

LC19 – Oxydoréduction

Bibliographie

TT1 Chimie sup, de Boeck, 2014 : cours TB façon nx programmes et synthétique

Le Maréchal, T1 chimie générale : manips p.51

Cachau, Oxydo-réduction : manips 3D3, 3D5, 3D9

Porteu-de Buchère, L'épreuve orale du capes de chimie : manip 6.2.3

Manips

| | |
|---|--------------|
| Manip 1 (qualitatif) : réaction $Zn / Cu^{2+} \rightarrow$ décoloration de la solution BONUS conseillé : comparer à $Cu / Zn^{2+} \rightarrow$ fait rien | [LM1 p.51] |
| Manip 2 : pile Daniell (qualitatif) circuit électrique fermé, mesure de ddp, montrer le sens de parcours des électrons (signe) Rq : être très pédagogue, pas évident pour les élèves en fait... BONUS conseillé : laisser la pile débiter et voir que ya plus rien à la fin ! + électrode de Zn avec dépôt de Cu et solution de Zn^{2+} bleutée bonus de bonus : absorbance des solutions avant et après pour montrer que ça change | [Cachau 3D9] |
| Manip 3 : mesure de potentiels standard d'électrodes (quantitatif) Au voltmètre pour différents couples, avec l'ECS (ou mieux : Ag/AgCl), comparaison aux valeurs tabulées | [Cachau 3D3] |
| Manip 4 : vérification de Nernst (quantitatif) mesure de $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$, avec l'ECS pour différentes concentrations \rightarrow courbe (3-4 points suffisent, belle droite à ajuster pour retrouver RT/nF et E°) BONUS : le faire pour une autre température en préparation et comparer | [Cachau 3D5] |
| Manip 5 : titrage de la vitamine C par le diiode (quantitatif OU qualitatif) Rq : je n'avais que 4' pour la faire à la fin, je n'ai pas tenté en live, mais ça marche très bien ! Rq : l'avantage est qu'on parle un peu de bio / orga pour montrer des choses plus compliquées | [PdB 6.2.3] |

Messages

1. Les transformations d'oxydoréduction en solution aqueuse sont des transferts d'électrons, directs (en solution) ou indirects (circuit extérieur).
2. Le potentiel d'oxydoréduction, défini à partir d'un transfert indirect d'électrons, permet de quantifier la force oxydante d'un couple.
3. L'oxydoréduction est à l'origine des convertisseurs d'énergie électrochimique (piles) et intervient dans des dosages. Pour cela on sait prévoir le sens favori de réaction.

Prérequis Sup

Qr et K° , activités

Remarques de la correctrice en bleu et italique !

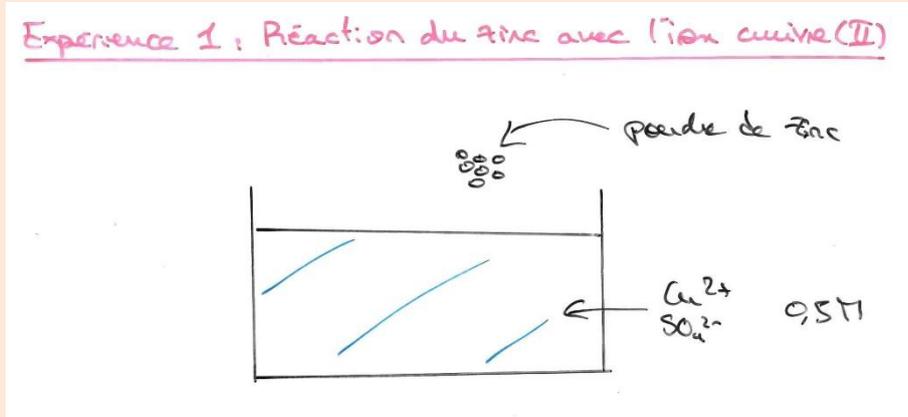
Introduction

Idée d'accroche : Transfert d'électrons... L'oxydoréduction est partout (nature, vie quotidienne, industrie), fondamental en chimie (*donner un exemple concret ! En bio par exemple (vitamine C dans l'organisme - PdB)... La corrosion c'est pas top, histoire de cinétique... pour l'ouverture*)

