

## TP C5 - Piles électrochimiques

### Objectifs

L'objet de ce TP est d'étudier des piles électrochimiques. En particulier, on cherchera à mesurer des potentiels standards  $E^\circ$  de couples oxydant-réducteur, ainsi que diverses constantes de réaction (produit de solubilité, constante de formation globale d'un complexe, ...).

Les capacités suivantes devront être maîtrisées en fin de séance :

- ★ *Mesure de tension avec un voltmètre.*
- ★ *Réalisation de piles électrochimiques à partir de demi-piles de différentes natures.*
- ★ *Impact environnemental : adapter le mode d'élimination d'un espèce chimique ou d'un mélange en fonction de sa toxicité.*

**⚠ Avertissement ! Les solutions contenant des ions  $\text{Ag}^+$  sont coûteuses : il convient de les économiser et de les récupérer dans les flacons prévus à cet effet. Par ailleurs, les ions  $\text{Ag}^+$  étant facilement réductibles, il est impératif de nettoyer avec soin à l'eau distillée la verrerie, les électrodes utilisées et de rincer rapidement le pont de verre.**

### I Présentation du matériel, données et conventions

On utilisera aujourd'hui le matériel listé ci-dessous :

- ☐ de la verrerie usuelle (bêchers, pipettes jaugées, éprouvettes graduées, ...)
- ☐ un multimètre fonctionnant en millivoltmètre
- ☐ des électrodes métalliques de zinc, de cuivre et d'argent
- ☐ une électrode de référence (calomel saturé ou chlorure d'argent saturé) avec son allonge
- ☐ un pont de verre rempli de gel salin, du papier filtre et une solution de nitrate d'ammonium

Potentiels standards tabulés :

- $E^\circ \left( \text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s}) \right) = -0,76 \text{ V}$
- $E^\circ \left( \text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s}) \right) = 0,34 \text{ V}$
- $E^\circ \left( \text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \right) = 0,77 \text{ V}$
- $E^\circ \left( \text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s}) \right) = 0,80 \text{ V}$

Cet énoncé respecte la convention suivante : la f.é.m d'une pile est la différence de potentiel entre la demi-pile de droite et la demi-pile de gauche

$$e = E_D - E_G$$

## II Lois d'association des f.é.m de piles

☞ Constituer les demi-piles  $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$ ,  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$  et  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$  avec des solutions à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . **Attention!!! Ne pas prélever plus de 30 à 50 mL de solution pour chaque demi-pile.**

☞ Former la pile ①, notée  $\text{Cu}(\text{s})|\text{Cu}^{2+}(\text{aq}); \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})||\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}); \text{Zn}^{2+}(\text{aq})|\text{Zn}(\text{s})$ , en reliant les demi-piles de cuivre et de zinc par le pont de verre rempli de gel salin. Mesurer la f.é.m  $e_1$  correspondante entre les deux électrodes.

☞ Former la pile ②, notée  $\text{Cu}(\text{s})|\text{Cu}^{2+}(\text{aq}); \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})||\text{NO}_3^-(\text{aq}); \text{Ag}^+(\text{aq})|\text{Ag}(\text{s})$ , en reliant les demi-piles de cuivre et argent par un pont constitué d'un papier filtre imbibé d'une solution de nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ ,  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ ). Mesurer la f.é.m  $e_2$  correspondante entre les deux électrodes.

☞ Former la pile ③, notée  $\text{Ag}(\text{s})|\text{Ag}^+(\text{aq}); \text{NO}_3^-(\text{aq})||\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}); \text{Zn}^{2+}(\text{aq})|\text{Zn}(\text{s})$ , en reliant les demi-piles d'argent et de zinc par un pont constitué d'un papier filtre imbibé d'une solution de nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ ,  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ ). Mesurer la f.é.m  $e_3$  correspondante entre les deux électrodes.

⚠ **Avertissement ! On conservera la demi-pile d'argent pour la suite.**

⚡ Théoriquement, quelle relation y a-t-il entre  $e_1$ ,  $e_2$  et  $e_3$  ? La vérifie-t-on expérimentalement ?

## III Formule de Nernst

### III.1 Mesure du potentiel standard $E^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s}))$

On souhaite mesurer la f.é.m de la demi-pile d'argent précédente associée à l'électrode de référence (calomel saturé ou chlorure d'argent saturé).

