

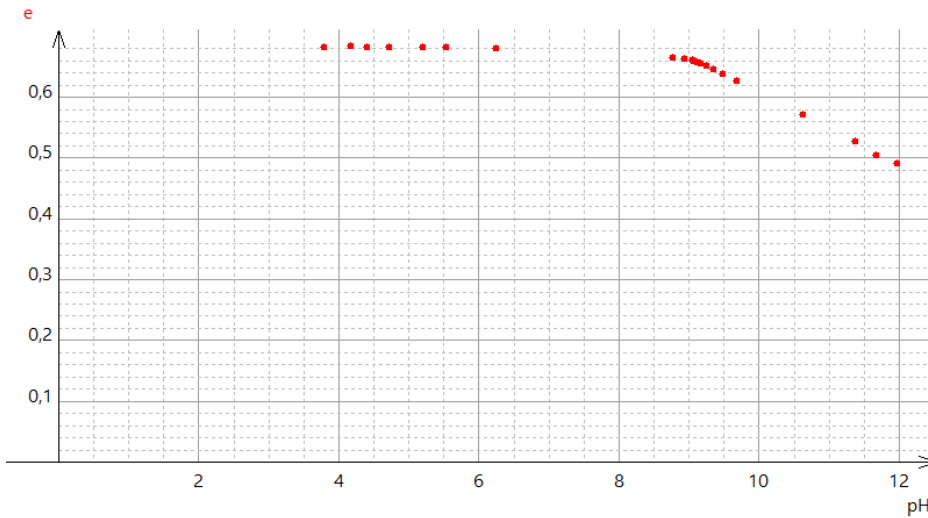
ΠΣΙ2. Travaux pratiques de chimie.**TP1. Diagramme pot-pH de l'argent.**

On prendra la température au voisinage de 25°C.

Du fait de la dilution, la concentration initiale en ion Ag^+ est $c_{tr}=10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

En versant quelques gouttes de bases, on modifie le pH et la valeur u de la tension, qu'on rentre sous regressi. On contruit alors le potentiel $e=u+e_{ref}$ avec $e_{ref}=0,246V$

L'expérience conduit au graphe suivant : pH en abscisse, e en V en ordonnées :



On distingue deux portions linéaires :

la première quasiment horizontale de modélisation :

$$e = a \times pH + b \text{ avec } a \approx 0,985mV \text{ et } b \approx 687mV$$

avec une erreur très importante pour a .

la seconde, coïncidant avec l'apparition de la phase solide $Ag(OH)_s$, de pente $-0,059 \text{ V}$ par unité pH. La modélisation donne :

$$e = a' \times pH + b' \text{ avec } a' \approx -59mV \text{ et } b' \approx 1200mV$$

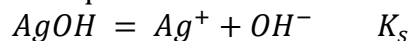
Le point d'intersection I de ces deux droites est à environ $pH=8,8$.

Reste maintenant à faire la liaison avec l'aspect théorique. Le potentiel du couple (Ag^+, Ag) s'écrit :

$$e = e^o + 0,06 \times \log([Ag^+])$$

Avant l'apparition du précipité, en négligeant la faible dilution, $[Ag^+] \approx c_{tr}$ et donc le potentiel doit être pratiquement constant, ce qui est le cas et on peut calculer $e^o \approx b - 0,06 \times \log(c_{tr}) \approx 0,81 \text{ V}$ très proche de la valeur théorique $0,8V$.

Après l'apparition du précipité, selon l'équation-bilan :



le produit de solubilité est vérifié : $[Ag^+]. [OH^-] = K_s$, qu'on peut remplacer dans la loi de Nernst :

$$e = e^o + 0,06 \times \log([Ag^+]) = e^o + 0,06 \times \log\left(\frac{K_s}{[OH^-]}\right)$$

En utilisant l'autoprotolyse de l'eau, on obtient finalement :

$$e = e^o + 0,06 \times \log\left(\frac{K_s[H^+]}{K_e}\right) = e^o + 0,06pK_e - 0,06pK_s - 0,06pH$$

Soit une pente de $-0,06$, ce qui est très proche de la valeur expérimentale.