Manip 1 (qualitatif) : réaction Zn / Cu^{2+} -> décoloration de la solution

[LM1 p.51]

BONUS conseillé : comparer à Cu / Zn^{2+} -> fait rien : pour montrer que ça marche pas tjr qd même !



I- Oxydants et réducteurs

Idée : oxydoréduction = transfert d'électrons. Cela se traduit par une évolution des n.o. 2 interprétations de la même histoire.

A- Transfert d'électrons

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$: Zn 'réducteur', définition ; idem Cu^{2+} oxydant, $\frac{1}{2}$ équation, e^- pas seul en solution, équation bilan et transfert d' e^- , couple redox ; définition oxydation, réduction

B- Nombres d'oxydation

Définition, cas simple de Cu et Zn (*dire que les détails seront vus avec diagrammes E-pH, subtil en fait ^^*)

Interprétation de l'équation de réaction de Zn avec Cu^{2+} à partir des n.o.

=> *Partie pas folle, et globalement des rappels, mettre une partie sur transparent (définitions) et quelques exemples au tableau. Passer 5-10' (et pas presque 20' comme moi ^^)*

II- Force des oxydants et des réducteurs : potentiel d'oxydoréduction

Idée : Le potentiel d'oxydoréduction, défini à partir d'un transfert indirect d'électrons, permet de quantifier la force oxydante d'un couple, 'l'envie' de réagir dans un sens ou l'autre.

A- Transfert indirect d'électrons : la pile [T&D 3.1 + dB II.2]

Idée : séparés spatialement et reliés par un circuit élec + pont salin pour fermer

Manip 2 : pile Daniell (pseudo-qualitatif)

[Cachau 3D9]

circuit électrique fermé, mesure de ddp, montrer le sens de parcours des électrons (signe)

Bien donner les valeurs lues à l'oral (ou flexcam), ça donne des OdG

Rq : être très pédagogue, pas évident pour les élèves en fait...

Faire le tour du circuit en disant qui est porteur de charge où.

BONUS conseillé : laisser la pile débiter et voir que ya plus rien à la fin !

+ électrode de Zn avec dépôt de Cu et solution de Zn^{2+} bleutée

bonus de bonus : absorbance des solutions avant et après pour montrer que ça change

Expérience 2: la pile Daniell

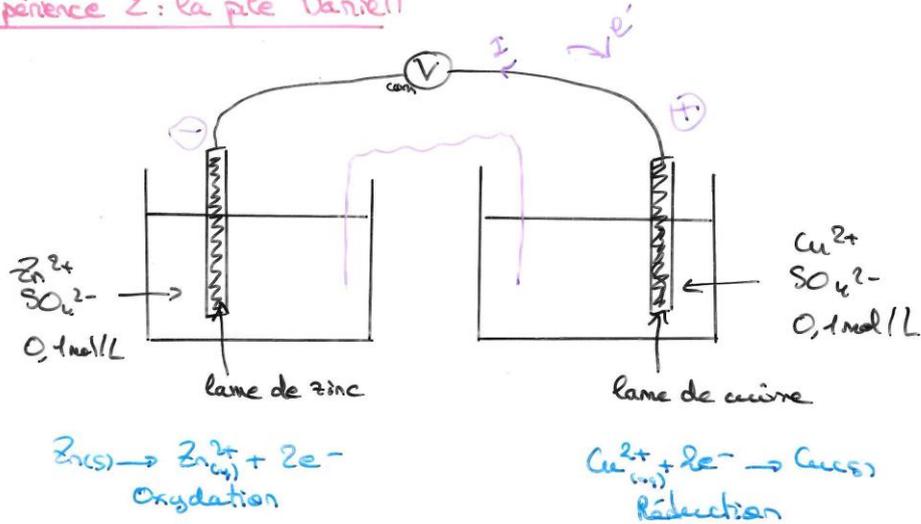


Schéma de la notation d'une pile, définition de la FEM (=ddp à courant nul)

