LC05 : Oxydants et réducteurs

Prérequis : Niveau : Lycée

- Réactions acido-basiques
- Constantes d'équilibres et quotient réactionnel
- Notion d'électricité (tension, courant, ...)

Bibliographie:

K	Livre de Première S, Nathan	[1]
R	Livre de Première Enseignement de Spécialité, Nathan	[2]
B	Chimie PCSI - Hprepa, A. Durupthy	[3]

Rapports de jury:

 ${\bf 2017}: \textit{Extrait rapports}$

Table des matières

1	Oxydoréduction:	2
	1.1 Couple oxydant-réducteur :	2
	1.2 Réaction d'oxydoréduction :	2
2		3
	2.1 Notion de potentiel	3
	2.2 Loi de Nernst	
	2.3 Constante d'équilibre	
3	Application à la pile	3
	3.1 Demi-pile	3
	3.2 La pile	
4	Idées de manipulations :	5
	4.1 Deux Piles Daniell	5
	4.2 Sens spontané de la réaction entre les couples du Fer et du Cuivre	
	4.3 Vérification de la loi de Nernst	
5	Remarques et questions	7

Introduction

Les réactions d'oxydo-réduction sont présentes dans la vie de tous les jours, tout comme les réactions acido basiques que vous connaissez déjà. Si ces dernières sont le siège d'échange de protons, nous verrons que les réactions d'oxydo-réduction sont le siège d'échange d'électrons. Animation éthylotest

Manip: Deux piles Daniell (2*1.1V) en série qui alimentent une lampe (tension seuil 2V)

Problématique : Nous allons essayer de comprendre quel est le lien chimique entre l'éthylotest et la pile

Proposition de plan:

1 Oxydoréduction :

Plutôt bien fait dans le [2] avec les méthodes pour établir les demi-équation et l'équation d'oxydoréduction + des applications sympas (éthylotest p52)

1.1 Couple oxydant-réducteur :

- définitions d'oxydant et de réducteur, et de couple Ox/Red
- écriture de demi-équations avec les notions de réduction et d'oxydation
- méthode pour équilibrer une demi-équation (en milieu acide puis expliquer comment passer avec des HO-)

Transition : Comme pour les réactions acido-basiques (pour lesquelles un acide peut réagir avec une base par transfert de H+) ici un oxydant et un réducteur peuvent réagir en se transférant des électrons. C'est ce qu'on appelle une réaction d'oxydoréduction.

1.2 Réaction d'oxydoréduction :

- Noter une définition de la réaction d'oxydoréduction
- Sur un exemple avec deux couples, établir une équation d'oxydoréduction pour la pile Daniell et pour un exemple ou les électrons ne disparaissent pas directement par magie
- Insister sur le fait que les électrons n'interviennent pas en solution

Une réaction d'oxydoréduction peut-elle se faire dans les deux sens?

Diapo: Explication de la manip qui va suivre

Manip: $Fe_{(s)}$ dans $Cu_{(aq)}^{2+}$ et inversement \to La réaction ne se fait que dans un sens.

Transition: Pourquoi la réaction ne s'est faite que dans un sens? Comment prévoir l'évolution spontanée d'une réaction d'oxydoréduction? Pour cela il va falloir introduire la notion de potentiel.

2 Potentiel d'oxydoréduction :

2.1 Notion de potentiel

- On associe à chaque couple une grandeur, le **potentiel standard**, qui caractérise le **pouvoir oxydant** de l'espèce en question, de la même façon que le pKa caractérisait la force d'un acide.
- On le note E^0 et il s'exprime en **Volt**
- Diapo : Échelle de potentiel on retrouve l'exemple de la manip + règle du gamma
- Noter au tableau que si E^0 (oxydant) > E^0 (réducteur) la réaction se fait mais pas dans l'autre sens

