

## LC22 : RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION (CP)

### Prérequis

- réactions A/B
- notions d'oxydoréduction vues au lycée
- équilibre de réaction, constante de réaction

### Idées directrices à faire passer

- à traiter par analogie avec les réactions A/B
- la ddp est en lien avec la constante de réaction
- intérêt pratique et industriel de premier plan : piles, protection contre la corrosion, titrage...

### Bibliographie

- [1] Chimie PCSI, Grecias, Tec & Doc
- [2] La chimie expérimentale : chimie générale, Le Maréchal, Dunod
- [3] Livre de chimie de 1ere (pour avoir une idée du programme)

**Introduction** : reprendre les acquis de lycée pour faire quelques rappels sur le sujet : la pile a été vue ainsi que les définitions autour des réactions rédox. Au niveau CP, l'objectif est maintenant d'être quantitatif.

## I Equilibre d'oxydoréduction

### 1 Réaction d'oxydoréduction

- rappeler les notions sur un exemple : couples rédox, demi-équation, équation rédox
- tout cela a été vu au lycée mais pour aller plus loin, on cherche à quantifier l'avancement de ce genre de réaction
- écrire la constante d'équilibre de cette réaction en fonction des concentrations en réactifs et produits à l'équilibre : c'est autour de cette notion que la leçon s'articule

### 2 Apport de la notion de nombre d'oxydation

- définir : donne l'état d'oxydation d'un élément dans une molécule
- donner la règle pour le déterminer et faire quelques exemples
- traiter alors le cas d'un couple et mettre en évidence le fait que l'un des éléments voit son n.o. modifié pendant une réaction rédox
- redéfinir oxydation et réduction comme une modification du n.o.

### 3 Pile électrochimique : rappel

- reprendre l'exemple classique de la pile Daniell (vu au lycée)
- rappeler ce qu'il se passe au niveau de chacune des demi-piles
- en particulier, en circuit ouvert, on observe une ddp aux bornes de la pile.
- on cherche maintenant à interpréter cette ddp et expliquer son signe puis sa valeur

## II Potentiel et formule de Nernst

### 1 Potentiel redox

#### 1.1 Définition théorique

- il existe une ddp à l'interface métal/solution lorsque un métal est au contact de l'un de ses ions en solution -> c'est le potentiel d'électrode
- plus généralement, pour tout couple réd/ox au contact d'une électrode de platine, il existe une ddp à l'interface électrode/solution

## 1.2 Définition pratique

- on peut alors écrire la ddp aux bornes d'une pile (association de deux demi-piles dont les potentiels d'électrode ne sont pas égaux)
- il faut alors définir un couple de référence c'est l'ESH (que l'on définira)
- pour connaître le potentiel d'électrode d'un couple quelconque, il suffit de former une pile de ce couple avec l'ESH
- définir le potentiel standard
- introduire une électrode de référence plus pratique : l'ECS

## 2 Formule de Nernst

- reprendre la manipulation 15.1.2 p208 du Maréchal
- on mesure le potentiel d'électrode du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  pour différentes concentrations
- montrer que dans ce cas particulier, la formule de Nernst s'applique
- donner alors la formule de Nernst dans le cas général
- insister sur le fait qu'elle est de même nature que la formule déjà rencontrée en A/B :  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log(\text{base}/\text{acide})$

## III Prévoir une évolution

### 1 Echelle de potentiel standard et constante d'équilibre

- présenter l'échelle de potentiels et placer quelques couples rédox
- donner la classification oxydant le plus fort / réducteur le plus fort
- établir la valeur de la constante d'équilibre d'une réaction rédox en fonction des potentiels standards de chaque espèce
- donner alors le principe de la "règle du gamma" en lien avec l'expression précédente de la constante d'équilibre
- faire un rappel sur le principe de la méthode de la RP

### 2 Diagramme de prédominance/existence

Appliquer à un exemple le principe d'un diagramme de prédominance gradué en E. Faire l'analogie avec ces diagrammes dans le cas A/B.

### 3 Influence du pH : notion de potentiel standard apparent

- dans de nombreux cas,  $\text{H}^+$  (ou  $\text{OH}^-$ ) intervient dans la réaction rédox
- dans ce cas, l'acidité du milieu intervient dans l'équilibre de réaction
- on peut alors définir un potentiel rédox apparent qui tient compte du pH
- c'est l'objet des diagrammes E-pH d'étudier ces propriétés spécifiquement
- noter que ce type d'effet d'influence est fréquent et enrichi beaucoup l'étude de ces phénomènes (il n'est pas rare que des équilibres de précipitation ou de complexation modifient les équilibres d'oxydoréduction)

## IV Application : titrage par rédox : dosage iodométrique [2]

### 1 Dosage indirect de la vitamine C

- on fait réagir en excès de diiode la vitamine C (ici, on dose toute la vitamine C)

### 2 dosage de $\text{I}_2$ par $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

- on réalise le dosage du diiode par le thiosulfate (protocole 5.1 p72 du Maréchal) pour effectuer le dosage en retour
- la méthode iodométrique est très généralement employée en dosage rédox : rapide et totale, le dosage en excès permet de faire des dosages difficile en direct (car à cinétique défavorable)

---

**Conclusion** : ouvrir sur l'oxydation des métaux -> nécessité d'une protection contre la corrosion (fait l'objet d'une leçon future)

**Q/R**

1. application industrielle des équations rédox.
2. Ecrire les équations pour l'ECS.