B- Potentiel d'oxydoréduction

1-Potentiel standard :

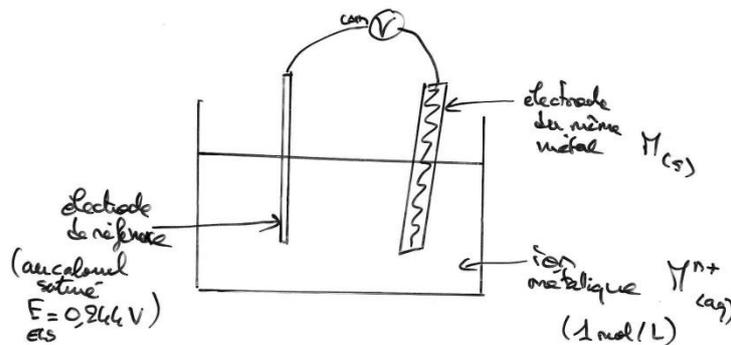
Idée : avoir qqch intrinsèque à un couple qui indique sa 'force'. Problème : ddp se mesure entre 2 électrodes... Besoin d'une électrode de référence pour fixer le 0. Évoquer l'ESH, dire qu'ici on va plutôt utiliser l'ECS (ou *Ag/AgCl c'est mieux si dispo - c'est pas le cas à Cachan, l'ECS ne se vend plus, Hg...*), qui ont une valeur fixe.

Manip 3 : mesure de potentiels standard d'électrodes (quantitatif) [Cachau 3D3]

Au voltmètre pour différents couples, avec l'ECS (ou mieux : Ag/AgCl), comparaison aux valeurs tabulées

Expérience 3: mesure de potentiel standard

But : $E^{\circ}_{Ox/Red}$?



$$E_{mesurée} = E_{métal} - E_{ECS}$$

| couple | $E^{\circ}(V)$ à 25°C |
|-------------------|-----------------------|
| Fe^{3+}/Fe^{2+} | 0,77 |
| Cu^{2+}/Cu | 0,34 |
| Fe^{2+}/Fe | -0,44 |
| Zn^{2+}/Zn | -0,76 |

2-Formule de Nernst

Idée : en vrai, influence de la concentration
Donner la formule générale (admise) de Nernst

Manip 4 : vérification de Nernst (quantitatif)

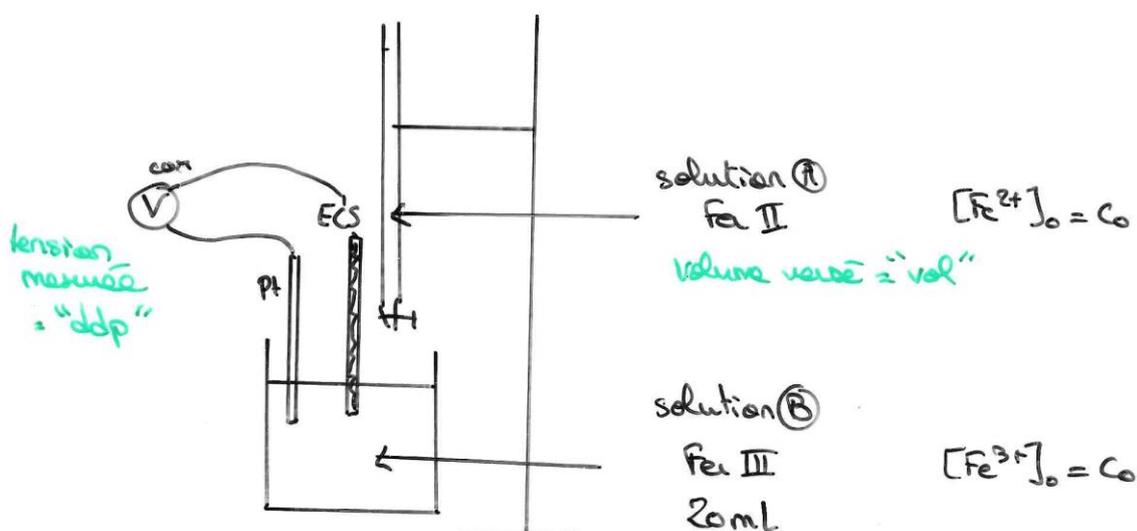
[Cachau 3D5]

