

CC05 Oxydants et réducteurs.

* Niveau : T^{le} G / T^{le} STL Q1N / T^{le} STL SPCL

• Réactions d'oxydo-réduction

Les réactions d'oxydo-réduction sont introduites à l'aide du nombre d'oxydation qui permet d'identifier l'oxydant et le réducteur d'une réaction ainsi que le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction. L'étude de la constitution et du fonctionnement d'une pile permet de faire le lien avec la partie « Énergie : conversions et transferts » qui présente la pile comme un outil de stockage d'énergie. De nombreuses réactions d'oxydo-réduction se déroulent en conditions biologiques, par exemple dans la chaîne respiratoire. Ces réactions mettent en jeu des couples redox biochimiques comme NAD⁺/NADH, FAD/FADH₂ ou les cytochromes contenant un ion fer(II).

Notions et contenus	Capacités exigibles
Oxydant, réducteur, nombre d'oxydation.	<ul style="list-style-type: none"> - Déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce inorganique. - Identifier l'oxydant et le réducteur dans une réaction donnée à l'aide du nombre d'oxydation.
Couple oxydant / réducteur (redox). Équations de demi-réaction.	<ul style="list-style-type: none"> - Définir l'oxydant et le réducteur d'un couple redox, dans le cadre du modèle par transfert d'électrons. - Écrire une équation de demi-réaction. - 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)).
Réaction d'oxydo-réduction. Demi-pile, pile, pont salin.	<ul style="list-style-type: none"> - Écrire l'équation d'une réaction d'oxydo-réduction en milieu acide. - 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).
Anode, cathode.	<ul style="list-style-type: none"> - 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.
Quantité d'électricité.	<ul style="list-style-type: none"> - Déterminer la quantité d'électricité disponible dans une pile à partir des quantités de matière initiales. <p>Capacité expérimentale :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Réaliser une pile et mesurer la tension pour identifier l'anode et la cathode, l'oxydant et le réducteur.

Oxydo-réduction

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

Programme STL Q1N

Programme STL SPCL

⚠ Ne pas aborder donc l'un ce qui se fait dans l'autre.

Refs:

[1] FOSSET, "Chimie tout-en-un DPSI IPTSI"
Dernièr.

[2] CACHAU, "Des expériences de la famille Rédox"

Leçon Version application aux titrages. (Orienté SPCL)

* Plan:

I) Potentiel d'électrode.

1) Définition.

2) Electrodes de référence.

II) Formule de Nernst.

1) Approche expérimentale.

2) Énoncé.

3) Sens d'évolution spontanée.

III) Application aux titrages.

- * Prérequis:
- Oxydants, réducteurs, nombre d'oxydation.
 - Demi équation / équation RedOx.
 - Electrodes, piles (Vu en \mathcal{U} / Maths)

* Accroche: En cours de \mathcal{U} (A) vous avez vu ce qu'était les réactions RedOx et comment on pouvait s'en servir pour former des piles. En spé SPCL, nous allons essayer d'aller plus loin en quantifiant ce qu'il se passe.
↳ Notre une pile Daniell en la pileuse.

* Problématique: Peut-on prévoir le sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydo-réduction?

I) Potentiel d'électrode.

1) Définition.

Adapté les def de [1].

↳ Reprendre la pile de l'intro.

↳ Expliquer que pour qu'il y ait un courant il faut qu'il y ait une tension entre les 2 électrodes (cf leur seconde), c'est à dire une ddp (analogie avec un cours d'eau).

↳ Def du potentiel d'électrode \Rightarrow on continue l'analogie : c'est l'altitude. / du potentiel d'un couple.

↳ Continuer l'analogie pour expliquer la nécessité d'avoir des électrodes de références (on mesure l'altitude par rapport à une référence : le niveau de la mer).

2) Electrodes de références.

Sur slides, parler de l'ESH₊ de l'électrode Ag/AgCl.

Transition: Comment le potentiel d'un couple évolue-t-il avec la composition du milieu?

II) Formule de Nernst.

1) Approche expérimentale.

Expérience p. 227 dans [2] : vérification de la formule de Nernst pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ou Ag^+/Ag .

↳ OK $E = a + \log\left(\frac{[]}{[]}\right)$: ça fait une droite.

2) Formule de Nernst.

de 112 équations : $dOx_1 + ne^- \rightarrow pRed_1$

Pour un couple Ox_1, Red_1 , le potentiel de ce couple est donné par :

$$E(Ox_1, Red_1) = E^\circ(Ox_1, Red_1) + \frac{RT}{n5} \ln \left(\frac{[Ox_1]^d}{[Red_1]^p} (c^{\text{p.p.}}) \right)$$

$$\text{Rq, à } T = 25^\circ\text{C} : \frac{RT}{5} \ln(\cdot) \approx 0,06 \log(\cdot)$$

3) Sens d'évolution spontanée.