Et on peut maintenant évaluer pK_s avec la seconde régression linéaire :

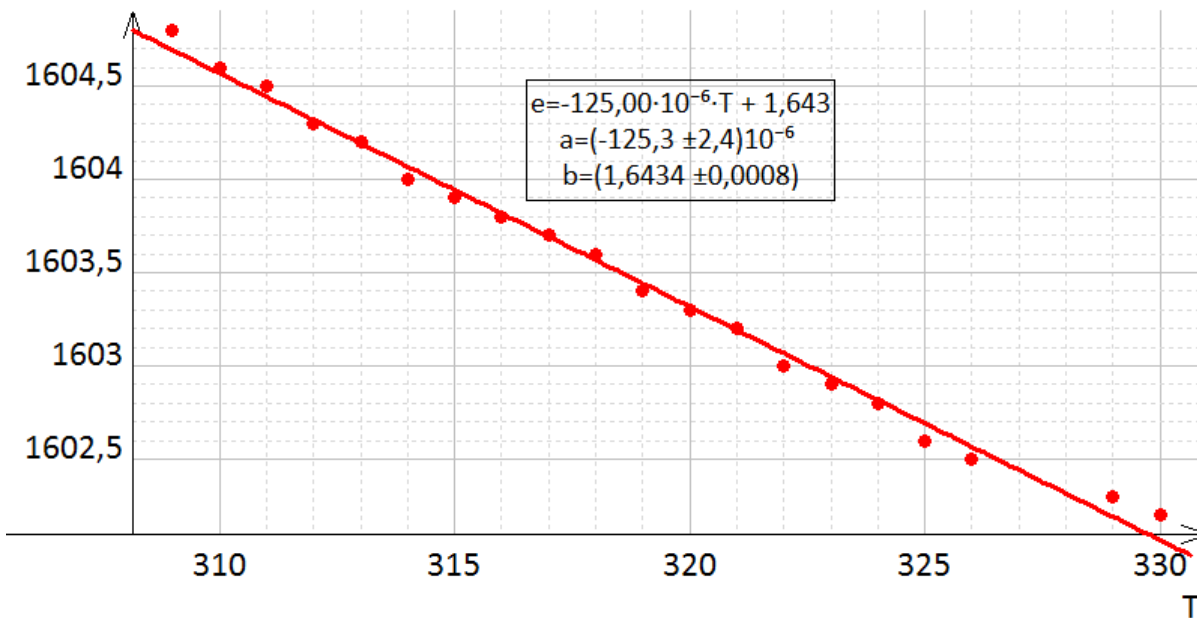
$$b' = e^o + 0,06pK_e - 0,06pK_s \text{ d'où } pK_s \approx 7,5$$

La valeur théorique à 25°C est $7,6$.

TP1. Influence de la température sur la ddp d'une pile bouton.

Une mesure de la ddp $e = \Delta E^\circ$ de la pile entre typiquement 30°C et 60°C donne :

$e/10^{-3}$



Avec les valeurs fournies, on a calculé en TD pour : $Zn + Ag_2O = 2Ag + ZnO$

$$\Delta_r H^\circ = 2(0) - 348,1 - 0 + 30,6 = -317,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2(42,7) + 43,9 - 121,7 - 42,7 = -35,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

En utilisant l'hypothèse d'Ellingham, on obtient :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -nF \Delta E^\circ(T) \text{ avec } n = 2$$

Soit :

$$u(T) = \Delta E^\circ(T) = \left(\frac{\Delta_r S^\circ}{nF} \right) T + \left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{nF} \right) = aT + b$$

$F=96500 \text{ SI}$. $n=2$.

