

LC 8 : Transfert d'électrons en chimie ; Réaction d'oxydoréduction en solution aqueuse.

Element imposé

Titration potentiométrique à courant nul.

Introduction pédagogique

Niveau L1

Prérequis :

- Réactions d'oxydoréduction (1ère)
- Titration (pHmétrique et colorimétrique) (2nd et 1ère)
- Nombre d'oxydation (L1)
- Equation de Nernst (potentiels standards, potentiel d'électrode, activités...)
- Electrodes de références
-

Difficultés :

- Bien dissocier les aspects thermodynamiques et cinétiques.
-
-

Biblio :

-
-
-
-

Activités liées

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

Introduction

1 Prévision de l'évolution d'un système

1.1 Echelle de potentiels

Ex avec 2 couples présents raisonnement (projeté) Au tableau : Ce^{4+} / Fe^{2+} : échelle / équation / équation de Nernst + couples de l'eau.

1.2 Stabilité des composés

Schéma pour dismutation et médiamutation (Voir sa

1.3 Détermination de constante d'équilibre

Expression K° pour Ce^{3+}/Fe^{3+} , condition d'éq : retrouve K° en fonction de .

2 Titrages par des réactions d'oxydoréduction

2.1 Avant les potentiels et Nernst

Schema montage et simulation de courbe (dozzaqueux)

2.2 Titrages potentiométriques

A l'équivalence relation $CV_0 = CV_{eq}$

Tableau d'avancement pour $V=0$, $V < V_{eq}$, $V = V_{eq}$, $V > V_{eq}$. Quantité de matière simulé avec dozzaqueux.

On écrit $V_{tot} = V_0 + V$ et E avec Nernst pour $V < V_{eq}$ et $V > V_{eq}$

3 Conclusion

4 Question

- Qu'est ce qui se passe à l'éqN $K = (CV)^2 / \epsilon^2$
- L'échelle écrite en E ou E° ?
- Quel milieu et quel contre-ion ?
- Choix des valeurs ?
- Quel source d'ion Fe^{2+} ? Sel de Mohr NH_4^+ / SO_4^- (acide pour augmenter le domaine de stabilité du fer)
- Potentiel modifié par NH_4^+ et SO_4^{2-} ?
- Qu'est ce qui influence les potentiels en solution ? Autre que le pH
- D'autres réactions possibles ? Lesquels ? Avec l'eau
- Potentiel O_2/H_2O en fonction du pH ?
- Dozzaqueux prend en compte O_2 dissous ?
- Si un élève vient pour savoir si il y a dismutation ou rétrodismutation ? Diagrammes d'existences, nombre d'oxydation.
- Choix de l'état standard ? P°
- Choix du 0,06 ? Avantages et inconvénients ?
- Autre échelle que C° pour s'affranchir de T ? Molalité (1mol/kg) (plus par L mais par kg de solvant)
- Moyen simple pour savoir si K° grand ? Sur l'échelle : γ
- Dans dozzaqueux on met l'acide sulfurique ? On le met en vrai pour être en milieu aqueux.
- On peut mettre HCl ? Sulfate car déjà dans le milieu
- Que font les sulfates ? Complexe les espèces chargées plus.
- Si on a des ions perchlorate ?
- Meilleur complexant sulfate ou perchlorate ? Sulfate + complexe que chlorate.
- Essayer de voir avec epsilon via dozzaqueux si avec le mauvais couple on peut avoir E ?
- Superposition quantité de matière / dosage ? Régressi

- Methode tangentes, hypothèse? Il faut une courbe est symétrique, même stoechiométrie pour les 2 couples . Pareil methode dérivée
- Méthode pour doser Cl- par potentiométrie? Ajout Ag+ : AgCl.
- Dosage (et pas titrage) par potentiométrie? Methode ajout dosé.
- Quelles électrodes? ECS protégé, Pt
- Quel couple? Cl-/AgCl , Nernst
- Assimilation activité et concentration hypothèses?
- Autre convention pour s'affranchir de la dilution? Fraction molaire (convention mélange) ou molarité (convention soluté) (infiniment diluée ramené à 1mol/kg).
- Sequence pedagogique? rappels generaux
- Autre domaine? Conductimétrie (electrodes selectives, Butler Volmer)
- Pourquoi conductimétrie n'est pas electrochimie?
- Analogie potention/pH-métrie?
- Equation de Nikolski? Pression osmotique.
- Quelles ressources? Dozzaqueux, chimie analytique, cachau pour la manip'
- Autre livres? Giroux, Verchier, Aronica, Sarrasin, Lefrou
- Ou les eleves pourraient melanger thermo et cinétique?
- Quels système marche ou pas/ Ce qui a été présenté? Thiosulfate I2/I-
- On peut toujours utiliser les eq de Nernst? Que pour couple rapide.

5 Retour

Attention avec E° et E on peut intervertir les couples. Commencer avec E° et dire que si on a le temps on passe aux E . Ajouter aux prérequis acido basicité/ Réaction prépondérante. Ce^{4+} pas stable dans l'eau : parler cinétique Attention valeur de E° dépendent du contre ion : milieu sulfate/chlorate Sel de Mohr complexant : on trouve pas E° à la demi eq. Avec Dozzaqueux : montrer qu'on a égalité des potentiels : montrer que epsilon chiant à calculer. TP : Serum phi pour avoir [ion] environs égale à [ion]cellule : 9 g marche bien. Construction electrode AgCl/Cl (electrolyse) Dosage ou titrage (Dosage : gamme étalons pas de réaction (en log)) ou titrage (linéaire en C). Difficulté : pq on peut choisir un couple putot qu'un autre pour calculer E ?

Dozzaqueux prend tout en compte.

Attention le contre ion influence les E° .