

L'objectif du TP est de réaliser des expériences exploitant des réactions d'oxydation. Dans un premier temps le but est d'étudier une pile de concentration et d'en déduire un produit de solubilité. Dans un deuxième temps, on réalise un dépôt métallique par électrolyse.

Matériel à disposition

Solution de nitrate d'argent à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (flacon + compte-goutte)	Bandelette de papier
Solution de chlorure de sodium à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Béchers (3)
Solution saturée de nitrate de potassium	Support à électrodes
Solution acidifiée de chlorure de zinc	Alimentation stabilisée
Solution d'acide chlorhydrique concentrée	Agitateur en verre
Lames ou électrodes d'argent (2)	Pincettes crocodile (2)
Lame de fer	Fils
Lame de zinc	Multimètre
	Thermomètre

Données :

- constante des gaz parfaits : $R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Partie A. Pile de concentration

Une pile de concentration est une pile constituée de deux demi-piles mettant en jeu le même couple rédox, mais à des concentrations différentes. La f.e.m. de la pile est alors uniquement liée aux concentrations.

On étudie dans ce TP la pile suivante :

- demi-pile 1 : électrode d'argent trempant dans 50 mL de solution de nitrate d'argent (I) ($\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$) de concentration $C_1 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- demi-pile 2 : électrode d'argent trempant dans 50 mL de solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration $C_2 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, additionnée d'une goutte de solution de nitrate d'argent de concentration C_1 .

Réalisation expérimentale

- ☐ Relever la température T de la pièce.
- ☐ Remplir les deux béchers avec les solutions. Les relier entre eux par un pont salin (bandelette de papier trempée dans une solution de nitrate de potassium).
- ☐ Décaper les électrodes d'argent avec de la toile émeri fine, les rincer puis les essuyer avec un chiffon.
- ☐ Brancher un voltmètre aux deux électrodes à l'aide de fils et de pincettes crocodile et tremper les électrodes dans les solutions.
- ☐ Identifier les pôles à partir de la tension affichée.
- ☐ Relever la tension à vide de la pile tout en agitant la solution de la demi-pile 2 avec un agitateur en verre. Estimer l'incertitude-type de la mesure à l'aide de la notice du multimètre.

Exploitation

Le couple redox commun aux deux demi-piles est le couple $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$.

- ☐ Exprimer les potentiels redox E_1 et E_2 des deux demi-piles en utilisant la formule de Nernst.
En déduire l'expression de la force électromotrice e de la pile en fonction des concentrations des ions argent dans les deux béchers $[\text{Ag}^+]_1$ et $[\text{Ag}^+]_2$, en prenant en compte la polarité mesurée.

Dans la demi-pile 2, la concentration des ions argent est fixée par l'apparition d'un précipité de chlorure d'argent. On note K_s le produit de solubilité du chlorure d'argent.

- ☐ Écrire la réaction de précipitation qui se produit dans la demi-pile 2. Sachant qu'une goutte a pour volume $V_g = 0,05 \text{ mL}$, que peut-on dire de la concentration des ions chlorure à l'équilibre de cette réaction ? En déduire l'expression de $[\text{Ag}^+]_2$ en fonction de K_s et C_2 .
- ☐ Déduire des questions précédentes l'expression de $\text{p}K_s = -\log(K_s)$ en fonction de e , C_1 , C_2 , et $e_0 = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10)$.
- ☐ À partir des valeurs de e et T mesurées, calculer la valeur du $\text{p}K_s$ du chlorure d'argent.
- ☐ Déduire de cette valeur le volume minimal de solution de nitrate d'argent à introduire dans la demi-pile 2 pour obtenir le précipité. Commenter.

Partie B. Électrozincage du fer

Le zinc est principalement utilisé pour lutter contre la corrosion ; en couche mince, il sert à la protection du fer et de l'acier : le fer galvanisé est obtenu par trempage dans du zinc fondu. Le zinc peut être aussi déposé par électrolyse sur un objet métallique, qui joue le rôle de cathode. Cette méthode est appelée galvanostégie.

Principe

On réalise l'électrolyse en plongeant une électrode de zinc et une électrode de fer dans une solution contenant des ions zinc Zn^{2+} . On connecte un générateur aux électrodes qui force le passage du courant dans la solution en provoquant une réaction d'oxydoréduction telle qu'un dépôt de zinc se forme sur l'électrode en fer.

Données pour le zinc :

- masse molaire $M = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- masse volumique $\rho = 7,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;
- couple redox : Zn^{2+}/Zn .

- ☐ Écrire la réaction que l'on souhaite voir se produire à l'électrode de fer. À quel pôle du générateur doit-elle être reliée ?
- ☐ Quelle réaction se produit alors à l'électrode de zinc ? Quelle est la réaction-bilan de l'électrolyse ? La concentration en ions zinc (II) dans la solution varie-t-elle au cours de l'électrolyse ?
- ☐ Représenter le schéma de l'expérience, en incluant un ampèremètre permettant de mesurer le courant qui circule.
- ☐ On fait circuler un courant d'intensité constante I pendant une durée Δt . Exprimer la masse théorique du dépôt de zinc obtenu.

Réalisation expérimentale

- ☐ Introduire dans un bécher 100 mL d'un électrolyte constitué d'une solution acidifiée de chlorure de zinc ($\text{Zn}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$). Disposer sur un agitateur magnétique et ajouter un aimant.
- ☐ Décaper les électrodes (lame en fer et lame en zinc) avec de la toile émeri fine, puis dans un bain d'acide chlorhydrique concentré. Les rincer puis les sécher avec un chiffon.
- ☐ Peser les électrodes au cg près.
- ☐ Installer les électrodes sur leur support, les immerger à mi-hauteur dans l'électrolyte.
- ☐ Réaliser le montage électrique avec le générateur éteint et le faire vérifier par le professeur.
- ☐ Régler le bouton de la tension au maximum et celui de l'intensité au minimum. Allumer le générateur et augmenter rapidement la valeur de l'intensité jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 0,4 A. Déclencher le chronomètre. Noter la valeur précise de I mesurée à l'ampèremètre.
- ☐ Au bout de 20 minutes, arrêter le générateur. Extraire les électrodes avec précaution et les rincer à l'eau distillée. Sécher au sèche-cheveu.
- ☐ Peser les électrodes et en déduire la variation de leur masse. Que remarque-t-on ? Est-ce attendu ?
- ☐ Quelle est la masse du dépôt ? Comparer à la valeur théorique attendue.
- ☐ Après avoir déterminé la surface du dépôt métallique, calculer l'épaisseur moyenne de ce dépôt.