mesure de $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, avec l'ECS pour différentes concentrations -> courbe
(3-4 points suffisent, belle droite à ajuster pour retrouver RT/nF et E°)

BONUS : le faire pour une autre température en préparation et comparer

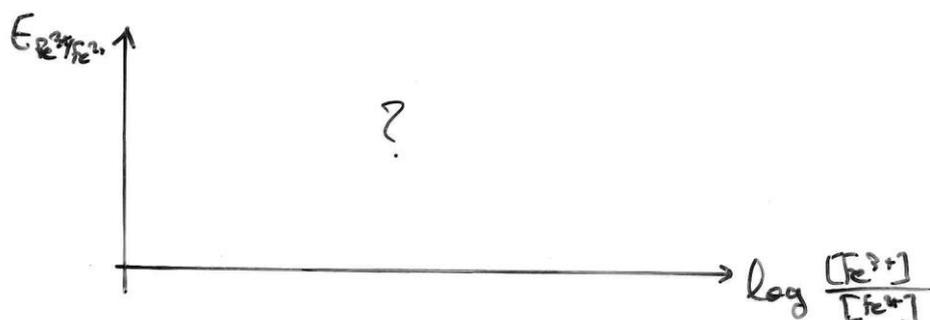
Expérience 4: vérification de la formule de Nernst