Transition: Mais pourquoi E^0 a une unité alors le pKa n'en avait pas? Les réactions redox font intervenir des échanges d'électrons, il y a donc un courant et donc une tension, d'où les Volts (et d'où le nom de potentiel)

2.2 Loi de Nernst

- On définit le potentiel d'un couple en mesurant la tension d'un système contenant les deux membres d'un couple par rapport à une électrode de référence (c'est une ddp)
- On introduit l'ESH
- Diapo : ESH + explication que c'est une électrode théorique
- En pratique on utilise des électrodes de Ag/AgCl (la montrer) ou calomel saturé
- Quel lien existe il entre potentiel et potentiel standard? C'est la loi de Nernst
- Diapo: Explication de la manip pour vérifier Nernst

Manip : vérification de la loi de Nernst

Transition : Quel lien avec la constante de réaction ? Il en existe aussi une pour les réaction d'oxydoréduction.

2.3 Constante d'équilibre

- Donner la constante d'équilibre
- Calculer pour notre exemple

Transition: Cependant pour créer une pile il faut à tous prix utiliser un lieu d'échange d'électrons, afin de récupérer le courant (travail). Nous allons voir comment construire la pile de l'introduction, la pile Daniell.

3 Application à la pile

schémas sympas et explications de la pile dans [1] p344. Tout est très bien expliqué dans le hprépa p579 [3] .

3.1 Demi-pile

— Donner les définitions de demi pile

3.2 La pile

- Une pile est une association de deux demi pile (rajout du pont salin).
- Animation : pile Daniell
- Insister sur le fait que les électrons n'interviennent pas en solution, on peut voir les e-échangés qui sont récupérés sur l'animation.
- application finale : Avec la concentration dans chaque bêcher on peut déterminer la tension à avide délivrée par la pile.

Conclusion:

Dans cette leçon on a vu comment les réactions d'oxydoréduction pouvaient être utilisées afin de fabriquer des piles par exemple. Cependant il reste beaucoup d'applications à cette leçon, comme par exemple l'électrolyse ou bien l'accumulateur (pile rechargeable). De plus, les critères que nous avons donnés dans cette leçon ne suffisent pas à décrire tout ce qu'on voit : Exemple hydrogène et plomb (blocage cinétique, on a un K très grand mais pas de réaction sauf si on met une électrode de platine en contact avec le plomb).

4 Idées de manipulations :

4.1 Deux Piles Daniell

Objectif : Montrer une expérience d'oxydoréduction en introduction que l'on cherchera à expliquer dans la suite de la leçon.

Produits	Matériel
sulfate de cuivre II	4 béchers 200 mL
sulfate de zinc II	Plaque de zinc/Plaque de cuivre/pont salin
	voltmètre, fils et ampoule
	diode?

Prendre la diode si on veut montrer le sens du courant.

En préparation:

✓ On met la même concentration de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc (à 0.1mol/L?).

En direct:

✓ On montre que la pile alimente l'ampoule (montrer que ça brille devant le jury).

4.2 Sens spontané de la réaction entre les couples du Fer et du Cuivre

Objectif : Montrer que spontanément une réaction d'oxydoréduction a un sens privilégié qu'on expliquera ensuite avec la notion de potentiel.

Produits	Matériel
soude à 1M (avec des gants!!)	5 éprouvettes
solution de Fe (II) et de Cu(II) à 0,1 M	paille de fer
entonnoir et papier filtre	copeaux de cuivres
	pipette pasteur (pour verser la soude)
	bâton en verre (ça peut être pratique pour la paille de fer)

En préparation:

✓ On prépare 4 éprouvettes et on laisse la 5ème vide : deux avec du Fe (II)et deux avec du Cu (II).

