

TP26 : Piles et électrodes

1 Objectif du TP

L'objectif de ce tp est d'effectuer quelques réactions d'oxydoréduction, et de réaliser des piles pour mesurer les différences de potentiels entre les couples oxydant/réducteur. On étudiera enfin la loi de Nernst.

2 Réactions d'oxydoréduction

2.1 Réaction entre les ions permanganates et les ions fer (II) en milieu acide

- Dans un tube à essai, verser 0,5 ml d'une solution de concentration $0,1 \text{ mol } \ell^{-1}$ de permanganate de potassium acidifié ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$). Noter la couleur de la solution. À quelle espèce chimique est due cette couleur ?
- Ajouter progressivement une solution de sulfate ferreux ($\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) à $0,1 \text{ mol } \ell^{-1}$.
- Noter vos observations. Quelle réaction a lieu ? Déterminer l'oxydant et le réducteur. Pouvait-on s'attendre à observer cette réaction sachant qu'à 25°C , $E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ et $E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$?

2.2 Action du fer sur les ions cuivre (II)

- Dans un tube à essai, placer un morceau de paille de fer.
- Ajouter quelques millilitres de la solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) à $0,1 \text{ mol } \ell^{-1}$ et noter les observations.
- Au bout d'une minute, prélever environ 2 ml de la solution, les placer dans un tube à essai et y ajouter avec précaution quelques gouttes d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) à $0,1 \text{ mol } \ell^{-1}$. D'après ce test, quels sont les produits de la première réaction. Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu entre le sulfate de cuivre et le fer, puis celle de la réaction avec la soude.
- Justifier ces observations, sachant que $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$

3 La pile Daniell

3.1 Mode opératoire

- Dans un petit bécher, mettre une solution de sulfate de cuivre à $0,1 \text{ mol } \ell^{-1}$ et tremper une lame de cuivre préalablement nettoyée à la toile émeri. C'est la première demi-pile.
- Dans le seconde bécher, mettre une solution de sulfate de zinc de même concentration et tremper une lame de zinc également propre. C'est la seconde demi-pile.
- Finalement, on ferme le circuit à l'aide d'un pont salin pour former la pile.

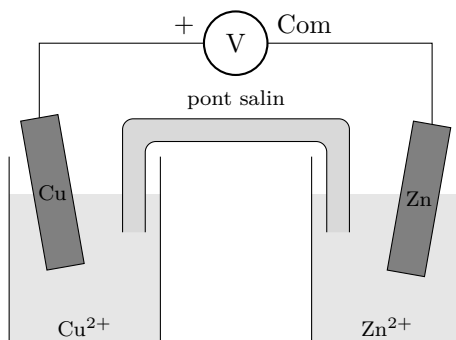


FIG. 1 : Pile Daniell

3.2 Expériences

- Fabriquer d'autres piles avec des solutions de nitrate de plomb et de nitrate d'argent, en gardant le cuivre comme première demi-pile. Noter les tensions mesurées.

4 Loi de Nernst

4.1 Objectif

On cherche à montrer que le potentiel E du couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ s'écrit sous la forme

$$E = E^0 + k \ln \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ} \right) \quad (1)$$

4.2 Protocole

- Préparer, par dilutions successives, une série de solutions de sulfate de cuivre de concentrations respectives $10^{-1} \text{ mol } \ell^{-1}$, $10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$, $10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$ et $10^{-4} \text{ mol } \ell^{-1}$. Ces solutions seront mises dans des béchers de 50 ml en attendant d'être utilisées.

- Avec chaque bécher, constituer une pile : l'une des demi-piles est constituée par le couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$, l'autre par une électrode de référence que l'on fera tremper dans la solution.

- Pour chaque concentration, relever la différence de potentiels aux bornes de la pile constituée. Il faut commencer la série de mesures par la solution la moins concentrée (expliquer pourquoi).

Le pont ionique est intégré à l'électrode de référence. De plus, par construction, le potentiel de cette électrode est fixe et vaut E_{ref} . On mesure $U = E - E_{\text{ref}}$.

- Tracer le potentiel E en fonction de $\log \left(\frac{c}{c^\circ} \right)$, où c est la concentration de la solution de sulfate de cuivre. La théorie prévoit

$$E = 0,34 + 0,03 \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ} \right) \quad (2)$$

Comparer cette expression aux valeurs expérimentales. Que vaut le potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$?

- Déterminer le potentiel standard des couples Ag^+ / Ag , $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$ et $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$.

Les électrodes de référence possibles sont :

- électrode au calomel (fil rouge) $E_{\text{ref}} = 0,241 \text{ V}$;
- électrode d'argent (la plus probable) $E_{\text{ref}} = 0,225 \text{ V}$;
- électrode au sulfate mercurieux (la moins probable) $E_{\text{ref}} = 0,651 \text{ V}$.