

LC4 – OXYDANTS ET RÉDUCTEURS (LYCÉE)

17 juin 2021

Corentin Naveau & Simon Jeanne

Niveau : Terminale STL

Prérequis

- titrage
- réaction chimique, avancement
- tension et courant électrique

Expériences

- ☛ titrage ions fer (sel de Morh) par manganimétrie
- ☛ Pile Daniell

Table des matières

1 Réaction d'oxydo-réduction	2
1.1 Couple oxydant/réducteur	2
1.2 Degré d'oxydation	2
1.3 Demi-équation de réaction	3
1.4 Réaction complète	4
2 Potentiel électrique	4
2.1 Notion de demi-pile	4
2.2 Loi de Nernst	4
3 Titrage potentiométrique	5

- 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.

FIGURE 1 – Programme terminale STL

Introduction

Quel est le point commun entre la rouille d'un clou en fer ou d'un toit en cuivre, l'oxydation d'une pomme à l'air libre, la respiration, ou encore la combustion ?

Tout ces processus font partie d'une même grande famille de réaction les oxydo-réductions !

1 Réaction d'oxydo-réduction

1.1 Couple oxydant/réducteur

On appelle "oxydant" une espèce capable de capter un ou plusieurs électrons. On appelle "réducteur" une espèce capable de céder un ou plusieurs électrons.

Par exemple, pour le fer :



Ici le fer solide cède deux électrons : c'est un réducteur. A l'inverse, l'ion Fe^{2+} peut capter deux électrons pour précipiter en fer solide : c'est un oxydant.

Fe/Fe^{2+} forme un couple réducteur/oxydant (redox).

1.2 Degré d'oxydation

Le degré d'oxydation d'un atome est le nombre de charges élémentaires que porte un atome. Ainsi, le degré d'oxydation du fer solide est de 0. Celui de l'ion Fe^{2+} est de +II.

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. <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.

FIGURE 2 – Programme terminale STL

Plus difficile : le degré d'oxydation des atomes au sein d'une molécule. On va considérer qu'un atome cède un électron pour chaque liaison vers un atome plus électronégatif, et en gagne un pour chaque liaison vers un atome moins électronégatif.

Ainsi, regardons l'atome de carbone au sein du méthane CH_4 . L'hydrogène est moins électronégatif que le carbone. Le carbone gagne 4 électrons : son degré d'oxydation est de $-IV$. A l'inverse, chaque hydrogène perd son électron : leur degré d'oxydation est de $-I$.

Prenons maintenant le CO_2 . L'oxygène est plus électronégatif que le carbone : il lui prend deux électrons (et oui, le liaison est double!). Le degré d'oxydation du carbone est donc de $+IV$, tandis que celui des oxygène est de $-II$

Remarque : La somme des degrés d'oxydations des atomes d'une molécule est égale à la charge de la molécule!

1.3 Demi-équation de réaction

La pseudo réaction chimique reliant l'oxydant et le réducteur d'un couple est appelé une demi-équation de réaction. Nous avons déjà vu celle pour le fer qui est simple. Mais ce n'est pas toujours le cas. Prenons l'exemple du couple permanganate/manganèse MnO_4^-/Mn^{2+} .

- On commence par équilibrer l'atome principale (ici le manganèse).



- On équilibre les oxygènes en ajoutant des molécules d'eau



- On équilibre les hydrogène en ajoutant des ions H^+



- On équilibre les charges en ajoutant des électrons



1.4 Réaction complète

Avoir des demi-réaction, c'est bien, mais nous nous voudrions avoir des réactions complètes !

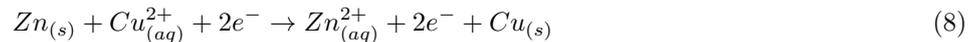
Cela arrive lorsque l'oxydant d'un couple rencontre le réducteur d'un autre couple. Le réducteur passe sous forme d'oxydant en cédant ses électrons (il est oxydé), tandis que l'oxydant passe sous forme de réducteur en captant les électrons (on dit qu'il est réduit).

