

Références :

- Cachau Réd/Ox
- Sarazin – Oxydoréduction
- Physique Prépa Chimie PCSI – Levecque, Lleréna, Mreau, Pamiès, Proust (Bouquin perso, je ne sais pas s'il est à la BU)

LC19 - Oxydoréduction

Niveau: CP

Prérequis: Activité chimique

Constante de réaction

Potentiel chimique

Introduction:

Le terme d'oxydoréduction fut originellement (18e avec Lavoisier) introduit pour décrire des réactions à transfert d'oxygène entre deux espèces (ex $\text{H}_2 + \text{CuO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$). La notion a ensuite été élargie pour décrire des réactions à transfert d'hydrogène, de chlore...

On a su exploiter ces réactions dès 1800 avec la pile Volta, constitué d'une succession de couches de zinc, cuivre et drap imbibé de chlorure de sodium, afin de générer une tension continue.

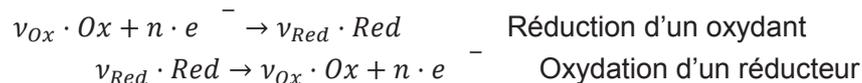
Ce n'est qu'après la découverte de l'électron (en 1897 par Thomson) et l'introduction du modèle orbitalaire de Bohr (1913) que la notion de transfert d'électron a été introduite pour décrire les réactions d'oxydoréduction.

Dans cette leçon je me concentrerais sur la description des réactions d'oxydoréduction dite humides, c'est à dire en milieu aqueux.

I/Réaction d'oxydoréduction: réaction par transfert d'électron

1) Couple oxydoréducteur

On appelle oxydant une espèce susceptible de pouvoir capter des électrons, et réducteur une espèce susceptible de pouvoir libérer des électrons:



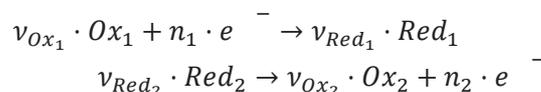
Ox/Red constitue ainsi un couple oxydoréducteur.

Exemples: - Fe^{3+}/Fe :

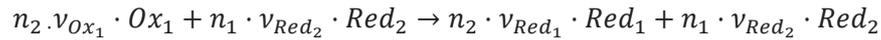
- Fe^{2+}/Fe demi e
- MnO_4^- / Mn^{2+} (aq)
- couples de l'eau

2) Réaction d'oxydoréduction

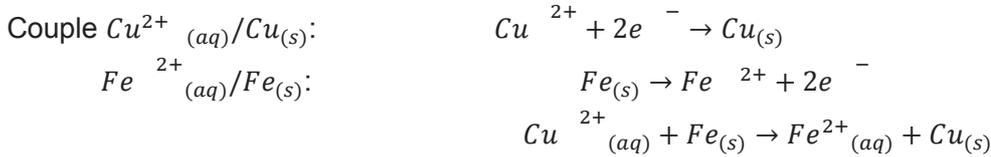
Une réaction d'oxydoréduction fait intervenir un transfert d'électrons entre deux couples oxydoréducteurs:



donne



Expérience 1: Paille de fer dans du sulfate de cuivre. On observe un dépôt de cuivre sur le fer, et la coloration bleue du sulfate de cuivre disparaît. On peut mettre en évidence la présence de Fe(II) en mettant de la soude dans la solution devenue incolore: un précipité vert apparaît :



Protocole (3C16, Cachau) :

Mode opératoire :

Introduire une solution d'ions Cu^{2+} dans 1 tube à essai et une de solution d'ions Fe^{2+} dans 1 autre tube à essai. Immerger respectivement la paille de fer et les copeaux de cuivre.

Observations :

Dans la solution de sulfate de cuivre, dépôt rouge sur la lame de fer.. Dans la solution de sel de Mohr, on n'observe aucun changement, la solution reste légèrement verte.

