

LC-33- Oxydants et réducteurs (CPGE)

Maud

12 juin 2022

Pré-requis

-

Références

- [1] Bruno Fosset. *Chimie physique expérimentale*. Hermann, 2000.
- [2] Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, and Frédéric Lahitète. *Chimie tout-en-un : MPSI*. Dunod, 2019.
- [3] Pierre Grécias and Stéphane Rédoglia. *Performances concours : PC, PC* Chimie*. Tec et Doc, Lavoisier, 2014.

Table des matières

1	Equation de Nerst	3
1.1	Potentiel d'oxydoréduction	3
1.2	Vérification expérimentale	3
2	Prévisions thermodynamiques	4
2.1	Sens d'évolution	4
2.2	Constante d'équilibre	4
2.3	Dosage d'un comprimé de fer	5
3	Les piles	6

Introduction

Remarques

Cette leçon peut être abordée de deux manières différentes en fonction de l'élément imposé... Soit un titrage "Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse" soit une pile "Réaliser une pile et étudier son fonctionnement". Nous allons proposer deux approches quand cela sera nécessaire pour distinguer les deux leçons.

Introduction pédagogique

Rappel première S

- couple redox
- écriture des équations bilans des réactions de redox
- présentation du fonctionnement d'une pile

Ils ont déjà vu les équilibres et les titrages A/B en MPSI en début d'année. Là c'est une leçon en fin d'année plutôt.

Objectifs pour les profs

- pour un traitement quantitatif on introduit l'équation des potentiels de Nernst

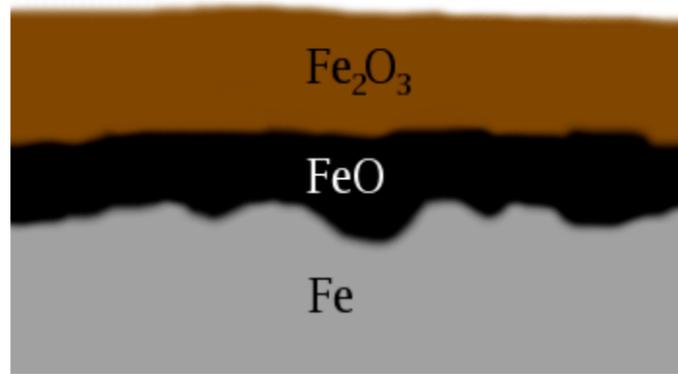


FIGURE 1 – Dépôt de rouille

- calculer une constante d'équilibre grâce à Nerst
- Re-insister sur l'absence d'électrons dans l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction
- Prendre conscience que les équations d'oxydoréductions sont spontanées
- leçon qui suit une leçon de rappels sur les notions redox et qui sera suivie par une leçon sur les piles (si c'est pas l'élément imposé)

Objectifs pour les élèves

- être capable de quantifier les réactions d'oxydoréduction
- établir correctement les équations bilans des réactions d'oxydoréduction (en passant par les équations de demi-réaction)
- Différencier le potentiel d'un couple redox et la différence de potentiel entre deux demi-piles
- Prévoir l'évolution des systèmes redox

Introduction générale

Vous avez déjà vu :

- la rouille ($4\text{Fe}_{(s)} + 3\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$)
- la photosynthèse
- la respiration [implique une succession de réactions chimiques, dont la plupart étant des réactions d'oxydoréduction]
- la fermentation lactique et la fermentation alcoolique (qui permettent la production d'énergie par les organismes, dont l'humain)
- l'élaboration des métaux à partir des minerais (métallurgie)
- la vinification, la transformation alcool en acide éthanoïque (vinaigre)
- l'alcootest

L'ensemble de ces phénomènes appartient à la même classes de réactions chimiques que l'on va étudier aujourd'hui : les réactions d'oxydoréduction. On va commencer par une manip' introductive pour mettre en évidence ce phénomène devant vous.

Manip' introductive

le pile : montrer le transfert d'électron, on va essayer de prédire le sens du courant dans la leçon

[2] : il y a tout dedans. Les intro des chapitre sont vraiment pas mal pour aider à faire une intro péda vis-à-vis des choses qui ont déjà été faites.