Prenons un exemple simple le couple cuivre Cu/Cu^{2+} et le couple zinc Zn/Zn^{2+} .

Les deux demi-réactions sont :



Si on place une barre de zinc dans une solution d'ion Cu^{2+} , alors la réaction totale est donnée par la combinaison des deux demi-réaction :



Dans cette réaction, le zinc cède des électrons au cuivre. Le zinc est oxydé (son nombre d'oxydation augmente), le cuivre est réduit (son nombre d'oxydation diminue).

Expérience : On peut mettre en début de préparation une lamelle de zinc dans une solution de cuivre, et voir si la solution change de couleur en 4 heures.

2 Potentiel électrique

2.1 Notion de demi-pile

Le grand intérêt des réactions d'oxydoréductions, c'est qu'elle concerne un échange d'électrons. Hors les électrons peuvent être transportés par un fil conducteur. Les réactifs d'une réaction n'ont donc pas besoin d'être en contact, mais simplement relié par un circuit électrique ! On peut au passage récupérer l'énergie des électrons transitant par le circuit, pour allumer une ampoule par exemple. C'est le principe d'une pile électrique !

Expérience : On présente la pile Daniell avec un beau schéma. Les électrons partent de la demi-pile zinc pour rejoindre la demi-pile cuivre. Le courant va donc de la demi-pile cuivre vers la demi-pile zinc. La demi-pile où a lieu la réduction du cuivre est la cathode. La demi-pile où a lieu l'oxydation du zinc est l'anode. Bien expliquer le rôle du pont salin !

2.2 Loi de Nernst

On mesure la tension entre les deux bornes de notre pile, on trouve 1.1 V. Il y a bien une force électromotrice entre les deux demi-piles, on peut donc en tirer de l'énergie !

Mais qu'est ce qui détermine ce potentiel ?

Le potentiel d'une demi-pile est donnée par la formule de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \simeq E^0 + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (10)$$

Où E^0 est appelé le potentiel standard du couple redox.

Ainsi, la différence de potentiel aux bornes de la pile vaut :

$$\Delta E = E_{Cu/Cu^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}} \right) - E_{Zn/Zn^{2+}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}} \right) = E_{Cu/Cu^{2+}}^0 - E_{Zn/Zn^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} \right) \quad (11)$$

3 Titration potentiométrique

Expérience : Voir le protocole ci-dessous ainsi que le TP : titrage.

Principe de la manganométrie :

Le couple rédox mis en jeu est MnO_4^- / Mn^{2+} dont le potentiel standard vaut 1,507V. Les propriétés oxydantes de l'ion permanganate sont à l'origine de la manganométrie. La forme oxydante MnO_4^- est violette, la forme réductrice Mn^{2+} est incolore, ce qui permet de déterminer le point équivalent sans utiliser d'indicateurs colorés.

En milieu acide la demi réaction du couple MnO_4^- / Mn^{2+} s'écrit



Les ions H^+ sont mis en excès. On utilise de l'acide sulfurique H_2SO_4 . L'acide chlorhydrique et l'acide nitrique ne conviennent pas. Le 1er est oxydé par MnO_4^- , le second est également un oxydant.

L'excès d'acide sulfurique permet d'éviter la réaction en milieu neutre :



Étalonnage des solutions de permanganate :

Le permanganate se dégrade sous l'action de la lumière suivant la réaction :



L'espèce MnO_2 donne une couleur brune à la solution. Les solutions permanganate doivent donc être étalonnées. On utilise généralement pour l'étalonnage une solution fraîchement préparée de sel de Mohr $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ solution stable d'ion Fe^{2+}

On titre une solution de permanganate avec du sel de Mohr (ou l'inverse selon les goûts).

On repère l'équivalence par changement de couleur, tout en suivant le potentiel de la solution par rapport à une électrode de référence.