On attend que la solution de sulfate de cuivre se décolore puis on la filtre dans un tube à essai contenant de la soude. La solution devient verte, signe de la présence d'ions Fe^{2+} .

Pourquoi la réaction a-t-elle eu lieu ? Comment caractériser l'aptitude de deux couples à réagir ensemble ?
Potentiel de Nernst

3) Relation de Nernst

a) Potentiel de Nernst

On a vu que la mise en présence de deux couples redox peut amener à un transfert d'e-. Ce transfert d'e- peut être caractérisé par une différence de potentiels entre les deux couples, dépendant de la température et des activités des espèces en présences. Pour un couple, on définit son potentiel de Nernst par :

$$E(1) = E(1)^0 + \frac{RT}{nF} \ln(Ox_1/Réd_1)$$

Par convention on convient de comparer tous les couples redox à celui qui met en jeu les ions H^+ de l'eau : le couple H^+/H_2 .

b) Lien avec la constante de réaction

Le transfert d'électron entre les couples implique l'apparition d'un **travail électrique** : le travail électrique fourni par le système (donc négatif) est $-nFe$, F étant la valeur absolue de la charge de 1 mole d'électrons (cst de faraday) et n le nombre d'électrons échangés. Ce travail est égal à la variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$ dans le cas d'une réaction réversible. Or la variation d'enthalpie libre s'exprime $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q) = -nFe = -nF(E_1 - E_2)$

Dans les conditions de référence (activité des espèces ioniques = 1), on définit la force électromotrice de référence e^0 de la pile telle que $\Delta_r G^0 = -nFe^0 = -nF(E_1^0 - E_2^0)$.

Ainsi on obtient $-\frac{\Delta_r G}{nF} = E_1 - E_2 = E_1^0 - E_2^0 + RT \ln(Réd_1 Ox_2 / Ox_1 Réd_2)$

On reconnaît le quotient de réaction Q dans le log. A l'équilibre, $E_1 - E_2 = 0$, et $Q = K^0$ soit :

$$K^o = 10^{\frac{0.06}{n_1 n_2} (E_1^o - E_2^o)}$$

Dans le cas de notre expérience on trouve $K^o = \dots$. On justifie ainsi que la réaction ait été favorable à se produire.

Expérience 2 :

ECS + lame de cuivre dans solution d'ion Cu^{2+}

Mesure du potentiel entre ces bornes.

De même entre ECS et solution de Fe^{2+}

II/Applications

1) Pile électrochimique

a) Constitution d'une pile

Pile = constituée de deux demi-piles mettant en jeux des couples oxydo-réducteurs différents, reliées par un pont ionique afin d'assurer la neutralité ionique.

Schéma d'une pile avec l'anode et la cathode, sens du courant et des électrons

reducathode

b) Exemple d'une pile Fe/Cu

Expérience 3 : on relie nos deux béchers de l'expérience 2, il y a du courant. Vérifier le sens du courant.

Citer l'exemple des piles typiques des appareils domestiques. Constitutions, odg...

Pour faire 1v 5 dans les piles de salon : <http://www.maxicours.com/se/fiche/1/9/380919.html>

Temps de vie d'une pile : odg pour la nôtre par calcul simple $Q = It = \Delta E / R \cdot t$

2) Corrosion des métaux

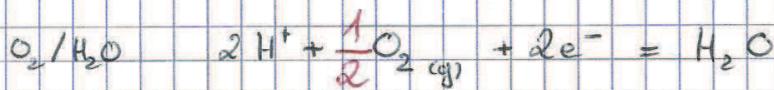
Expérience 4 : Montage ampèremètre entre une électrode de fer et de cuivre plongées dans une eau du robinet (oxydation du fer), puis remplacer l'électrode de cuivre par celle de zinc (oxydation du zinc, donc protection du fer). Regarder le sens du courant.

Expérience dans le Sarazin, mais il prend de la soude à 10M alors que de l'eau du robinet suffit.

