

3- Etude expérimentale d'une réaction redox

Expériences réalisées : Réaction entre les couples redox ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$) et ($\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$)

1°) Dans une colonne de chromatographie, introduire le métal d'un couple et la solution de sulfate métallique de l'autre couple ($C = 0,1\text{M}$) ; faire couler et observer la solution ; en déduire la réaction spontanée.

Travail à faire : en utilisant les photos disponibles pages suivantes, écrire la réaction qui a lieu :

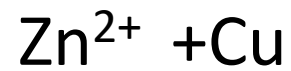
2°) Réaliser cette réaction spontanée au sein d'un calorimètre (réel ou artisanal, papier alu) (10 g de poudre métallique et $C = 0,1\text{M}$) et constater l'augmentation de température.

En déduire les caractéristiques thermodynamique de la réaction : _____.

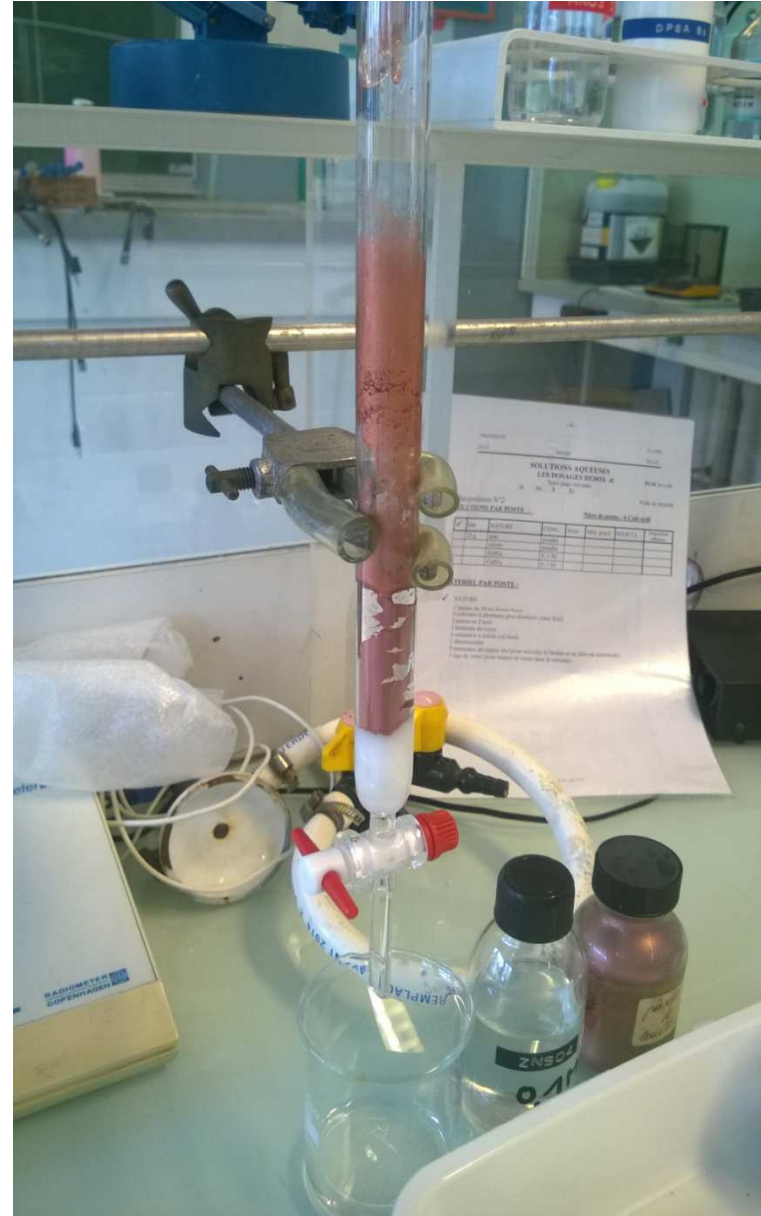
3°) Réaliser une pile avec une plaque de cuivre trempant dans une solution de sulfate de cuivre et une plaque de zinc trempant dans une solution de sulfate de zinc. (Mêmes concentrations initiales $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

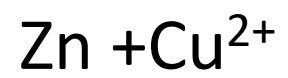
Mesurer la ddp à courant nul entre les deux plaques ; faire débiter dans une résistance variable et mesurer simultanément intensité et tension afin de tracer la caractéristique de la pile : $U = f(I)$.