1 Equation de Nerst

1.1 Potentiel d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction, noté E , est une grandeur thermodynamique associée à un couple oxydant-réducteur : il s'agit du potentiel d'équilibre d'un système physico-chimique où l'oxydant et le réducteur d'un même couple sont présents.

Equation de Nerst

L'équation de Nerst fournit une expression du potentiel d'oxydoréduction. Pour chaque équation redox, un potentiel d'oxydoréduction est associé, il s'exprime :

$$E(Ox_1/Red_1) = E^\circ(Ox_1/Red_1) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \log \left(\frac{a_{ox2}^{a2} \cdot a_{red1}^{b1}}{a_{ox1}^{a1} \cdot a_{red2}^{b2}} \right)$$

avec :

- R la constante des gaz parfaits
- T la température en Kelvin
- \mathcal{F} la constante de Faraday, $F = eN_A \approx 96485,3321233C/mol$
- a_{ox2} et les autres désignent les activités
- $E^\circ(Ox_1/Red_1)$ est le potentiel standard (en V) relatif au couple considéré. Il ne dépend que de la température et du couple considéré. (aller voir la définition de l'état standard pour les questions [3])

Exemples (on en donne un ou deux au tableau puis on projette les autres.)

- $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \longrightarrow E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \right)$
- $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$
- $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$
- $Cl_{2(g)} + 2e^- = 2Cl^- \longrightarrow E_{Cl_{2(g)}/Cl^-} = E_{Cl_{2(g)}/Cl^-}^0 + 0,03 \log \left(\frac{P_{Cl_{2(g)}} Cl_2^2}{P^0 [Cl^-]^2} \right)$

Remarque

Le potentiel du couple H_2/H^+ est le seul potentiel standard qui ne dépend pas de la température. En effet, par convention, le potentiel d'oxydoréduction de ce couple est **nul** pour toutes les températures. C'est pour cela que tous les potentiels des couples sont définis par rapport à cette valeur standard. L'électrode normale à hydrogène est composée d'une solution d'ions hydronium (H_3O^+) en contact avec du dihydrogène gazeux (H_2) et une tige de platine (Pt).

Remarque

A $T = 298 K$:

$$\frac{RT}{F} \ln(\cdot) = 0,06 \log(\cdot)$$

1.2 Vérification expérimentale

On rappelle que la notion de potentiel est relative à une référence arbitraire (comme cela a pu être vu en physique), donc on a besoin d'une référence pour mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode que l'on appelle de mesure dont le potentiel change en fonction des concentrations en espèces. Dans notre cas :

- électrode de réf : calomel
- électrode de travail : platine

On mesure la différence de potentiel U entre cette électrode et une électrode de référence dont on connaît le potentiel E_{ref} . On a alors :

$$E = U + E_{ref}$$

avec $E = 0,2412$ V à 25°C

Vérification de la loi de Nerst

On réalise 2 demi piles avec les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (on peut faire aussi avec $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$). On va mesurer le potentiel pour différentes valeur du quotient $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$. Puis on va tracer $E = a + b \cdot \log\left(\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}\right)$. Pour cela, on prend une solution de fer(II)/fer(III) et on ajoute à la burette des ions fer(III) en relevant la valeur du potentiel de la solution. On obtient une fonction affine ce qui valide la loi de Nernst. De même pour le couple du Fer.

Transition

Transition 1 : On vient de vérifier que le potentiel d'une solution évoluait en fonction de la concentration des espèces en solution à l'équilibre. Cela fait de cette grandeur thermo, un potentiellement bon moyen pour suivre un titrage.

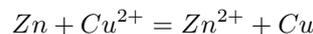
2 Prévisions thermodynamiques

2.1 Sens d'évolution

Pour comprendre le sens d'évolution spontanée d'une réaction redox, on peut étudier une pile. Supposons une pile Daniell (présentation rapide en slide de la pile). A chaque demi-pile peut être associé un potentiel d'oxydoréduction comme défini ci-dessus.

- $E_{Zn} = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln a(Zn^{2+})$ avec $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$ V
- $E_{Cu} = E^\circ(Cu^{2+}/Cu) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln a(Cu^{2+})$ avec $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0,34$ V

Le potentiel de l'électrode avec le zinc est plus grand que celui de l'électrode cuivre. D'après les cours de physique, on sait que les électrons se déplacent des potentiels hauts vers les plus faibles. Donc, on a la réaction dans le sens :



La réaction cesse lorsqu'il n'y a plus de différence de potentiel entre les deux électrodes, i.e. $E_{Zn} = E_{Cu}$ c'est à dire lorsque l'équilibre est atteint.

