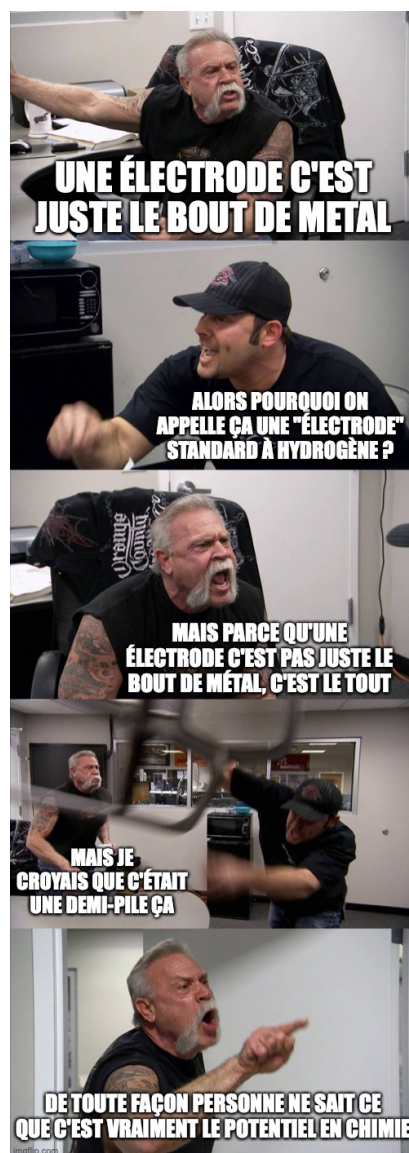


LC05 : Oxydants et réducteurs

Louis Heitz et Vincent Brémaud



Sommaire

Extrait du bulletin officiel	3
Bibliographie	4
Introduction	5
I L'oxydoréduction	5
I.1 Notion de couple oxydant/réducteur	5
I.2 Réaction d'oxydoréduction	5
II Notion de potentiel	6
II.1 Potentiel standard	6
II.2 Potentiel associé à un couple	7
II.3 Application à la pile	7
Conclusion	7
A Commentaires et questions	7
B Liste matériel	8

Le code couleur utilisé dans ce document est le suivant :

- → Pour des éléments de correction / des questions posées par le correcteur
- Pour les renvois vers la bibliographie
- Pour des remarques diverses des auteurs
- ⚠ Pour des points particulièrement délicats, des erreurs à ne pas commettre
- Pour des liens cliquables
- ✂ Pour les manipulations

Extrait du bulletin officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles Activités expérimentales support de la formation
A) Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique	
État final d'un système siège d'une transformation non totale : état d'équilibre chimique. Modèle de l'équilibre dynamique.	Relier le caractère non total d'une transformation à la présence, à l'état final du système, de tous les réactifs et de tous les produits. <i>Mettre en évidence la présence de tous les réactifs dans l'état final d'un système siège d'une transformation non totale, par un nouvel ajout de réactifs.</i>
Quotient de réaction Q_r . Système à l'équilibre chimique : constante d'équilibre $K(T)$. Critère d'évolution spontanée d'un système hors équilibre chimique.	Déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système. Déterminer un taux d'avancement final à partir de données sur la composition de l'état final et le relier au caractère total ou non total de la transformation. <i>Déterminer la valeur du quotient de réaction à l'état final d'un système, siège d'une transformation non totale, et montrer son indépendance vis-à-vis de la composition initiale du système à une température donnée.</i>
Transformation spontanée modélisée par une réaction d'oxydo-réduction.	<i>Illustrer un transfert spontané d'électrons par contact entre réactifs et par l'intermédiaire d'un circuit extérieur.</i>
Pile, demi-piles, pont salin ou membrane, tension à vide. Fonctionnement d'une pile ; réactions électrochimiques aux électrodes. Usure d'une pile, capacité électrique d'une pile.	Justifier la stratégie de séparation des réactifs dans deux demi-piles et l'utilisation d'un pont salin. Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, le fonctionnement d'une pile. Déterminer la capacité électrique d'une pile à partir de sa constitution initiale. <i>Réaliser une pile, déterminer sa tension à vide et la polarité des électrodes, identifier la transformation mise en jeu, illustrer le rôle du pont salin.</i>
Oxydants et réducteurs usuels.	Citer des oxydants et des réducteurs usuels : eau de Javel, dioxygène, dichlore, acide ascorbique, dihydrogène, métaux. Justifier le caractère réducteur des métaux du bloc s.