En direct:

- ✓ On verse dans une solution de fer des copeaux de cuivre et dans une solution de cuivre de la paille de fer
- ✓ On agite un peu pour optimiser le contact du solide avec la solution
- ✓ On observe apparition d'une couleur cuivrée/rousse sur la paille de fer et rien dans l'autre. On peut donc déjà supposer qu'il y a eu une réaction dans cette éprouvette et pas dans l'autre.
- ✓ On peut verser de la soude afin de vérifier la présence de Fe (II) (verser la soude dans les deux éprouvettes laisser sans métal → devient vert en présence de Fe (II))

✓ On filtre l'éprouvette qui contient la limaille de fer et on met la soude, c'est vert youpi!

4.3 Vérification de la loi de Nernst

Protocole utilisé : Celui du Cachau, Des expériences de la famille RedOx.

Soude Objectif: Montrer que lorsqu'on trace le log du rapport des concentrations en fonction du potentiel on retrouve la pente (0,06 à 25°C) et le potentiel standard du couple.

Produits	Matériel
$(NH_4)_2(FeSO_4)_2$, $6H_2O$ sel de Mohr (2g) $M=g/L$	fioles jaugées de 100mL et 50mL
$Fe^{III}NH_4(SO_4)_2$, $12H_2O$ Alun de Fer III M= g/L	pipette jaugée de 20mL
H_2SO_4 acide sulfurique à 9 $\mathrm{mol/L}$	burette 25 mL
	4 béchers 50mL
	entonnoir à liquide (+support)
	électrodes de platine (mesure)
	Ag/AgCl ou calomel saturé (référence)
	pH-mètre pour mesures potentiométiques
	Agitateur magnétique

En préparation:

- ✓ ATTENTION à la manipulation de l'acide qui est très concentré.
- ✓ Faire étalonner le pH mètre (4-7) bien agiter pendant la mesure.
- ✓ On peut mesurer les 20mL d'acide à l'éprouvette gradué car cela ne sert qu'à acidifier et à former un complexe pour que le fer ne se détériore pas au cours du temps. (Il se détériore quand même, former le sel en dernier et boucher la fiole ensuite).
- ✓ Peser 2g de sel de Mohr et les mettre dans 20mL d'acide sulfurique (ou même 40mL si ça ne s'est pas bien dissout au bout de 10-15 minutes → ou le faire directement).
- \checkmark Verser le sel de Mohr + acide dans une fiole jaugée de 50 mL, et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.
- ✓ Peser 0,05g d'alun de fer et les mettre dans 20mL d'acide sulfurique.
- ✓ Verser l'alun de fer + acide dans une fiole jaugée de 100mL et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.
- ✓ Prélever 20 mL de la solution d'alun (solution la moins concentrée) avec une pipette jaugée et mettre dans un bécher.
- ✓ Remplir une burette avec la solution de sel de Mohr.
- ✓ Faire tremper les électrodes dans la solution. On pourra ajouter de l'eau si besoin. Penser à agiter la solution. Il n'y a pas besoin d'étalonner car on ne veut pas une valeur absolue.
- ✓ Verser le contenu de la burette 1mL par 1mL dans le bécher tout en notant le volume versé et le potentiel de la solution.
- ✓ ATTENTION quand aucun volume n'a été versé le potentiel n'est pas défini car une seule des deux espèces est en solution. Cela peut peut être poser problème pour les premiers et les derniers points.
- ✓ Prendre plus de points au début (quand on commence à verser)
- ✓ Il faut ensuite préparer une solution de sel de Mohr de la même manière que précédemment mais dont la concentration est dans la gamme de mesures pour la droite que l'on a tracé avant, pour faire un point en direct.
- ✓ Préparer un nouveau bécher d'alun de fer pour le direct

En direct:

- ✓ Verser la solution de sel de Mohr pour le direct dans le bécher d'alun de fer pour le direct.
- ✓ Agiter la solution
- ✓ Mesurer le potentiel
- ✓ Ajouter le point sur la courbe et en déduire la loi de Nernst et le potentiel standard.

5 Remarques et questions

Remarques:

Questions: