

M 67 Titre : Couples rédox – Potentiel d'électrode – échelle de potentiel

Présenté par : Juliette Fenogli

Correcteurs : Jules Schleinitz & Jean-François Olivier

Date : 23/09/2020

Compte-rendu montage correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors du montage :

Introduction des concepts lors de ce montage:

Il est nécessaire de commencer par définir des processus réactifs que sont l'oxydation ou la réduction. Ces réactions sont les processus réactifs les plus simples puisqu'il y a uniquement modification de la charge et *modification de l'état de spin électronique de l'espèce par transfert d'électron* ! Ces processus permettent de définir des couples rédox composés d'un oxydant et d'un réducteur, deux espèces rédox à degré d'oxydation stable caractérisées par une grandeur thermodynamique qu'est le potentiel standard. Il est éventuellement possible de faire le lien entre - voire avec afin de montrer que ces notions sont toutes équivalentes et peuvent être rattachées à ce qui a été vu au préalable en chimie des solutions.

Il faudra particulièrement insister sur le fait que cette échelle est relative et s'appuie sur la convention de Latimer $E^\circ(H^+/H_2) = 0V/ESH$. L'électrode/demi-pile associée est appelée électrode standard à hydrogène.

L'équation de Nernst qui apparaîtra de manière récurrente doit être écrite une fois de manière rigoureuse dans le montage et le lien peut être fait avec l'équation d'Henderson en chimie des solutions.

Il est appréciable d'introduire une échelle rédox simple de votre choix en introduction (n.o. sous la représentation que vous préférez) avec des tubes à essais présentant par exemple une coloration différente pour les différentes échelles de potentiel. Ça peut être au minimum sous forme d'une image, ou au mieux réalisé en préparation.



Vanadium
+II, +III, +IV, +V

Possibilité de fil rouge :

Il faut s'appuyer sur l'équation de Nernst. Au mieux, il faut montrer :

- comment la déterminer expérimentalement ;
- que le E° est construit par rapport à l'ESH en utilisant une électrode de référence secondaire ;
- montrer une application.

Les deux premiers points peuvent être éventuellement réunis afin de montrer la dépendance en T, en pH/pL/s ou de discuter l'influence de la nature du solvant.

Liste des concepts à introduire :

Couples Red/Ox, n.o., potentiel électrochimique et conditions standard, relation entre E° et grandeurs thermodynamiques (K_r° , $\Delta_r G^\circ$), électrode de référence, application aux piles ou à l'électrolyse.

Rôle du solvant (fenêtre d'électroactivité) peut être rappelé :

Table B.1 Potential window of organic solution for electrochemical reactions (Pt working electrode)

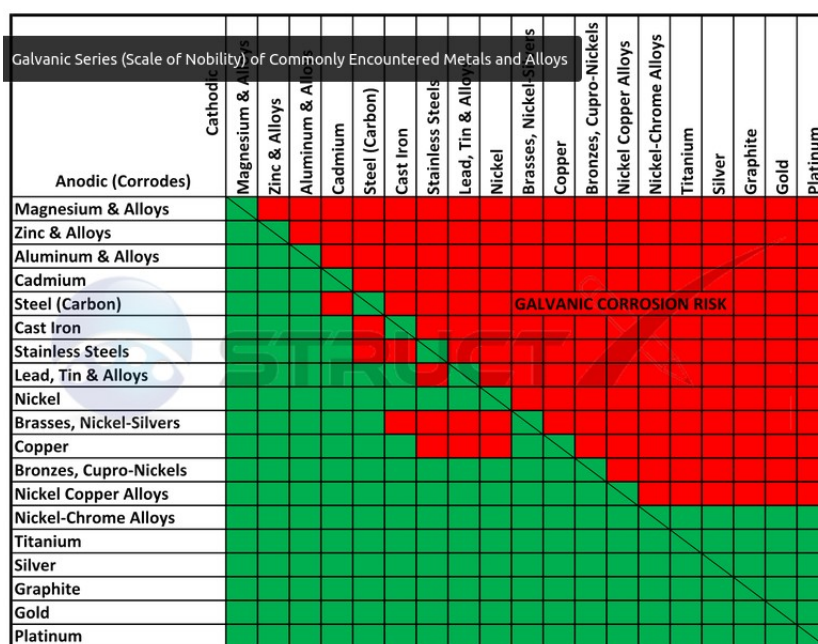
Solvent	Supporting electrolyte	Potential (V vs. SCE)	
		Cathodic side	Anodic side
AcOH	AcONa	-1.0	+2.0
Acetone	<i>n</i> -Bu ₄ NClO ₄	-1.0	+1.6
MeCN	LiClO ₄	-3.0	+2.5
MeCN	Et ₄ NBF ₄	-1.8	+3.2
DMF	<i>n</i> -Bu ₄ NClO ₄	-2.8	+1.6
DMSO	LiClO ₄	-3.8	+1.3
MeOH	LiClO ₄	-1.0	+1.3
MeOH	KOH	-1.0	+0.6
CH ₂ Cl ₂	<i>n</i> -Bu ₄ NClO ₄	-1.7	+1.8
THF	LiClO ₄	-3.2	+1.6
Sulfolane	NaClO ₄	-4.0	+2.3
MeNO ₂	Mg(ClO ₄) ₂	-2.6	+2.2
Propylene carbonate	Et ₄ NClO ₄	-1.9	+1.7