Extrait programme terminale générale

• 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/FADH_2 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.	<ul style="list-style-type: none"> - Écrire l'équation d'une réaction d'oxydo-réduction en milieu acide.
Demi-pile, pile, pont salin.	<ul style="list-style-type: none"> - 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.

Extrait programme terminale STL

Bibliographie

Introduction

Niveau : Lycée

PR : réactions acido-basiques, notion d'électricité.

✂ Pile Daniell

Comment et pourquoi, lorsque je mets deux solutions aqueuses et un fil entre les deux, la lampe s'allume ? On va chercher à comprendre aujourd'hui, via les équations d'oxydoréduction qui sont les réactions où des électrons sont échangés.

I L'oxydoréduction

I.1 Notion de couple oxydant/réducteur

On définit :

Un oxydant : espèce capable de capter un électron.

Un réducteur : espèce capable de céder un électron.

A chaque oxydant, on associe un réducteur, on parle de couple oxydant/réducteur.

Exemple : Fe^{3+} / Fe^{2+} ; Fe^{2+} / Fe ; Cu^{2+} / Cu

Remarque : on écrit "ox/red" les couples.

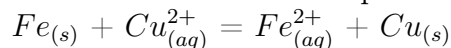
On associe à un couple une demi-équation d'oxydoréduction.

Demi équation car e^- n'existent pas en solution. Ils sont forcément échangés entre deux couples, comme on va le voir de suite.

I.2 Réaction d'oxydoréduction

On considère deux couples : $Fe_{(aq)}^{2+} / Fe_{(s)}$ et $Cu_{(aq)}^{2+} / Cu_{(s)}$

On additionne les deux équations pour obtenir l'équation bilan :

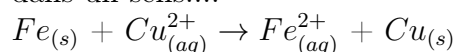


On a fait en sorte d'éliminer les électrons.

Diapo : méthode générale

✂ paille de Fer dans solution de cuivre et cuivre dans solution de fer

On observe un dépôt de cuivre mais pas un dépôt de fer. Il semblerait donc que la réaction soit privilégiée dans un sens....



Transition : Comment caractériser la force d'un oxydant ou d'un réducteur ? Un peu comme pour acide/base

II Notion de potentiel

II.1 Potentiel standard

On s'intéresse dans un premier temps au caractère quantitatif ou non d'une réaction. Un peu comme en acide/base, on souhaiterait quantifier le "pouvoir oxydant" d'une espèce.

A chaque couple, on associe un potentiel standard qui caractérise le "pouvoir oxydant" de l'espèce en question. Un peu comme pKa, si le potentiel standard est élevé, plus le couple sera un bon oxydant. Si on a un pKa élevé, on a une bonne base. On note le potentiel E^o et s'exprime en volt.

Diapo : échelle potentiel standard.

Transition : Ces potentiels standards donnent une échelle, mais ne dépendent pas de la composition du système, déjà vu $Q = K$, donc besoin d'un "potentiel" qui dépend de la composition !

Pour prédire le caractère quantitatif d'une réaction, il faut que le meilleur oxydant réagisse avec le meilleur réducteur.

Deux cas se présentent :

Si $E_{\text{oxydant}}^o > E_{\text{réducteur}}^o$, la réaction est quasi quantitative.

Sinon $E_{\text{oxydant}}^o < E_{\text{réducteur}}^o$, la réaction est très peu avancée.

Transition : Mais le potentiel standard porte bien son nom : c'est un potentiel au sens de l'électricité car on a des électrons.

Transition : Problème : le potentiel standard ne permet pas de déterminer l'équilibre du système : indépendant de la composition, on a besoin d'autre chose... pas fait :

Mais si je mesure, je trouve pas la bonne valeur... Semble dépendre de la concentration ! Ça nous intéresse, ça permettrait de prédire la tension aux bornes d'une pile, si j'associe deux demi-piles... De plus, comment prédire le sens d'évolution d'un système, il faudrait que la composition de celui-ci intervienne... On a besoin d'une nouvelle grandeur : le potentiel

II.2 Potentiel associé à un couple

On définit le potentiel d'un couple en mesurant la tension entre un système contenant les deux membres du couple par rapport à une électrode de référence : l'électrode standard à hydrogène, dont le potentiel est fixé à 0V, par définition. Electrode = conducteur + couple présent

Diapo : électrode de référence.