Exemples : bateaux, appareil dentaires, canalisations, anode sacrificielle : canette

Ouverture : Prise en compte d'autres espèces dans l'équation d'oxydoréduction introduit la notion de potentiel apparent.

Ox/Red



"Fe_{cs} qui va être réducteur" → on ne le sait pas encore, il faut dire que les couples avec Fe_{cs} sont q' réducteur

"Cu dans Fe²⁺ on voit qu'il ne se passe rien" → m̃ à la fin de l'heure.

$$\Delta_r G = W_{\text{élec}} \leftarrow \begin{matrix} \text{travail} \\ \text{mécanique} \end{matrix}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$$

As-tu lu la valeur donnée par le V-mètre? (pour le Fe)

Lave les électrodes qd tu fais la pile, et l'ECS avant de la ranger

Pile Fe et Cu, ≠ concentration en Cu²⁺ pour vérifier Nernst

Lave ton pont salin avant de le remettre dans la boîte

Explique bien ce que tu traces.

C'est de ma faute: le point vert est E fct de C et pas $\log\left(\frac{C}{0,1}\right)$. Oups

Q

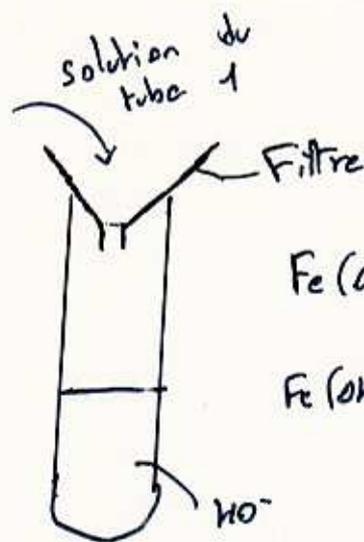
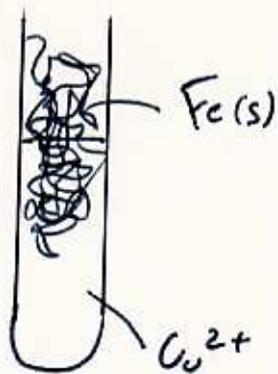
- ferreux → Fe²⁺ cuivreux → Cu²⁺
- ferrique → Fe³⁺ cuivrique ?
- Cu⁺ stable en solution?
- n.o. du cuivre
- bateau en fer / acier, c'est quoi l'acier
- projeté: qésako? pourquoi on s'attend à 0,03 de pente?
- pile Fer et cuivre: pourquoi ce sens
- dans une pile, qui fixe où est le pôle ⊕? comment est la réaction?
- des réactions non spontanées? → pile rechargeable, batterie ^{↳ spontanée}
- batteries les plus utilisées → Lithium, plomb.
- exp: Cu²⁺ électrode Ce et électrode ECS → erreur calcul.
- activité a(Cu²⁺) dans log → normalisée à C₀ = 1 mol/L
- comt on définit une activité pour une solution aqueuse et m̃ plus largement
- activité dans prérequis. À quel moment ce serait vu?
- comt Δ_rG° est défini

Commentaires :