Le plus important d'insister dans le montage sur le fait que l'échelle des E° est :

- mesuré pour une électrode de **platine** ;
- **spécifique à un solvant** ($pH = 0$, nature des électrolytes du milieu, etc)
- **conditions standard** : (P° , T)

Deux choses peuvent être utiles pour nourrir le discours:

- expliquer quelles sont les propriétés attendues d'une électrode de référence :
 - demi-pile composés d'un couple électroactif **réversible** ;
 - dont le potentiel est **invariant** quel que soit la composition du milieu ;
 - dont le **potentiel par rapport à l'ESH** est connu.
- rappeler que les échelles de potentiel ne sont pas uniques et qu'il y a plein de façon de classer les espèces rédox :
 - biologie / milieu organique : les échelles dérivées/similaires de/à E° tel que les $E^{\circ'}$ en biologie construites à $pH = 7$ (condition cytoplasmique), les échelles constuites dans d'**autres solvants organiques** à partir d'une **électrode** (ex : Pt, cf données *supra*) ou d'un **système de référence** (ex : le ferrocène, cf BUP réf) ;
 - état rédox :
 - nombre d'oxydation** : on classe les espèces par rapport à leur charge formelle dans la limite ionique (diagramme de **Latimer**, diagramme de **Frost**);
 - classes rédox** : on classe les espèces rédox organiques par rapport à combien de $+H_2$ on peut ajouter (cf pièce-jointe, document trop vieux);
 - plus **matériaux** : les échelles purement empiriques classant la noblesse relatif des métaux en fonction de qui est capable de corroder qui (ex : **série galvanique**) :



Réf : https://structx.com/Material_Properties_001.html

Bien sûr, toutes ses représentations ne sont pas indépendantes et conduisent à des classifications équivalentes. Ce ne sont que des points de vue différents d'un même problème.

Autres définitions qui peuvent être abordées :

Méthodes électrochimiques donnant accès au E° dans le cas des couples rapide : voltamétrie stationnaire, voltammétrie cyclique non stationnaire

Il faut avoir en tête les Prix Nobel (* le plus important) lié aux questions de thermochimie en électrochimie et ne pas hésiter à rappeler ses travaux dans votre discours :

- PN 1920(*): Nernst, pour ses travaux en thermochimie,
- PN 2019, Goudenough, Whittingham & Yoshino: développement des batteries Li-ion.

Avis sur le plan proposé, choix des expériences :

Le plan proposé était :

I/ Bases de l'oxydoréduction

1. Réaction $\text{Fe(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$
2. Vérification expérimentale de la loi de Nernst

II/ Application courantes

1. Titrage d'une demi-pile
2. Réactivité d'une pile

Le plan présenté et les expériences présentées semblent pertinentes. Il ne faut pas hésiter à être plus explicite dans le nom des titres employés pour bien illustrer quel est le **concept introduit** et non ce que l'on fait expérimentalement.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Réaction $\text{Fe(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$

Obj : On montre l'électrodéposition du cuivre sur le fer et on peut justifier le sens d'évolution de la réaction par la thermodynamique.

Phases de manipulations :

- Dépôt d'une solution de cuivre (II) sur plaque de fer.

Expérience 2 : Vérification de la loi de Nernst

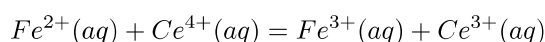
Obj : On montre l'évolution du potentiel en solution en fonction du rapport des concentrations en Fe(III)/Fe(II) noté x. Un apparté historique peut être fait puisque l'équation de Nernst a été déterminée expérimentalement en 1889 par Nernst avant d'être démontré théoriquement.

Phases de manipulations :

- Chute de burette et acquisition d'un point $E = f(x)$,
- Régression linéaire et discussion sur les sources d'erreurs.

Expérience 3 : Titrage Fe/Ce

Obj : Ce titrage permet de montrer l'application d'un processus rédox spontané à la détermination de la quantité d'espèces métalliques en solution.



Le discours doit être orienté sur l'utilité des connaître la composition en solution des espèces métalliques et en quoi la connaissance de l'échelle de potentiel permet de répondre aux attentes d'un bon titrage :

- processus thermodynamiquement spontané (lien avec l'échelle des potentiels standard des espèces titrantes et titrées),
- processus cinétiquement rapide (lien avec l'emploi d'une électrode de platine),
- processus univoque (lien avec la fenêtre d'électroactivité de l'eau).

Quelques applications du dosage du fer (avec le cérium, il me semble que c'est purement pédagogique) peuvent être donnés comme la mesure du taux de ferritine.