Réaction spontanée entre les couples redox

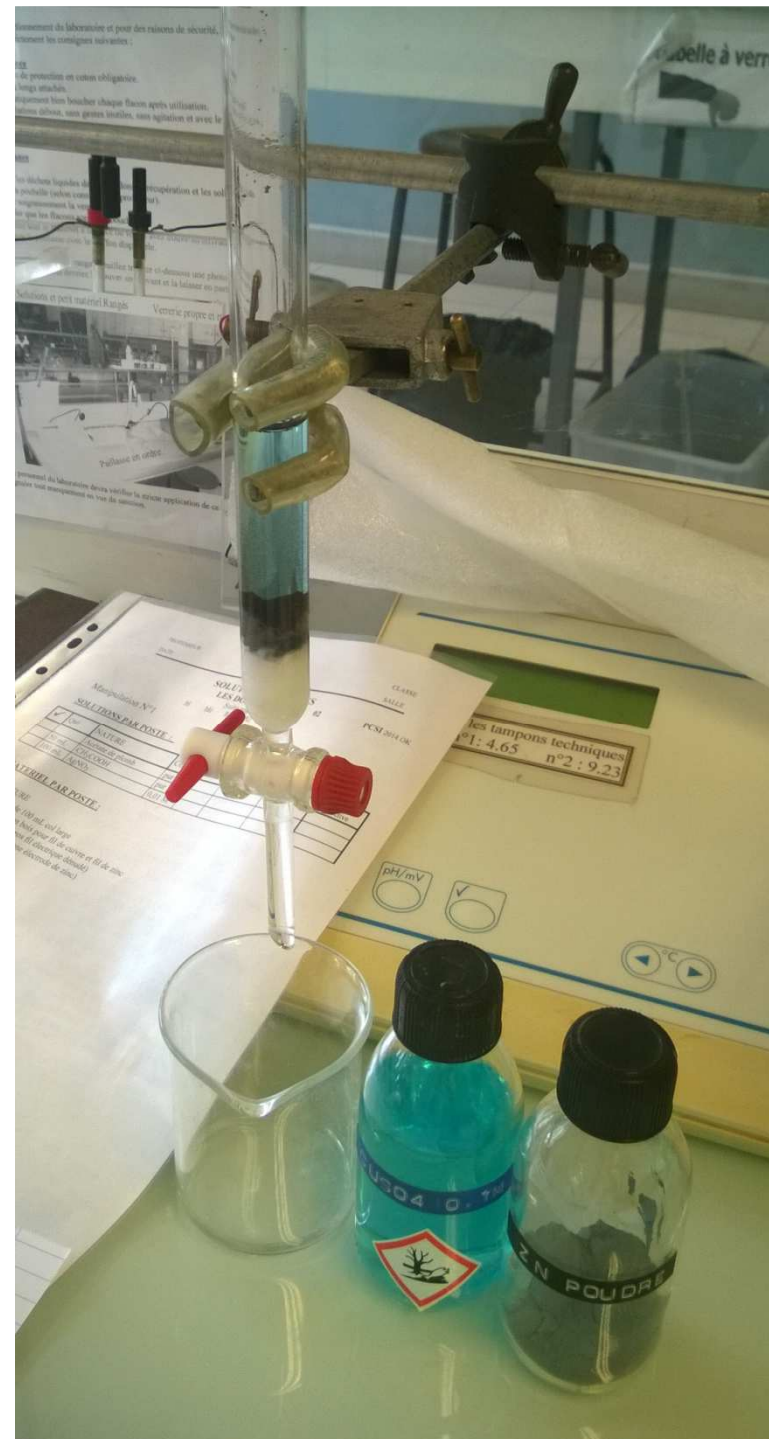


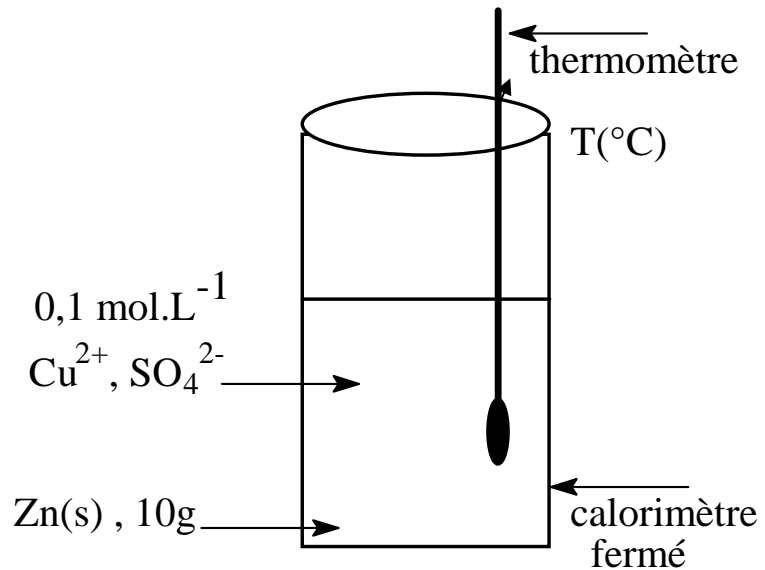
Pas de réaction





Réaction spontanée

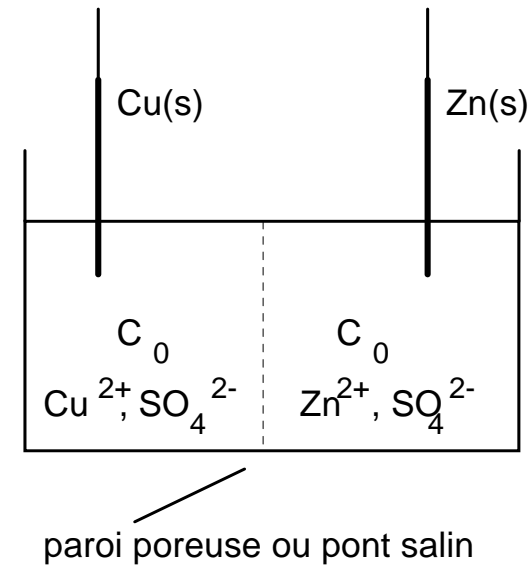


Expérience 2 :

calorimètre (vase adiabatique, thermos)

Conclusions :**Expérience 3 : la pile Daniell (1836) :**

(John Daniell, anglais, 1790-1845)



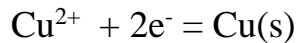
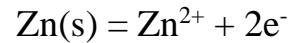
On ferme le circuit en reliant les électrodes :
par un voltmètre $U = V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}} = 1,1\text{V}$

Remarque : Importance de la jonction :

La jonction est là d'abord pour empêcher le contact réel entre les deux solutions, afin que la réaction spontanée n'ait