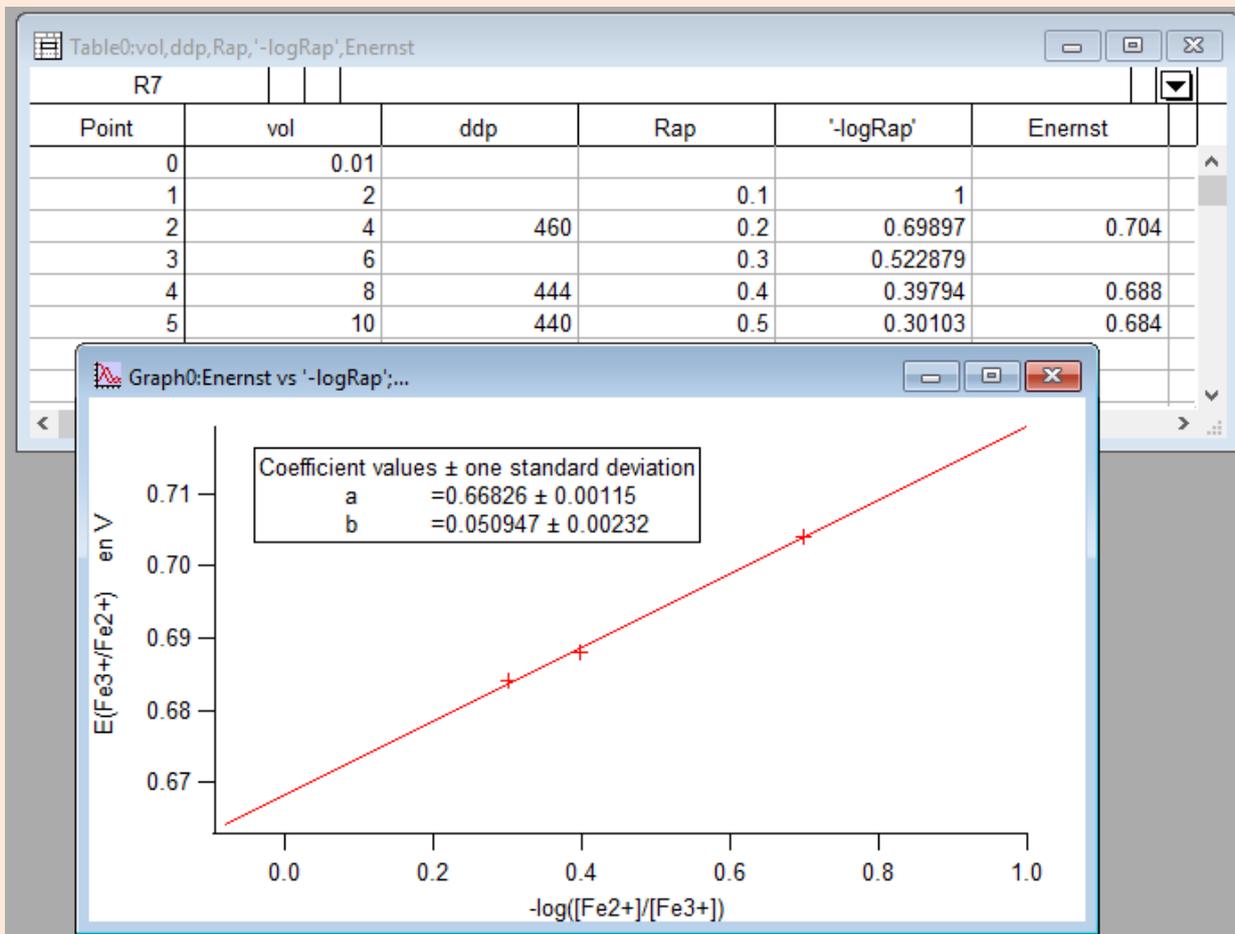
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



$$'ddp' = E_{\text{Fe}} - E_{\text{ECS}} \rightarrow E_{\text{Fe}} = 'ddp' + 0,264 \text{ (V)}$$

$$'Rap' = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{\frac{V_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{Fe}^{2+}}^0}{V_{\text{tot}}}}{\frac{V_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{Fe}^{3+}}^0}{V_{\text{tot}}}} = \frac{V_{\text{Fe}^{2+}}}{V_{\text{Fe}^{3+}}}$$





3-Bonus : appli : fem d'une pile en fonctionnement (pas fait)

III- Thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Idée : prévoir le sens des réactions pour les utiliser dans les dosages et autres applis

A- Réaction spontanée

Oxydant du couple de plus grand potentiel avec le réducteur du couple de plus faible potentiel.

Schémas du de Boeck, pour montrer l'évolution des E et l'égalité à l'équilibre.

Idée : pour savoir le sens il suffit de regarder l'échelle des E faite avec Nernst.

B- Évolution vers l'état d'équilibre

Nernst à l'équilibre -> expression de K° avec les E° .

Comparaison de K° et Q_r pour avoir le sens favorable.

C- Appli au dosage de la vitamine C (manque de temps, mais à faire !)

Manip 5 : titrage de la vitamine C par le diiode (quantitatif OU qualitatif)

[PdB 6.2.3]

Rq : je n'avais que 4' pour la faire à la fin, je n'ai pas tenté en live, mais ça marche très bien !

Rq : l'avantage est qu'on parle un peu de bio / orga pour montrer des choses plus compliquées

Faire l'échelle des E° (pour rejoindre le cours)

A l'équilibre, I_3^- reste en solution : devient bleu

Prendre une calculette !