Ses Slides : Discussion sur le sens de la tension / des courants à partir des potentiels (c'est l'analogie avec l'eau) \Rightarrow on en déduit la victoire : Oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort.

\hookrightarrow Comment quantifier ça ?

Le traiter sur l'exemple de la pile Daniell.

Faire le calcul liant K° à ΔE

III) Application aux Titrages.

Titration potentiométrique
c'est H-P.

Selon l'élément imposé :

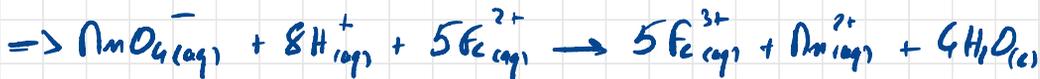
\rightarrow Titrage de MnO_4^- dans le Dakin (Spectrophotométrie)

\rightarrow Titrage des ions chlorures dans le sérum (Potentiométrie)

Apparemment on peut titrer la totalité de MnO_4^- comprises à 10^{-9} N. (Il paraît évident à mesurer en solution en pHs)

en fait \uparrow
ça va jusqu'à K_s , donc Fe^{2+} dans un comprimé de Fer est p.e. mieux.

\uparrow
Si rien de précis, c'est plus adapté à la leçon.



$$\Rightarrow K^{\circ}(T) = 10^{\frac{5}{0,06} (E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ})}$$

Q exercice p. 560 de [1].

$$E^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$\left. \begin{array}{l} E^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} \\ E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} \end{array} \right\} K^{\circ}(T) \approx 4,6 \times 10^{61}$$

Leçon version application aux piles (Orienté Q/N)

* Plan:

I) Qu'est ce qu'une pile ?

1) Demi-piles.

2) Anode et Cathode.

3) Piles dans la vie quotidienne.

II) Quantité d'électricité.

1) Avancement de courant.

2) Quantité d'électricité.

* Accroche: On prend un becher avec plaque de Zn / de Cu + Zn^{2+} / Cu^{2+}
et on dit que d'après ce qu'on a vu dans les leçons précédentes
on a un échange d'électrons dans le becher.

↳ Echange d' e^- \Rightarrow Courant électrique

↳ C'est ce qu'on utilise pour faire fonctionner des trucs.

↳ Comment pourrait-on faire pour exploiter le courant créé par
la réaction Redox ?

⚠ La pile Daniell débite très lentement, la préparer en début de manip.

⚠ Négliger une résistance dans le circuit que-d on mesure
le courant.

* Problématique: Qu'est ce qu'une pile ?

I) Qu'est ce que une pile?

Une pile est un dispositif chimique susceptible de fournir de l'énergie électrique (= circulation d' e^-) à un circuit extérieur.

1) Demi-pile

Quand on met tout dans la même bécher on ne récupère rien:
→ séparent les 2 couples redox.

On a fermé ce que on appelle une demi-pile:

⇒ Une demi-pile est l'association d'une plaque métallique (ou de graphite) et d'une solution aqueuse contenant des ions, appelée électrolyte.

↳ Faire le schéma.

Exp: Pile Daniell "séparée", on met un ampèremètre entre les 2 électrodes mais pas de pont salin.

↳ Pas de courant.

→ C'est logique, le circuit n'est pas fermé. On a besoin d'un pont salin.

Def pont salin: Jonction entre 2 demi-piles, dans laquelle les ions peuvent se déplacer, mais qui assure que les 2 électrolytes ne se mélangent pas.

On fait un pont salin avec agarose + KNO_3 , on le met entre les 2 béchers.

↳ Un courant apparaît!

On a enfin fermé une pile.

2) Anode, Cathode, sens du courant

↳ Remplacer l'ampèremètre par un voltmètre : on mesure une tension.

⇒ Expliquer la cathode, l'anode, le sens du courant, des électrons et des ions...

↳ Faire des beaux schémas. + le faire expérimentalement.

OK maintenant qu'on sait ce qu'est une pile, comment on quantifie l'énergie qu'elle peut nous fournir ?

II) Quantité d'électricité.

1) Courant et avancement.

Faire des tableaux d'avancement (avec la pile Daniell) pour montrer que l'avancement est lié à la quantité d'électrons échangés.

(cf ressource Eduscol).

2) Quantité d'électricité disponible.

Définition + Exemple en un calcul.