pas lieu ; mais elle est là aussi pour assurer un contact "électrique" entre les deux solutions, afin que l'électroneutralité y soit toujours respectée.

Si la jonction n'existe pas, la pile ne peut pas fonctionner :

il est en effet impossible que la quantité d'ions Zn^{2+} augmente dans l'un des compartiments, et la quantité d'ions Cu^{2+} diminue dans l'autre, sans qu'il y ait équilibrage des charges électriques : chaque compartiment doit rester neutre.



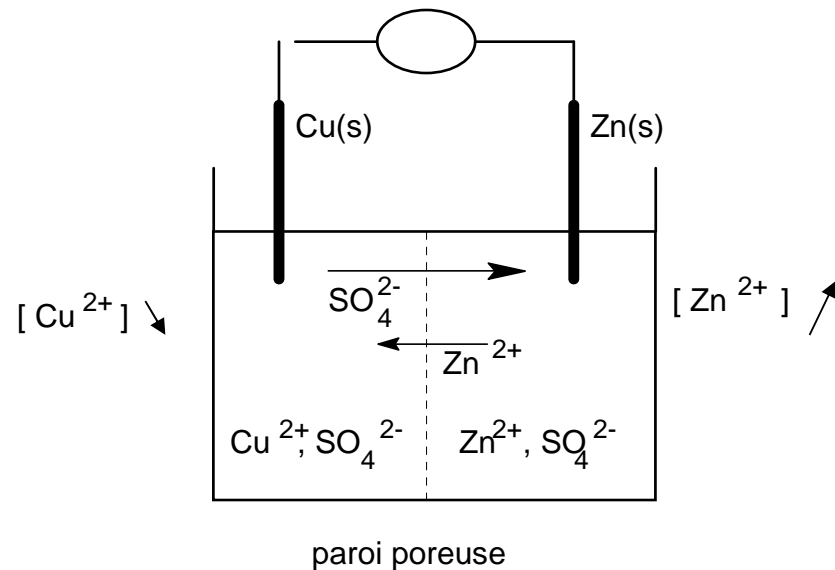
Dans le cas d'une paroi poreuse,

sous l'influence du champ électrique créé par le déséquilibre des charges, les ions négatifs SO_4^{2-} (essentiellement) circulent du cuivre vers le zinc, ce qui assure l'électroneutralité de la solution.

