

Lc.8 Transferts d'électrons en chimie

Mélanie

| **Élément imposé** – Titrage potentiométrique à courant nul

Niveau : L1

Pré-requis :

- Réactions d'oxydoréductions (Première)
- Titration (pH-métrique et colorimétrique) (Seconde et Première)
- Nombre d'oxydation (L1)
- Equation de Nernst (potentiels standards, potentiel d'électrode, activité,...)
- Electrodes de références

Difficultés :

- Bien dissocier les aspects thermodynamiques et cinétiques

Activité :

- TP : Titration des ions chlorure dans le sérum physiologique par potentiométrie
- TD : Utilisation de la formule de Nernst (détermination de potentiels standards, de constante d'équilibre,...)

Biblio :

—

Plan proposé

1	Prévision de l'évolution d'un système	2
1.1	Echelles de potentiels	2
1.2	Stabilité des composés	2
1.3	Détermination de constante d'équilibre	2
2	Titration par des réactions d'oxydoréduction	2
2.1	Avant les potentiels et Nernst	2
2.2	Titration potentiométriques	3

Intro pédagogique

L1 car le titrage imposé vu en L1

Difficulté importante

Objectif de cette leçon : Applications de Nernst

Mettre en place un protocole de titrage

Leçon

Intro

Cours précédent : Nernst 2 couples mélangés plutôt que dans 2 compartiments séparés
Cu + Ag en solutions et métalliques, qui réagit ?

1 Prédiction de l'évolution d'un système

Demi-équations, Potentiels de chaque couple avec Nernst

1.1 Echelles de potentiels

Ox à droite, Red à gauche. Donc $2 \text{Ag}^+ + \text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag}$

Mais en réalité on ne fait pas ça

Réaction Cérium (+IV) et Fer (+II) pour Ce^{3+} et Fe^{3+}

Nernst compliquée car concentration de Ce^{3+} inconnue

Echelle de potentiel : Meilleur oxydant à haut potentiel, meilleur réducteur à bas potentiel.

connaître les potentiels des couples de l'eau : 1.23 V/ESH et 0 V/ESH

1.2 Stabilité des composés

2 Echelles [Cu^+/Cu et Cu^{2+}/Cu] et [$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ et Sn^{2+}/Sn]

Dismutation avec Cu^+ et Médimutation avec Sn et Sn^{4+}

1.3 Détermination de constante d'équilibre

$$K^\circ = \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]}$$

Condition d'équilibre : $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$

On retrouve la constante donc $K^\circ = 10^{\frac{1}{0.06} \times (E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}})}$

2 Titrages par des réactions d'oxydoréduction

2.1 Avant les potentiels et Nernst

Nouveau type de titrage : potentiométrique à courant nul.

2.2 Titrages potentiométriques

Réaction Cerium Fer bien choisie pour titrage ($K^\circ=10^{17.7}$)

Montage à 2 électrodes

UTILISATION D'UN LOGICIEL : DOZZZAQUEUX

Modélisation $V_{eq} = 14.4$

Tableau d'avancement

$V < V_{eq}$:

Selon modélisation, avant eq on considère certains ions en particuliers

$V_{tot} = V_0 + V$

Donc dans Nernst fer (car fer avant eq) : $+ 0.06 \times \log\left(\frac{C_1 V}{C_0 V_0 - C_1 V}\right)$ avec $C_0 V_0 =$

$C_1 V_{eq}$ donc dans Nersnt $-0.06 \times \log\left(\frac{V - V_{eq}}{V}\right)$

$V > V_{eq}$:

Nernst Cérium (car cérium après eq) : $+0.06 \log\left(\frac{V - V_{eq}}{V_{eq}}\right)$

Conclusion

TP dans la suite

Questions/Réponses

Questions	Réponses
A l'eq ?	Constante d'équilibre avec epsilon du tableau d'avancement
E ou E° dans l'échelle de potentiel	En fonction des conditions initiales on peut changer et prendre E
Message à retenir échelle de potentiel	Attention si E° proches
E° dans quel milieu ?	Acide
Source d'ions Fer 2+	Sels de Mohr : Fe2+, NH4+ et SO42-
Potentiel du couple Fe3+/Fe2+ dépend du pH ?	Non
D'autres réactions dans le milieu ?	SO42??
Réaction Cérium et H2O car cérium plus oxydant que O2	

<i>Donner potentiel de l'eau en fonction du pH</i>	
<i>Analogie potentiométrie et pH métrie</i>	Dépendance logarithmique en volume. pH métrie = potentiométrie à courant nul
<i>Réponse générale de dismutation et médiamutation</i>	Degré d'oxydation
<i>Choix du 0.06</i>	Pas coeur de la leçon de détailler NERNST
<i>Autre méthode pour trouver constante</i>	ΔG°
<i>Assimiler activité et concentration. Hypothèses? Convention?</i>	Pas d'interactions soluté soluté, infiniment dilué??
<i>Autre convention?</i>	fractions molaires ou massiques, car concentration dépendant du volume dépendant de matière
<i>Comment savoir si quantitatif?</i>	
<i>Acide sulfurique dans modélisation et TP?</i>	Eviter de précipiter
<i>acide chlorydrique ou sulfurique</i>	Cl ⁻ actifs en redox)
<i>Sulfate ou perchlorate moins complexant</i>	Attention formation d'hydroxyde de Cérium
<i>Méthode des tangentes?</i>	Il faut même stoechiométrie et symétrie
<i>Potentiométrie peut s'utiliser de différentes façons pour les ions chlorure. TP?</i>	AgCl précipite
<i>Méthode des ajouts dosés, quelles électrodes?</i>	Allonge au nitrate de potassium pour ECS et mesure : AgCl/Ag pour chlorure
<i>Construction ox/red L1 → L3</i>	L1 révisions lycée, diagramme potentiel pH notions thermo, L2 cinétiques, courbes $i=f(E)$ et L3
<i>Conductimétrie oxred?</i>	Seule séquence pour, mais pas redox car pas d'électrodes mais cellule conductimétrique
<i>equation de Nikolski</i>	électrodes spécifiques
<i>Quelles ressources pour la leçon</i>	DOZZZAQUEUX, site chimie analytique, DUNOD PCSI, Cachau Henreillat
<i>cinétique et thermo?</i>	Pas confondre favorisé thermo et rapide

Applications de potentiométrie à courant nul ?

Debrief

Gamma d'échelles de potentiel. E° d'abord et après on essaye d'affiner
Réaction prépondérante pour limiter toutes les réactions
Attention à l'eau car Cérium 4+ pas stable dans l'eau selon thermo
ATTENTION milieu chlorate et sulfate pour les valeurs. Solution de sulfate de cérium stable par complexation.
Jamais 0.77 à la demi eq pour sels de Mohr car abaissé par log de rapport des β 0.68
Aller plus loin dans DOZZZAQUEUX pour montrer à quel point les calculs par potentiels sont précis. Superposer les 2 courbes
Se débarrasser de l'épsilon car compliqué à calculer : V bien mieux
Sérum physiologique : concentrations similaires
Construire électrode au chlorure d'argent par électrolyse et mesure de la concentration en ions chlorures
Sels de Mohr solution plus stable pour fer 2+
Sulfate de cérium plus stable
Difficulté de la leçon : calculer K° et savoir quel courbe utiliser dans chaque portion de la courbe
Electrodes sélectives
Méthode des tangentes : symétrique et de même stoechiométrie
Attention pas permanganate dangereux
Voltamétrie cyclique en IUT (mais pas théorie)