

MONTAGE 20

Expériences illustrant l'influence de différents facteurs sur les valeurs des potentiels des couples redox en solution aqueuse.

Introduction

- Définition d'un couple redox
- Définition du potentiel redox, classification électrochimique
- Loi de Nernst : influence de la température (potentiel standard), des concentrations et du pH (potentiel)

I. Influence de la concentration

Etablissement de la loi de Nernst. Introduire dans 6 béchers des concentrations différentes (de 10^{-1} à 10^{-4} mol/L) de solution de nitrate de cuivre et mesurer la différence de potentiel à l'aide d'une électrode de référence et une électrode de cuivre.

Tracer le graphe donnant le potentiel de l'électrode de cuivre (et ôtant le potentiel de l'électrode de référence) en fonction de $\log[\text{Cu}^{2+}]$. On doit obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine correspond au potentiel standard. Il sera intéressant de superposer également le diagramme théorique et de montrer l'écart à la réalité pour des fortes concentrations. Ceci est dû à l'activité qui n'est pas assimilable à la concentration. Suivant le sel de cuivre que l'on utilise, la force ionique n'est pas la même : elle est moins importante dans le cas du nitrate d'argent, comparé au sulfate de cuivre, d'où son utilisation ici.

II. Influence du pH

Prendre deux tubes à essai contenant l'un une solution tampon pH = 4,5 l'autre de l'acide chlorhydrique 0,1 mol/L. Ajouter 1 à 2 gouttes de permanganate de potassium puis quelques millilitres de KBr. On observe alors la décoloration de la solution en milieu fortement acide.

On expliquera le phénomène en superposant le diagramme potentiel-pH des couples Br_2/Br^- et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Pour un pH supérieur à 2, le dibrome devient plus oxydant que les ions permanganate. Au-delà de ce pH, on n'observera donc plus la décoloration du permanganate de potassium.

III. Influence de la complexation

Calcul d'une constante de formation. Réaliser une pile Daniell avec compartiments séparés et des concentrations en sulfate de cuivre et sulfate de zinc de 10^{-2} mol/L. Mesurer la différence de potentiel. Rajouter dans le compartiment du cuivre 10 mL de NH_3 à 3 mol/L et mesurer de nouveau la ddp. En déduire la valeur de β . Comparer à la valeur théorique.

La réaction de complexation mise en jeu est : $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ avec $\beta = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$

D'où $E_{\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}} + 0,03 \log[\text{Cu}^{2+}] = E^\circ_{\text{Cu}} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{\beta [\text{NH}_3]^4} \right)$ ce qui permet de retrouver aisément la valeur de la

constante de formation β du complexe avec : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \cong [\text{Cu}^{2+}]_0$ (on suppose que la réaction de complexation est une réaction totale, on le vérifiera a posteriori).

La concentration en NH_3 restant est : $[\text{NH}_3] = \frac{n_0(\text{NH}_3) - 4[\text{Cu}^{2+}]V_{\text{NH}_3}}{V_{\text{TOT}}}$

IV. Influence de la précipitation

Mesure d'une constante de solubilisation. Introduire 20 mL de solution de nitrate d'argent 0,01 mol/L dans un bécher et mesurer la ddp entre une électrode de référence et une électrode d'argent. Rajouter alors 10 mL de solution de chlorure de sodium à 0,1 mol/L. Mesurer le nouvelle ddp et en déduire K_s .

La réaction de précipitation est : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ avec $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

La différence de potentiel observée s'écrit : $\Delta E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{réf}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log[\text{Ag}^+] - E_{\text{réf}}$

Après ajout des ions chlorure, on peut mesurer le K_s : la concentration en ions argent est donnée par la relation de Nernst précédente et la concentration en ions chlorure se détermine en supposant la réaction de précipitation totale (que l'on vérifiera

a posteriori) et est égal à $[\text{Cl}^-] = \frac{n_0(\text{Cl}^-) - [\text{Ag}^+].V_{\text{Cl}^-}}{V_{\text{TOT}}}$

Valeur tabulée : $\text{p}K_s = 9,8$

V. Influence de la température

Etude de la pile Daniell. Réaliser une pile Daniell avec lame de cuivre, solution de sulfate de cuivre, lame de zinc, solution de sulfate de zinc et pont salin. Placer le tout dans un cristalliseur et chauffer. Relever le ddp de la pile pour différentes valeurs de la température.

On doit obtenir une droite permettant de calculer l'enthalpie libre de la réaction ainsi que l'enthalpie et l'entropie.

Conclusion

- Les potentiels dépendent de beaucoup de facteurs
- Nécessité de l'utilisation des diagrammes potentiel-pH
- Mesure de potentiels permet de calculer des grandeurs thermo