On peut calculer les valeurs expérimentales des grandeurs thermodynamiques :

$$(\Delta_r H^\circ)_{exp} = -nFb \approx -317,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

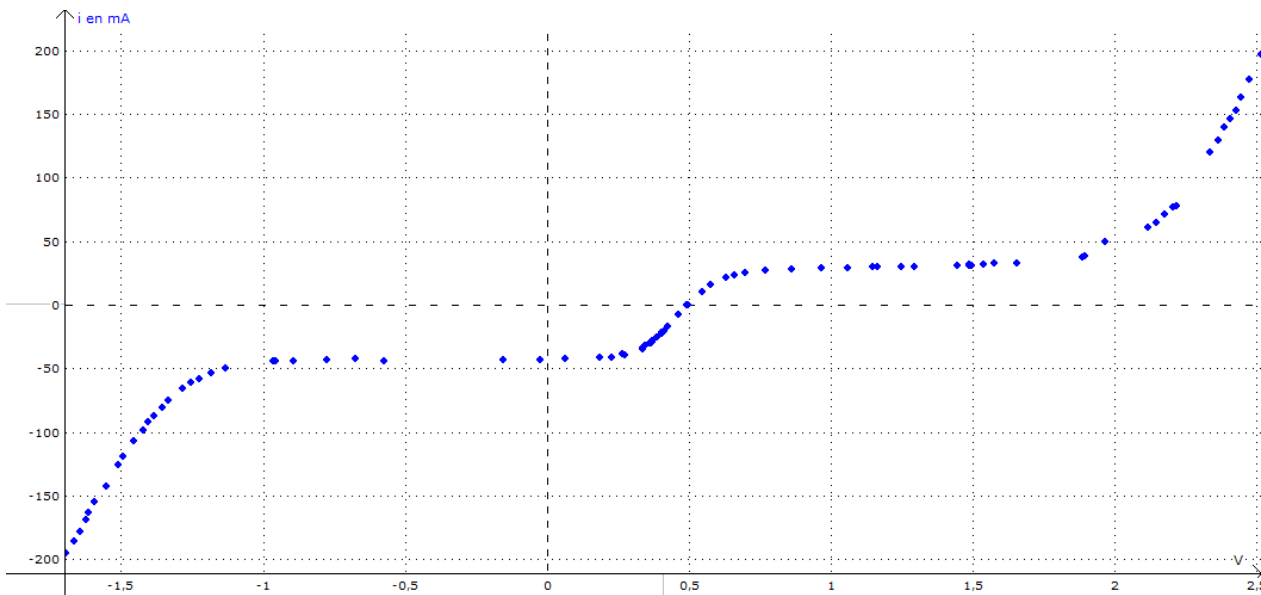
Soit une valeur très proche de la valeur théorique. Erreur de 1 pour 1000.

$$(\Delta_r S^\circ)_{exp} = nFa \approx -24 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Ici, une erreur beaucoup plus importante, d'environ 30%. ce n'est pas du tout étonnant car on a pris tous les chiffres indiqués par le Voltmètre, et on doit rester dans l'erreur de mesure de l'instrument. Si on mettait les barres d'incertitudes sur les mesures, il y a fort à parier qu'on ne verra plus la droite décroissante, mais une tension quasiment constante.

TP2. Courbe intensité-potentiel.

Expérimentalement, si les variations erratiques des instruments de mesure sont bien contrôlées, vous pouvez espérer les mesures suivantes où on a mis en abscisse le potentiel d'électrode (**tension lue + e_{ref} de l'ECS**) :



Avec les valeurs fournies, on peut construire l'aspect théorique :

On donne $e_1^o = e^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$

Equation 1: $Fe^{3+} + e = Fe^{2+} \quad \Delta_r G_1^o = -Fe_1^o$

Equation 2: $Fe^{2+} + 6CN^- = Fe(CN)_6^{4-} \quad \Delta_r G_2^o = -RT \ln(\beta_2)$

Equation 3: $Fe^{3+} + 6CN^- = Fe(CN)_6^{3-} \quad \Delta_r G_3^o = -RT \ln(\beta_3)$