Remarque : On emploie le terme demi-pile et électrode pour la même chose, bien qu'on ait une "électrode de platine", c'est un abus de langage. Quel est le lien entre le potentiel et le potentiel standard ? On trouve la loi de Nernst :

$$E = E^o + \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}n} \log\left(\frac{Ox}{Red}\right)$$

C'est ce qu'on va vérifier pour Fe^{3+}/Fe^{2+} tout de suite.

✂ **Vérif loi de Nernst**

Transition : maintenant qu'on sait calculer le potentiel on peut appliquer ça à la pile, en particulier on peut savoir si la réaction est quantitative et dans quelle sens elle se déroule !

II.3 Application à la pile

On s'intéresse à la pile Daniell.

Pour réaliser une pile, on place chaque couple dans un b cher séparé et on les relie via un conducteur pour faire circuler le courant.

⚠ **Attention aux phases sur les diapos.**

En connaissant chaque concentration, on peut déterminer la tension délivrée par la pile grâce à la loi de Nernst.

Quand la réaction se fait, les potentiels s'égalisent -> pile cesse de fonctionner !

Conclusion

Ouverture électrolyse et pile rechargeable.

A Commentaires et questions

→ Les potentiels standards permettent de déterminer le sens d'une réaction ?

→ Savoir prédire le sens spontanée d'une réaction d'oxydoréduction, quel programme ? Programme STL

→ électrode de référence 220 mA ? 220 mV.

- Déjà vu la notion d'électrode ? En physique, la je préférerais rester vague.
- Lien électrode - demi pile ? Conducteur à un seul potentiel. Pas de différence entre les deux.
- Quel grandeur pour caractériser l'équilibre ? L'enthalpie libre, signe donne le sens d'évolution.
- Retour sur l'expérience 1 Attention à l'explication de la couleur du fer, c'est un dépôt de cuivre.
- Moyen mnémotechnique ? Définition Ox / Red générale.
- Que peut-on proposer comme animation ? On peut proposer ça. Il faudrait une animation pour montrer l'échange d'électrons lorsqu'ils sont en solution.
- Il y a quoi dans le pont salin ? K^+ , NO_3^- , on doit garantir l'électroneutralité de la solution donc il faut apporter des ions. Les cations migrent à la cathode, les anions migrent à l'anode.
- A partir de la différence de potentiel, on peut prédire la tension aux bornes de la pile ? Il faut connaître les autres éléments.
- Durée de vie de la pile ? Rupture d'équilibre ou alors on atteint l'équilibre.
- Est ce qu'on va jusqu'à l'équilibre ? Dès que la différence est trop faible qu'une tension de seuil, la pile est considérée comme usée.
- C'est quoi un système rechargeable ? On peut citer l'accumulateur au plomb pour la batterie des voitures.
- Potentiel de la pile Daniell ici ? 2V avec 2 piles en série.
- Blocage cinétique ? Eau oxygénée devrait se dismuter. On le montre avec les diagrammes potentiels pH. La notion est au programme en STL.
- Outil pour étudier la cinétique dans le supérieur ? Les courbes intensité - potentiel avec des surtensions (ex : O_2 / H_2O)
- Retour sur l'expérience de la loi de Nernst. Oxydation du Fe^{2+} ?
- La languette ? La bande photophore.

Petit commentaire : j'aime bien le contenu de la leçon, j'aime bien l'histoire qui est derrière, ok on va essayer de comprendre la pile. Des erreurs d'exécutions dans la manière d'y arriver. Attention les potentiels standards donnent l'équilibre et pas le sens. On doit introduire les concentrations. Attention à bien définir ce qu'est une électrode / demi - pile.

B Liste matériel

✂ Manips :

- Pile Daniell
- Cu / Fe^{2+}
- Vérification loi de Nernst

Pile Daniell :

Solution Cu^{2+} , Zn^{2+} à 10^{-1} M, avec SO_4^{2-} 50 mL pour chacun
Plaques de cuivre, plaque de zinc
Pont salin
Fils électriques + pinces crocodiles
3 béchers de 100 mL

Cu^{2+} / Fe : — 5 éprouvettes — paille de fer — copeaux de cuivres — soude à 1M (avec des gants ! !) — solution de $Fe(II)$ et de $Cu(II)$ à 0,1 M — entonnoir et papier filtre — pipette pasteur (pour verser la soude) et bâton en verre (ça peut être pratique pour la paille de fer)

Vérification Loi de Nernst :

Acide sulfurique à 1 mol/L Fioles jaugées Sel de Mohr (solide) Matériel potentiométrie Alun ferrique ammoniacal (solide)