Le potentiel fait un bon au moment de l'équivalence : en effet on change le couple dominant le potentiel. Ainsi, repérer les sauts de potentiels permet de mesurer les équivalences, et donc de faire des titrages. Dans le cas présent, il y a également un changement de couleur, mais ce n'est pas toujours le cas!

Conclusion

Aujourd'hui, nous avons vu une nouvelle famille de réaction : les oxydo-réduction. Ces réactions sont caractérisées par l'échange d'électron. Il devient donc possible de séparer physiquement les réactifs, en les reliant simplement par un fil électrique. On obtient ainsi une source de courant d'électron, c'est à dire une pile!

Grâce à cette notion de pile électrique, nous avons pu définir le potentiel d'une solution. Non seulement deux solutions de potentiels différents reliées par un circuit forme en pile, mais en plus le suivit du potentiel d'une solution nous donne un nouvel outil pour repérer l'équivalence lors d'un titrage.

Dans une prochaine leçon, nous nous intéresserons de plus près à l'aspect énergétique des piles (ref à la leçon énergie chimique (lycée)).

Titrage d'une solution de sel de Mohr par manganimétrie

✎ Cachau redox et le Sarrazin

⊙ 1mn

Matériel : Agitateur magnétique + barreau; erlenmeyer (100mL); burette graduée 25mL; solution de sel de Mohr ($C=0,1\text{mol/L}$ pour nous, mais moins concentrée serait mieux); quelques gouttes d'acide sulfurique 5mol/L (ou autre); papier pH et baguette en verre; solution de permanganate de potassium à $0,02\text{mol/L}$. Pour la dilution éventuelle : pipette jaugée $10,0\text{mL}$; fiole jaugée $50,0\text{mL}$. Gants et blouse.

On réalise le titrage du sel de Mohr par du permanganate de potassium ($C_0 = 0,02\text{mol/L}$). On a $V_i = 50,0\text{mL}$ (fiole jaugée, voir remarque 1. sur le titrage) et quelques gouttes d'acide sulfurique pour se placer en milieu acide.

On a commencé le titrage au préalable (on se place à 1 ou 2mL du volume équivalent obtenu lors d'un essai en préparation).

On repèrera l'équivalence par un changement de couleur incolore \rightarrow rose (expliquer pourquoi oralement!), attention c'est rapide!

À l'équivalence, $n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{introduit}} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial}}}{5}$

Soit $C = \frac{5C_0V_{\text{eq}}}{V_i}$.

On trouve $V_{\text{eq}} = 6,9\text{mL}$ au lieu des $10,0\text{mL}$ attendus.

Faire le calcul d'incertitudes : on néglige celles sur C_0 et sur V_i . $C = 0,012 \pm 0,004\text{mol/L}$ (en fait ça marche pas j'ai pas assez de CS sur C_0 ...).



FIGURE 3

Remarques générales

- Sel de Mohr : sulfate d'ammonium et de fer(II) hexahydraté $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. C'est un solide ionique. On le préfère au sulfate de fer(II) car il s'oxyde moins à l'air que ce dernier
- Réaction de titrage doit être totale, unique et rapide. Pour le premier point c'est bon, pour les deux autres... A argumenter!

8

Remarques sur le titrage

- Il faudrait plus de CS sur C_0 car c'est lui qui limite les CS du volume équivalent!
- En faisant le calcul, on trouve théoriquement $V_{\text{eq}} = V_{\text{sel de Mohr introduit}}$ pour une concentration de sel de $0,1 \text{ mol/L}$. On veut un volume équivalent aux alentours de 10mL ou plus (minimise les incertitudes) donc on a choisi de diluer notre solution de sel de Mohr par un facteur 5. On dilue $10,0\text{mL}$ de solution dans une fiole jaugée de $50,0\text{mL}$.
- Il faut se placer en milieu acide, voir annexe sur la manganimétrie
- Attention à la concentration de permanganate, voir annexe sur la manganimétrie.
- Se placer proche de l'équivalence (1 ou 2 mL), donc avoir fait un test avant (et peut-être attention à la dégradation des différentes solutions à l'air...!)