Conductivités ioniques molaires à dilution infinie à 25°C :

$$\lambda^\circ(\text{Zn}^{2+}) = 106 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$$

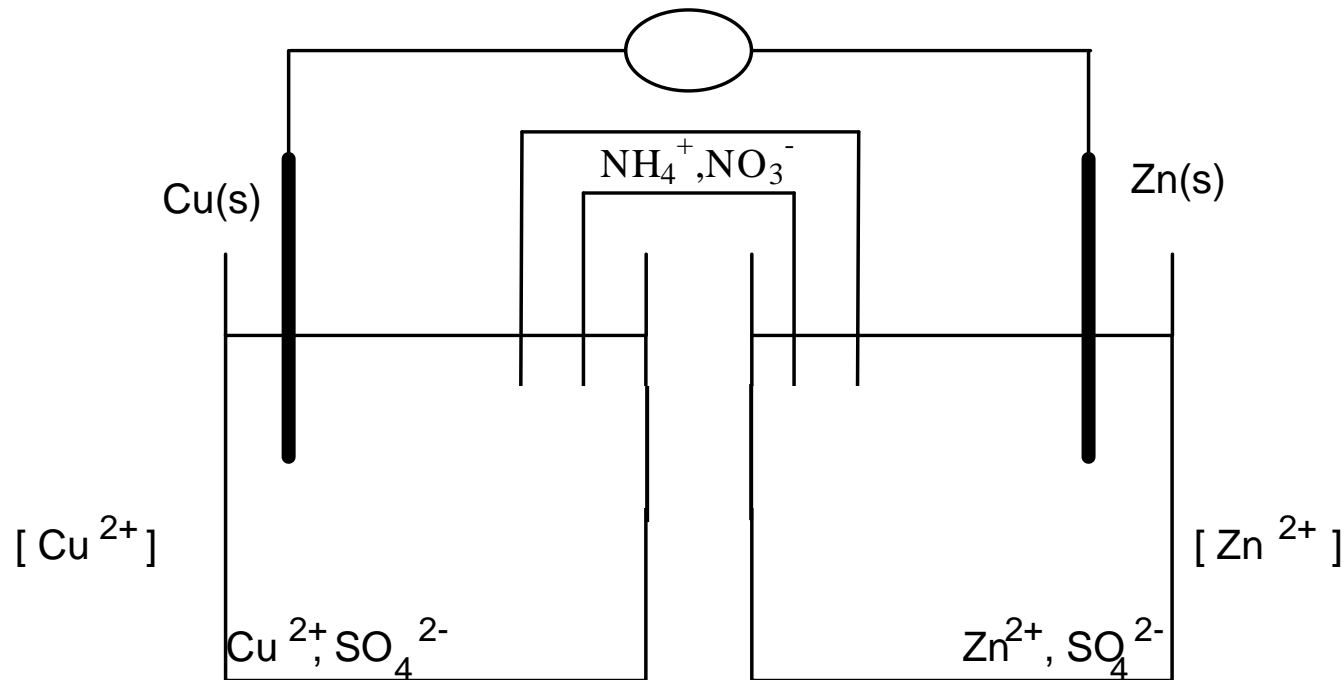
$$\lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = 160 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Dans le cas d'un pont salin, ce sont les ions de l'électrolyte présents dans le pont qui assurent l'égalité des charges, par des échanges avec les solutions contenues dans les compartiments de la pile.

Ex : pont salin au nitrate d'ammonium

Compléter le schéma en précisant les transferts de charges infinitésimaux qui assurent la fermeture du circuit :



Souvent pour faire disparaître ces problèmes de circulation d'ions, on ajoute dans les deux compartiments et en même concentration, un excès d'électrolyte indifférent ; ce sont alors ces ions là qui s'échangent pour assurer l'électroneutralité.