⚡ Pour quelle raison faut-il utiliser le pont de verre (aussi appelé « allonge »), rempli d'une solution de nitrate de potassium ( $\text{K}^+(\text{aq})$ ,  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ ), à l'extrémité de l'électrode de référence ?

☞ Réaliser la mesure en plongeant directement l'électrode de référence (avec son allonge) dans le bécher de la demi-pile d'argent. En déduire le potentiel standard d'électrode du couple  $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$ . Comparer au potentiel tabulé (0,80 V).

On donne le potentiel à 25 °C de chacune des électrodes de référence disponibles :

électrode	calomel saturé	chlorure d'argent saturé
$E_{\text{réf}}$	0,24 V	0,20 V

### III.2 Mesure du potentiel standard $E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq}))$ en milieu sulfurique

On souhaite mesurer la f.é.m d'une pile constituée d'une demi-pile faisant intervenir  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  et  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  associée à la demi-pile d'argent précédente.

- ☞ Mélanger dans un bécher 20 mL de sulfate de fer (II) à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  prélevé avec une pipette jaugée et 10 mL de sulfate de fer (III) à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  prélevé de manière identique.
- 🔗 Quel métal doit-on plonger dans la solution contenant les ions fer II et III pour former la demi-pile ?
- 🔗 Exprimer le potentiel de la demi-pile  $\text{Metal(s)}|\text{Fe}^{2+}(\text{aq}); \text{Fe}^{3+}(\text{aq}); \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ , compte tenu des quantités introduites, en fonction de  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq}))$ .
- ☞ Mesurer la f.é.m  $e$  de la pile  $\text{Metal(s)}|\text{Fe}^{2+}(\text{aq}); \text{Fe}^{3+}(\text{aq}); \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})||\text{NO}_3^-(\text{aq}); \text{Ag}^+(\text{aq})|\text{Ag(s)}$ .
- 🔗 En déduire la potentiel standard  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq}))$  et le comparer à la valeur tabulée (0,68 V).

## IV Étude de piles de concentration

### IV.1 Détermination d'un produit de solubilité

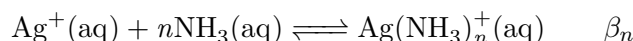
- ☞ Constituer une pile de concentration à l'argent avec :
- dans le bécher 1 : l'électrode d'argent précédemment utilisée ( $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ );
  - dans le bécher 2 : verser 100 mL d'une solution de KCl à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et ajouter 1 mL de nitrate d'argent à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Y plonger l'électrode d'argent. Relier par un pont constitué d'un papier filtre imbibé d'une solution de nitrate d'ammonium ( $\text{NO}_3^-(\text{aq}), \text{NH}_4^+(\text{aq})$ )
- ☞ Mesurer la f.é.m  $e$  de la pile suivante :
- $\text{Ag(s)}|\text{Ag}^+(\text{aq}); \text{NO}_3^-(\text{aq})||\text{Ag}^+(\text{aq}); \text{NO}_3^-(\text{aq}); \text{Cl}^-(\text{aq}); \text{K}^+(\text{aq}); \text{AgCl(s)}|\text{Ag(s)}$ .
- 🔗 Montrer que, dans ces conditions expérimentales, la relation liant  $\text{p}K_s(\text{AgCl(s)})$  à  $e$  (exprimé en V) est

$$\text{p}K_s = 4 - \frac{e}{0,059}$$

Faire l'application numérique et comparer à la valeur tabulée (9,8).

### IV.2 Détermination de la stoechiométrie et de la constante de formation d'un complexe

On note  $\beta_n$  la constante de formation du complexe  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$  selon la réaction :



Les mesures seront effectuées dans des béchers de 150 mL et les volumes seront mesurés avec une éprouvette graduée.

- ☞ Préparer les béchers suivants :

	bécher 1	bécher 2	bécher 3
$\text{AgNO}_3 ; 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	50 mL	50 mL	50 mL
$\text{NH}_3 ; 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	50 mL	5 mL	0
eau	0	45 mL	50 mL

**IV.2.a Étude de la pile bécher 1 || bécher 2**

☞ Réaliser la pile bécher 1 || bécher 2 : quelles électrodes va-t-on plonger dans chaque bécher ?

☞ Mesurer la f.é.m  $e$  de la pile réalisée.

⚡ Montrer que  $\text{NH}_3(\text{aq})$  étant toujours en excès et  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  pratiquement totalement sous forme de complexe  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+(\text{aq})$ , on a

$$e = 0,059 n \quad \text{où } e \text{ est exprimée en V}$$

⚡ En déduire  $n$ .