- $\text{Cu}^{2+} \rightarrow$ cuvrique $\xrightarrow{2}$ plus oxydé $\text{Cu}^+ \rightarrow$ cuvreux $\xrightarrow{1}$ moins oxydé
- dismutation des ampholytes $\Rightarrow \text{Cu}^+$ pas stable en solution
- éviter les "men", "ma"
- standard
- μ° conditions normales autant d'état standard q de température
- activité de gaz en bar
- sens de réaction d'une pile spontanée. Pile @ fixé par la \pm de potentiel
- en leçon de chimie, il faut s'adresser à des élèves très intelligents qui ne comprennent QUE ce qu'on explique
- équilibrer qq chose de plus compliqué (ex. permanganate)
- les $\frac{1}{2}$ réactions ont un sens
- $\Delta_r G = W \leftarrow$ travail molaire
- faireux pour le couple du fer
- pourquoi c'est si \neq
- faire la pile Daniell, historiquement
- pile réversible = accumulateur
- Δ réversible \neq réversible
- pile électronique = Lithium ; pile (batterie) voiture = plomb
- ~~ne~~ parler un peu plus de la corrosion au cours juste en ouverture
- si on veut parler de E-pH, le faire avec ~~des~~ couples de l'écou plutôt q sur une réaction ~~non~~ non oxydoréduction
- dire un mot sur l'oxydoréduction sèche en chimie orga.
- ne pas faire le $\Delta_r G^\circ$ comme fait
- ne pas aller aussi vite sur un calcul propre de K° par de ΔE° ($\Delta_r G^\circ$)
- pas de constante de réaction expérimentale, il est ce qu'il est
- plan ~~est~~ gardé au tableau (à faire apparaître au fur et à mesure)

EXPERIENCE 1:

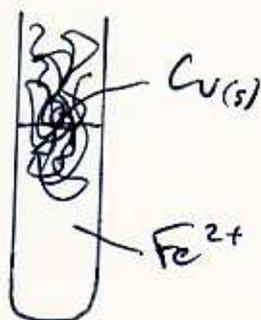
Tube à
essai 1:



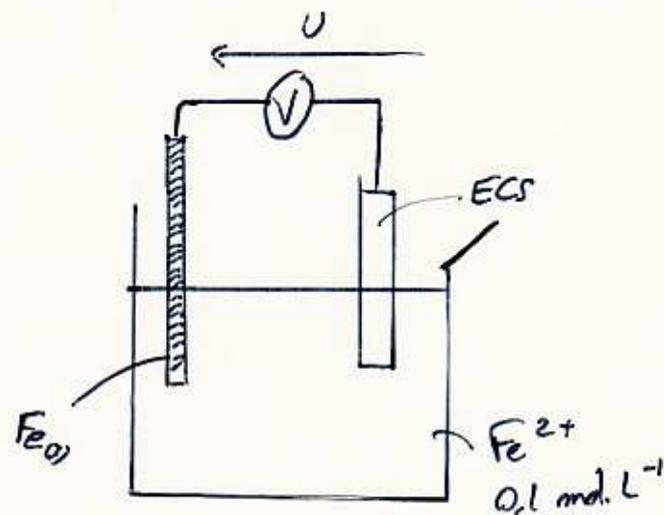
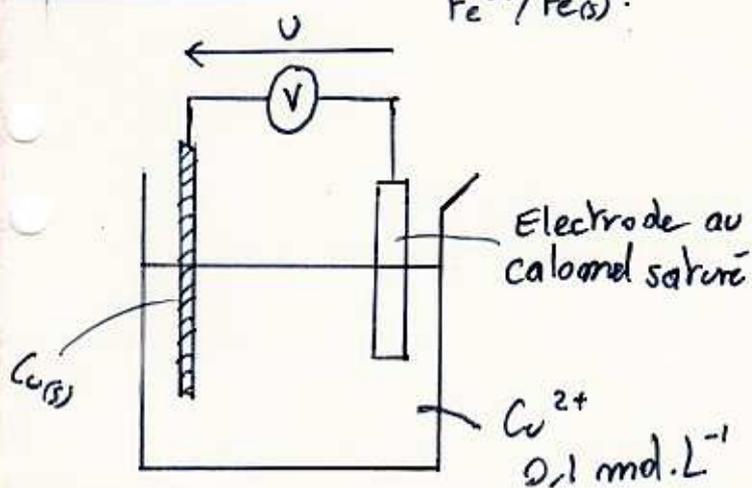
$Fe(OH)_2(s)$: vert

$Fe(OH)_3(s)$: rouge-brun

Tube à
essai 2:



EXPERIENCE 2: MESURE DES POTENTIELS STANDART DES COUPLES $Cu^{2+}/Cu(s)$ ET $Fe^{2+}/Fe(s)$.