Transition

On vient de voir que l'équilibre est atteint lorsque le potentiel des deux couples redox en présence sont égaux. On peut donc comme on a pu le faire pour les réactions AB définir une constante d'équilibre de la réaction vérifiée lorsque le système est à l'équilibre.

2.2 Constante d'équilibre

On va s'intéresser pour la suite au couple $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ et $\text{Mn(VII)}/\text{Mn(II)}$.

- $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$
- $\text{MnO}^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5e^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

On a deux solutions de concentrations : blblblblbl On a donc les potentiels d'oxydoréduction tels que : on fait une échelle de potentiel verticale. On montre que les domaines sont disjoints donc on a réaction.

A l'équilibre, $E_{Fe} = E_{Mn}$, on fait le développement pour obtenir à la fin

$$K^\circ = 10^{\frac{nF}{RT}(1,51-0,77)} = 4.6 \cdot 10^{61} \gg 1$$

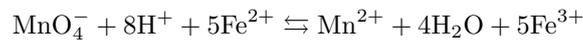
Remarque

Ici, si on a le temps on peut reprendre comment on équilibre ces équations.

La valeur de la constante d'équilibre montre que la réaction est totale. Cela fait de cette réaction un bon support de titrage pour les ions Fe(II). Il s'avère que la réaction est également rapide (totale, unique).

2.3 Dosage d'un comprimé de fer

On présente l'équation support du titrage :



Une solution ne peut être définie par une seule valeur de potentiel d'oxydoréduction donc quel que soit le couple redox que l'on considère en solution, le potentiel de Nernst de ce couple donne la même valeur. Ainsi ,

$$K^\circ = 10^{\frac{5F}{RT}(1,51-0,77)} = 4,6 \cdot 10^{61} \gg 1$$

(peut être à recalculer en fonction de la température le jour J)

La réaction support est donc bien adaptée à un titrage. Comment la suit-on ? Une première méthode est d'effectuer un suivi potentiométrique, c'est-à-dire que que l'on va suivre le potentiel d'oxydoréduction E de la solution au cours du titrage.

On rappelle que la notion de potentiel est relative par rapport à une référence arbitraire (comme cela a pu être vu en physique), donc on a besoin d'une référence pendant le titrage pour mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode que l'on appelle de mesure dont le potentiel évolue au cours de la réaction. Dans notre cas :

- électrode de réf : calomel
- électrode de travail : platine

On mesure la différence de potentiel U entre cette électrode et une électrode de référence dont on connaît le potentiel E_{ref} . On a alors :

$$E = U + E_{ref}$$

avec $E = 0,2412 \text{ V}$ à 25°C

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.

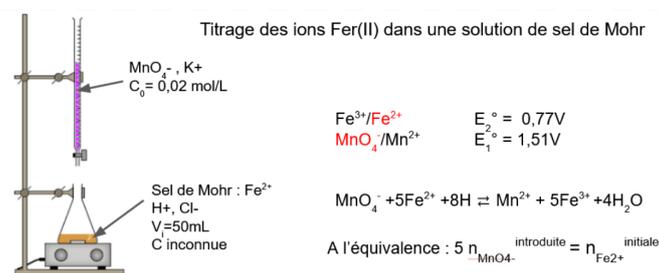


FIGURE 2 – Schéma du titrage

Dosage du fer (II) par les ions permanganates

[1] Chimie physique expérimentale, Bruno Fosset p.298 Pour le contexte, un comprimé de Tardyferon qui est un médicament prescrit pour les carences en fer contient du sulfate ferreux (donc fer II). On titre soit potentiométrique, soit colorimétrique (ici les ions permanganates sont violets alors que les ions manganèse ne le sont pas). On fait un contrôle qualité finalement.

Traitement du résultat, incertitude

$$u([Fe^{2+}]) = [Fe^{2+}] \sqrt{\left(\frac{u(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{u([MnO_4^-])}{[MnO_4^-]}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2} \quad (1)$$

avec V_0 le volume prélevé de solution de fer.