-Tracer les courbes i-E pour Cu et Zn en transfert direct et indirect (direct : corrosion = point de fonctionnement, E=0 ; indirect : pile = ddp imposée par la présence du circuit, notamment voltmètre à grande résistance, courant nul si circuit ouvert)

-Démontrer la relation de Nernst

-Pourquoi l'ESH ne peut pas exister ?

-Allure de la courbe i(E) d'une bonne électrode de référence ? (verticale !)

-Démontrer la forme de $K^\circ(E^\circ)$ donnée dans le cours (2 façons : celle de sup (cf de Boeck) et celle de spé (avec $\Delta_r G^\circ = \Delta(-nFE^\circ)$ et aussi = $-RT \ln(K^\circ)$))

Rq : tjr avoir de la verrerie en rab pour rattraper les incidents !

Rq : éviter absolument de prendre nos notes à la main (oui oui je sais...)

Variation possible :

Intro : parler de la bétadine dans le corps (se renseigner des effets)

I : faire les raisonnements avec I_2 qui intervient dans la bétadine

III : faire un dosage avec la bétadine (et thiosulfate), peut passer vite car on en a déjà parlé en I !

Rapports de jury

2015 : leçon 'très ouverte' qui nécessite de faire des choix et de justifier

2014 (22) : réactions d'oxydo-réduction

Autres leçons/montages en rapport

LC11- Capteurs électrochimiques

LC21- Dosages potentiométriques

LC25- Diagrammes potentiel-pH

LC28- Conversion réciproque de l'énergie électrique en énergie chimique

Programme de(s) (la) classe(s) concernée(s)

PCSI : V. Transformations chimiques en solution aqueuse

| Notions et contenus | Capacités exigibles |
|--|--|
| Oxydants et réducteurs | |
| Nombre d'oxydation. Exemples usuels : nom, nature et formule des ions thiosulfate, permanganate, dichromate, hypochlorite, du peroxyde d'hydrogène. Potentiel d'électrode, formule de Nernst, électrodes de référence. Diagrammes de prédominance ou d'existence. | Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique. Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple. Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrodes. Déterminer la capacité d'une pile. Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. |
| Réactions d'oxydo-réduction | |
| Aspect thermodynamique. Dismutation et médimutation. | Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction. Pratiquer une démarche expérimentale mettant en jeu des réactions d'oxydo-réduction. |

Les PCSI/PC ont aussi les réactions redox en chimie organique (pas les PCSI/PSI)

Bibliographie complémentaire

Capès de sciences physiques T2 Chimie, Bach-Buet-Volet, 4^e édition, chp 9 : cours super synthétique

T&D PCSI : TB aussi

Cachau Redox : partie « Les savoirs »

BUP 974 : fer sous choc

Sarrazin, Oxydoréduction : théorie

Commentaires et questions typiques des anciens

Démonstrations de thermochimie (lien entre enthalpie libre de réaction et potentiels chimiques, entre enthalpie libre de réaction et travail électrique)

Définition de l'état standard

- Bien décaper les électrodes et clous avant l'utilisation
- Pour la pile ne pas prendre des concentrations trop élevées (1 mol/L, c'est trop)
- L'influence de la concentration n'est pas flagrante sur e (modifie la valeur de 0,03 V en principe, en pratique...)
- Beaucoup de voltmètres au dpt de chimie ont des fusibles grillés. On sait pourquoi ça ne marche pas... (*Je confirme !- Audrey*)

Plans des précédents rapports

2016 Oliver

1 Réactions redox

2 Pile Daniell

3 Le fer sous le choc

1 Oxydoréduction : réactions par transfert d'électrons

2 Applications

1 Équilibres redox

2 Potentiel de Nernst

3 Piles électrochimiques (Daniell)

4 Prévoir une réaction redox

5. Titrages redox (Fe^{2+} par Ce^{3+})

Annales

● 2014 : Sujet : LC22 «Réactions d'oxydoréduction»

Plan suivi lors de la leçon :