**IV.2.b Étude de la pile bécher 1 || bécher 3**

☞ Réaliser la pile bécher 1 || bécher 3 et mesurer sa f.é.m  $e'$ .

⚡ Montrer que, dans le cadre de cette expérience,

$$e' = 0,059 \log(0,5^n \cdot \beta_n) \quad \text{où } e' \text{ est exprimée en V}$$

⚡ En déduire  $\beta_n$ .

**Ce qu'il faut retenir !**

Effectuer sur votre cahier de laboratoire un bilan du TP résumant :

- ★ les propriétés physiques qui ont été mises en évidence,
- ★ les lois physiques qui ont été démontrées ou utilisées,
- ★ les nouvelles fonctions des différents appareils auxquelles vous avez fait appel. Pour ces dernières, préciser leur rôle et les moyens de les activer.

## Phrases H et P

### Nitrate d'argent concentré $\text{AgNO}_3$

H272 — Peut aggraver un incendie ; comburant

H290 — Peut être corrosif pour les métaux

H302 — Nocif en cas d'ingestion

H314 — Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.

H410 — Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

P210 — Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues et de toute autre source d'inflammation. Ne pas fumer.

P273 — Éviter le rejet dans l'environnement.

P280 — Porter des gants de protection/ des vêtements de protection/ un équipement de protection des yeux/ du visage.

P303+P361+P353 — EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux) : Enlever immédiatement tous les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau/ Se doucher.

P304+P340+P310 — EN CAS D'INHALATION : transporter la personne à l'extérieur et la maintenir dans une position où elle peut confortablement respirer. Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.

P305+P351+P338 — EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.



### Sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4$

H410 — Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

P273 — Éviter le rejet dans l'environnement.

P501 — Éliminer le contenu/récipient dans une installation d'élimination des déchets agréée.



### Sulfate de zinc $\text{ZnSO}_4$

H302 — Nocif en cas d'ingestion.

H318 — Provoque des lésions oculaires graves.

H410 — Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n°1272/2008.



### Nitrate de potassium $\text{KNO}_3$

H272 — Peut aggraver un incendie ; comburant

P210 — Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues et de toute autre source d'inflammation. Ne pas fumer.



**Nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$** 

H272 — Peut aggraver un incendie ; oxydant.

H319 — Peut causer une grave irritation oculaire.

P210 — Tenir loin de la chaleur, des surfaces chaudes, des flammes nues, des étincelles. Ne pas fumer.

P220 — Tenir/Stockier loin des matériaux combustibles, matériaux oxydables et des matériaux incompatibles.

P221 — Prendre toutes précautions nécessaires pour éviter de mélanger avec des matériaux combustibles, matériaux oxydables et matériaux incompatibles.

P264 — Après manutention, bien se laver les mains, les avant-bras et toutes autres régions exposées.

P280 — Porter des gants, des vêtements et des lunettes de protection.

P305+P351+P338 — EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : Rincer prudemment à l'eau pendant plusieurs minutes. Retirer les lentilles de contact, si présentes et faciles à retirer. Continuer le rinçage.

P337+P313 — Si l'irritation oculaire persiste : Faire appel à un médecin.

P370+P378 — En cas d'incendie : Utiliser de l'eau pour l'éteindre.

P501 — Éliminer le contenu/contenant conformément aux réglementations locales.

**Sulfate de fer III  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$** 

H290 — Peut être corrosif pour les métaux

H302 — Nocif en cas d'ingestion.

H315 — Provoque une irritation cutanée.

H319 — Provoque une sévère irritation des yeux.

P280 — Porter des gants, des vêtements et des lunettes de protection.

P305+P351+P338 — EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : Rincer prudemment à l'eau pendant plusieurs minutes. Retirer les lentilles de contact, si présentes et faciles à retirer. Continuer le rinçage.

**Sulfate de fer II  $\text{FeSO}_4$** 

H302 — Nocif en cas d'ingestion.

H315 — Provoque une irritation cutanée.

H319 — Provoque une sévère irritation des yeux.

P305+P351+P338 — EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : Rincer prudemment à l'eau pendant plusieurs minutes. Retirer les lentilles de contact, si présentes et faciles à retirer. Continuer le rinçage.

**Ammoniaque  $\text{NH}_3$** 

H314 — Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires

H400 — Très toxique pour les organismes aquatiques