Phases de manipulations :

- Préparation d'une des solutions,
- Estimation du volume de fin de titrage par colorimétrie,
- Incertitudes de type B, voire A si plusieurs fois fait en préparation sur Gum,
- Possibilité de tracer des courbes i-E à différents instants du titrage.

- Vous pouvez montrer avec ce qui a été fait précédemment que pour $x = 1$, le potentiel n'est pas défini. Ceci peut permettre de discuter de méthodes alternatives à courant imposé, voire d'en faire une en direct.

NB : Cette manipulation est très intéressante car elle permet de discuter des limites du potentiel de Nernst, des propriétés des indicateurs rédox, de l'influence de la complexation sur le potentiel rédox. Consulter le CPE 4.1.7 pour les questions de complexation par l'orthophénantroline.

Expérience 4 : Réalisation d'une pile

Obj : L'objectif est de présenter la pile suivante :



Il faut insister qu'il s'agit d'une *pile galvanique*, c'est-à-dire une pile basée sur la différence de stabilité entre les espèces Ox/Red, donc basée sur une différence de E° . Pour cela, les espèces réactives sont introduites de manière équimolaire. Plusieurs choses peuvent être faites :

- Estimer la f.e.m. à courant nul, expliquer la différence entre la f.e.m. théorique et mesurée et estimer le potentiel de jonction :

$$e_{mes} = \underbrace{E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}_{e_{theo}} + E_j$$

- Tracer la caractéristique de la pile
- Allumer du LED, faire le rapport avec la caractéristique (i, E)
- Possibilité de montrer l'influence de la température sur la f.e.m. L'évolution

Phases de manipulations :

- Montage de la pile
- Acquisition d'un point de la caractéristique

Propositions de manipulations – Bibliographie :

- Etude d'un système redox de référence pour les mesures électrochimiques - [BUP 899, vol. 101, 2007]

Cette expérience peut être utile pour comparer les potentiels E_3 du ferrocène dans différents solvants organiques. Cela permet d'aborder les systèmes de référence en milieu organiques, de montrer les difficultés et enjeux de la mesure du potentiel dans un milieu organique et surtout de montrer que la notion de potentiel redox est applicable dans tout solvant ! L'influence du solvant sur la stabilité des espèces redox peut être discutée.

- Utilisation d'une méthode stationnaire dans la détermination d'un E° - [40 expériences illustrées de chimie générale et chimie organique, Martinand-Lurin, Manip. 5]

Même chose que précédemment sur le principe mais en solution aqueuse. Possibilité de déterminer le E_3 et de l'approximer au potentiel standard. Le potentiel standard peut être déterminé sur une seule courbe. Si le temps le permet, vous pouvez le déterminer comme étant le point isobestique des courbes stationnaires.

- Titration des ions ferreux par le permanganate de potassium - [L'oxydoréduction, Sarrazin, 5.3, 100 manipulations de chimie, Mesplède, Manip. 86]

Même principe que le titrage cérimétrique. Il est plus adapté au lycée pour une question de coût mais présente une stoechiométrie plus délicate.

- Pile Daniell - [L'oxydoréduction, Sarrazin, 5.1/3, La chimie expérimentale, Maréchal, 14.1.1]

Même principe que la pile Fe/Cu. Consulter le Sarrazin si vous avez un doute sur le tracé d'une caractéristique.

- Pile Al/Cu - [La chimie expérimentale, Maréchal, 14.1.3]

Même principe que la pile Fe/Cu. Cependant, elle débite un peu mieux (rappel montage de démonstration 2020 d'Emile Escoudé)

- Influence de la température de f.e.m. d'une pile

Permet de montrer que $E^\circ(T)$. De plus, vous pouvez vous appuyer dessus pour montrer que cette notion thermodynamique peut être rattaché au second principe, c'est-à-dire qu'il contient un terme enthalpique et entropique. Leur valeur est estimable dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. C'est pour cette raison que cette grandeur permet de prédire le sens d'évolution d'une réaction redox.

- Influence du pH sur le potentiel redox [L'oxydoréduction, Sarrazin, 2.1/2/3, 100 manipulations de chimie, Mesplède, Manip. 90]

Vous pouvez montrer l'évolution du potentiel redox standard en fonction du pH. Ceci permet de montrer que le potentiel d'une espèce redox dépend de son environnement chimique. Limiter vous aux cas simples qui marchent relativement bien Fe(II)/Fe(III), Ag(I)/Ag(0), Q/QH2 (quinone).

- Influence du pL sur le potentiel rédox [L'oxydoréduction, Sarrazin, 2.1/2/3 ; 100 manipulations de chimie, Mesplède, Manip. 92]

Similaire à haut dessus. Vous pouvez rester sur des cas simples comme Cu(II/0)/NH_3 .

- Influence de la complexation sur le potentiel rédox [L'oxydoréduction, Sarrazin, 4.4 ; ; Cachau-Rédox, 3.D.8]

Similaire à haut dessus. Le couple Ag/AgCl est le plus simple et le plus approprié au titre du montage puisqu'il permet de faire le lien avec les électrodes de seconde espèces utilisées comme référence en milieu aqueux.