I/Réactions d'oxydoréduction

- Couples redox
- Équilibrage d'une demi-équation redox
- Réaction redox
- Pile de Daniell (faire l'exp)

On observe une fém aux bornes de la pile d'où vient ce potentiel ? (transition)

II/Équilibres redox

5) Existence d'un potentiel redox

6) Nécessité d'une référence (présentation de l'ESH et de l'ECS)

7) Formule de Nernst

1. Potentiel standard

2. Formule

3. Potentiel standard apparent

4) Constante d'équilibre et prévision de réaction
III/Application : titrage cérimétrique des ions Fe^{2+}
(Note = 8/15)

Questions :

- Pourquoi, dans votre courbe de dosage, le potentiel dans la zone après équivalence ne correspond-il pas à celui du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$? Je n'ai pas su répondre... Apparemment ça se justifiait d'un point de vue cinétique avec les courbes i-E. Piège à connaître et à éviter.....
- Connaissez-vous des réactions redox en chimie organique ? Cannizarro
- Quelle est la réaction de cannizarro ?
- Que se passe-t-il si l'on met Cr^{3+} en présence d'un alcool ? Oxydation de l'alcool (à discuter en fonction de la classe de l'alcool)
- Comment marche l'ECS ? Il faut écrire les équations de précipitation et d'oxydoréduction se produisant dans l'électrode.
- Sous quelle forme est Hg_2^{2+} ? Hg ?
- Le mercure est-il toxique ? Sous quelle forme ? (vapeur)
- Faut-il retrancher ou additionner la valeur du potentiel standard de l'ECS pour avoir les valeurs des potentiels en fonction de l'ESH ?
- Incertitude sur le dosage ? Formule ?
- De quoi dépend Nernst ? J'ai dit que ça dépendait de la température (cachée dans le 0.06)
- Pourquoi avoir choisi de faire ce dosage comme application ?

Ressenti personnel et commentaires du jury :

Il m'a été reproché un manque d'illustrations et également le fait que l'expérience de la pile Daniell n'ait pas fonctionné (mauvaise valeur de la force électromotrice). Par ailleurs le choix du dosage ne leur a pas plu. Apparemment c'est un cas d'école et outre le fait qu'il peut donner lieu à des questions difficiles (voir plus haut) il n'a rien d'enthousiasmant pour les élèves et reste déconnecté de la réalité. J'avais l'impression que c'était l'épreuve qui s'était le mieux déroulée et au final même si le résultat est honorable, c'est la matière où j'ai eu la moins bonne note. Il ne faut donc absolument pas se juger et ne surtout pas paniquer si l'on croit avoir raté une épreuve, on a en effet toutes les chances de s'être mal auto-évalué !

(note : 8/15)

● **Sujet : LC22 « Réactions d' oxydoréduction »**

Manip d'introduction : oxydation du Fer par les Cu^{2+} (en préparation ça à marcher nickel évidemment en live non...)

I. Couples Oxydant /Réducteur

1. Transfert électronique
2. Réaction d'oxydo réduction
3. Nombre d'oxydation

II. Piles électrochimiques-Equation de Nernst

1. Piles et fem (illustration avec la pile Daniel)
2. Potentiel d'électrode
3. Equation de Nernst
4. Application au Titrage (Dosage des ions Fe^{2+} par le Cérium 4+)

Questions du jury:

1. Potentiel de référence de l'ECS ?
2. Electrode 1ère, 2ème, 3ème espèce ?
3. Pourquoi électrode de référence au calomel = référence ?
4. Contexte de la pile Daniel ?
5. Autres questions sur les erreurs que j'ai faites lors de ma présentation...

Commentaires : leçon très longue, j'aurai voulu en dire plus mais les 50 minutes étaient déjà passé, on ne m'a pas laissé conclure on m'a coupé !

Leçon de niveau trop bas d'après le jury.

(Note = 4/15)