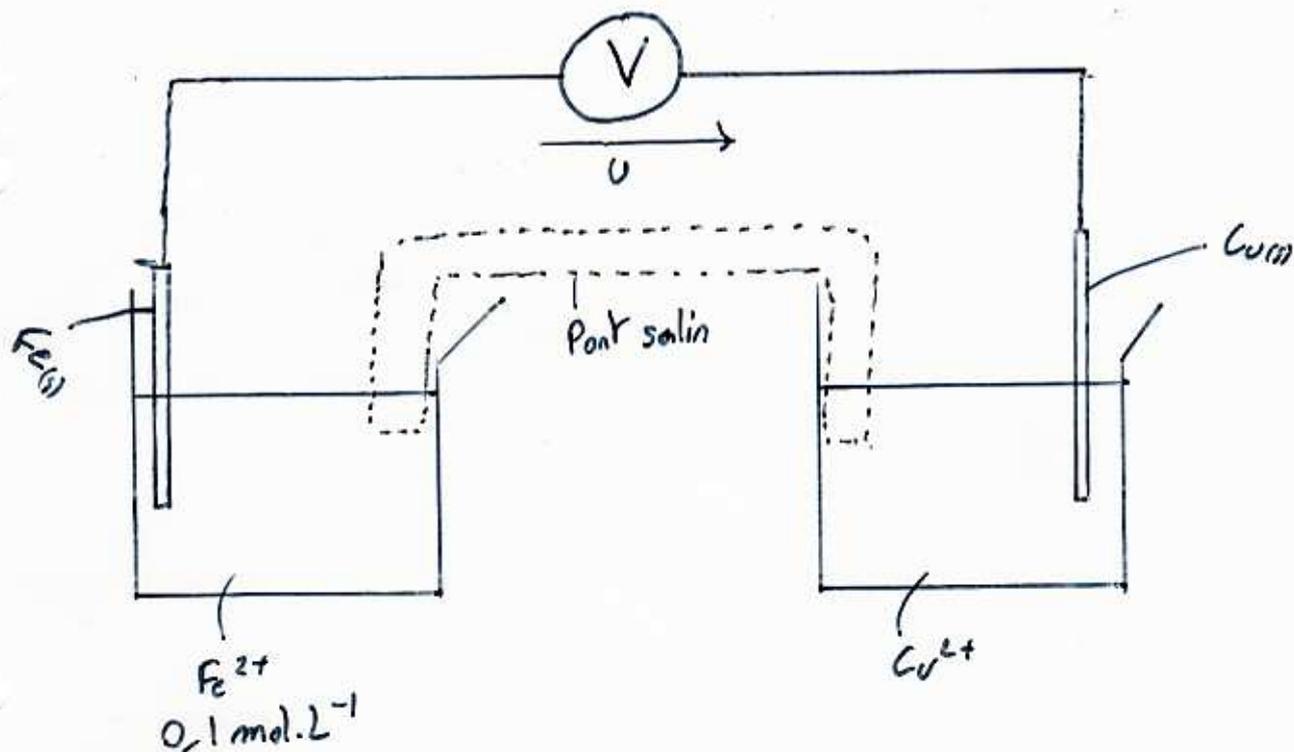


$$U = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{ECS}$$

$$U = E_{Fe^{2+}/Fe} - E_{ECS}$$

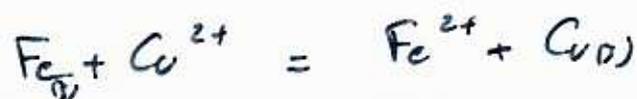
$$E_{ECS}(25^\circ C) = 0,24V$$

EXPERIENCE 3 : PILE FER / CUIVRE



Oxydation du Fer.

Reduction du Cuivre.



$$U = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$$

$$U = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \cdot \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

$$U = \text{cte} + 0,03 \cdot \log([\text{Cu}^{2+}])$$