au début, on a que des ions fer II, réducteurs, on a donc un faible potentiel. Au fur et à mesure, on ajoute des ions permanganate qui consomment des ions fer II pour former des ions  $Mn^{2+}$ , réducteurs et des ions fer III, oxydants. Le potentiel évolue donc peu. Après l'équivalence, on ajoute simplement des ions permanganate, oxydants, donc le potentiel augmente brusquement. L'équivalence se manifeste donc, comme pour les titrages acido-basiques, par un saut pas de pH cette fois mais de potentiel :



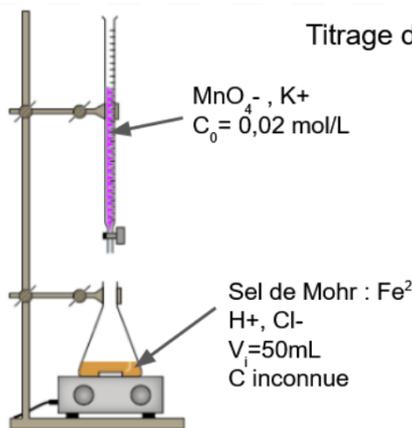
## 2.4 Titration colorimétrique

*On peut éventuellement échanger les deux parties mais du coup avoir la discussion des espèces en présence avant et après équivalence dans cette partie*

Au lieu de suivre le titrage point par point, on peut utiliser, comme pour les titrages acido-basique, un indicateur coloré i.e. un couple oxydant-réducteur dont la couleur du représentant dépend du potentiel de la solution. L'équivalence est alors repérée par un changement de couleur.

Un cas encore plus simple est lorsque le couple titrant est lui même un indicateur coloré. C'est le cas ici (expliquer le changement de couleur), je vous propose donc de titrer cette solution de sel de Mohr par colorimétrie.

**Titration des ions Fer(II) dans une solution de sel de Mohr**



$$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \quad E_2^\circ = 0,77\text{V}$$

$$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} \quad E_1^\circ = 1,51\text{V}$$

$$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$$

A l'équivalence :  $5 n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{introduite}} = n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initiale}}$



### Titration d'une solution de sel de Mohr par manganimétrie

➤ Cachau redox et le Sarrazin



On pèse 0,0657 g de permanganate de potassium on met dans une fiole de 100 et on remplit. on a  $c_0 = 4.16 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ .  
 On fait la solution de sel de Mohr à la même concentration en complétant la fiole par de l'acide sulfurique à environ 0,5 mol/L (question de stabilité du sel de Mohr). On attend un volume équivalent de 10 mL.

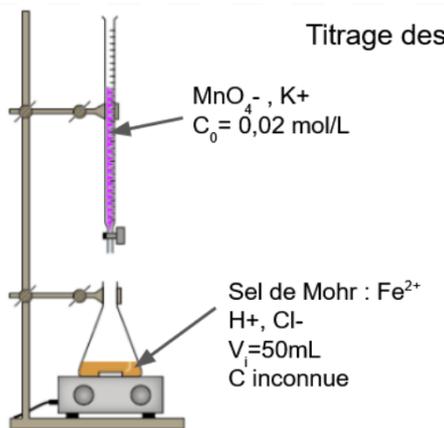
## 3 Conclusion

Ouvrir sur le prochain cours : les piles.

## Remarques

- Peut-être évoquer que les n.o. sont tq on approche une configuration + stable.
- Concentration d'un solide égale à 1 ?
- Dans la partie titrages faire le lien avec la formule de Nernst pour dire que les hauts/bas potentiels sont associés à la présence de l'oxydant/réducteur

**Titration des ions Fer(II) dans une solution de sel de Mohr**



$\text{MnO}_4^- / \text{K}^+$   
 $C_0 = 0,02 \text{ mol/L}$

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$        $E_2^\circ = 0,77\text{V}$   
 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$      $E_1^\circ = 1,51\text{V}$

Sel de Mohr :  $\text{Fe}^{2+}$   
 $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$   
 $V_i = 50\text{mL}$   
 $C$  inconnue

$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

A l'équivalence :  $5 n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{introduite}} = n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initiale}}$



### Titration d'une solution de sel de Mohr par manganimétrie

➤ Cachau redox et le Sarrazin



On pèse 0,0657 g de permanganate de potassium on met dans une fiole de 100 et on remplit. on a  $c_0 = 4.16 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ . On fait la solution de sel de Mohr à la même concentration en complétant la fiole par de l'acide sulfurique à environ 0,5 mol/L (question de stabilité du sel de Mohr). On attend un volume équivalent de 10 mL.

## 3 Conclusion

Ouvrir sur le prochain cours : les piles.

## Remarques

- Peut-être évoquer que les n.o. sont tq on approche une configuration + stable.
- Concentration d'un solide égale à 1 ?
- Dans la partie titrages faire le lien avec la formule de Nernst pour dire que les hauts/bas potentiels sont associés à la présence de l'oxydant/réducteur