Transition

Transition 2 : Une solution contenant les deux espèces d'un couple rédox définit un potentiel. Or, en cours de physique, on a déjà pu évoquer qu'une différence de potentiel entre deux zones de l'espace pouvait engendrer un déplacement d'électrons des plus hauts vers les plus bas potentiels. C'est le principe des piles que nous allons voir dans la suite.

3 Les piles

(si c'est l'élément imposé, sinon on est fait une ouverture)

Définition

Une **pile** est un dispositif susceptible de fournir de l'énergie électrique (circulation d'électrons) à un circuit interne. Elle est constituée de **deux demi-piles** contenant chacun les deux membres du couple oxydant/réducteur. Dans de nombreuses situations, il est nécessaire de séparer physiquement les espèces chimiques des deux demi-piles. Ainsi la circulation des électrons est assurée dans le circuit par un **pont salin** qui permet la conservation de l'électroneutralité dans les deux demi-piles lors de la circulation des électrons chargés négativement d'une demi-pile à l'autre. Un pont salin contient des ions qui diffusent d'une demi pile à l'autre (NB : les ions sont piégés dans un gel ou un verre poreux qui empêche le mélange par convection). Une **électrode** est un système constitué de deux phases conductrices en contact pouvant être le siège de transfert de charges. Ces deux phases diffèrent par la nature des porteurs de charges : dans une phase la conduction est assurée par les électrons (métal, graphite), dans l'autre phase la conduction est assurée par des ions : il s'agit d'un électrolyte.

Dans une demi-pile, il s'agit de la réduction de l'espèce chimique d'intérêt qui capte des électrons. Cette demi-pile représente la cathode (pôle +). De la même manière, la demi-pile dans laquelle la réaction qui a lieu est l'oxydation du couple considéré est appelée l'anode (pôle -).

Pile Daniell

On la présente. On branche un voltmètre entre les deux demi-piles, on montre qu'il y a bien une différence de potentiel entre les deux. On définit alors la tension à vide.

Définition

La **tension à vide** ou encore **force électromotrice** est la valeur limite de la différence de potentiel entre les deux demi-piles en l'absence de courant dans le circuit. (on fait une mesure de la pile que l'on étudie).

On peut retrouver le potentiel à vide de la pile théoriquement grâce à l'équation du potentiel de Nerst associé à l'équation : $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$.

- $E_{Zn} = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln a(Zn^{2+})$ avec $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$
- $E_{Cu} = E^\circ(Cu^{2+}/Cu) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln a(Cu^{2+})$ avec $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0,34 \text{ V}$
- mouvement des électrons
- sens du courant
- mouvement des ions dans le pont salin
- demi-équation à chaque borne
- bornes de la pile et leur nom

Remarque

On peut mesurer pour différentes concentrations de Cu(II) la f.e.m. et faire la comparaison entre théorie et expérience. [2], p.546

Le transfert d'électrons a lieu tant qu'il existe une différence de potentiel entre les deux demi-piles. La pile est considérée usée lorsqu'il n'y a plus de courant qui circule car la différence de potentiel entre les deux demi-piles est nulle. C'est ainsi que l'on a défini **la capacité d'une pile**. Cette dernière correspond à la quantité d'électricité qui a circulé dans le circuit extérieur entre le début du fonctionnement de la pile et son équilibre.

Calcul capacité de la pile Daniell

On fait le calcul en pesant ?

BO

Oxydo-réduction	
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.	<ul style="list-style-type: none"> - Écrire l'équation d'une réaction d'oxydo-réduction en milieu acide ou basique. - Connaître les tests d'identification des aldéhydes (liqueur de Fehling et miroir d'argent). - 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. - 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.

FIGURE 3 – spcl

Capacités expérimentales :

- Déterminer la concentration d'une solution inconnue en mettant en œuvre un protocole de titrage direct ou indirect :
 - avec changement de couleur ;
 - potentiométrique.

Capacités numériques :

- Tracer une courbe de titrage potentiométrique et déterminer le volume à l'équivalence à l'aide d'un tableur.

FIGURE 4 – spcl

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.

37

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021

<http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr>

Physique-chimie MPSI

Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction. Dismutation et médiamutation.	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.
--	--

FIGURE 5 – MPSI