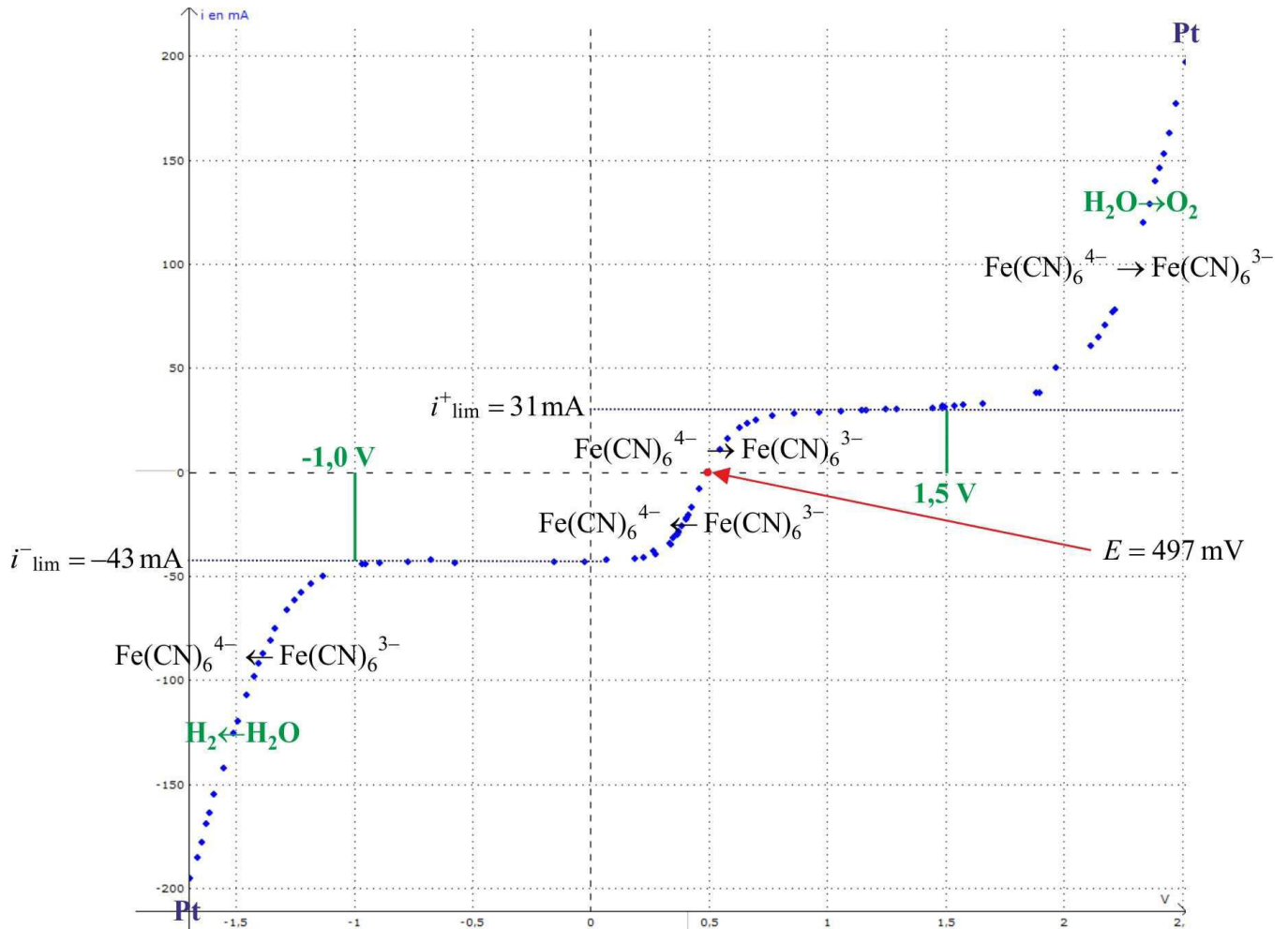
Equation 4: $Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-} \quad \Delta_r G_4^o = -Fe_4^o$

Et maintenant : $(4) = (1) + (2) - (3)$

Soit : $\Delta_r G_4^o = \Delta_r G_1^o + \Delta_r G_2^o - \Delta_r G_3^o$

On remplace et on sort e_4^o :

$$e_4^o = e_1^o - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\beta_3}{\beta_2}\right) = e_1^o - \frac{RT}{F \ln(10)} \log\left(\frac{\beta_3}{\beta_2}\right) = e_1^o - 0,059 \log\left(\frac{\beta_3}{\beta_2}\right) = 0,475V$$



Je rappelle que, pour un système électrochimique, $i > 0$ correspond à l'oxydation du réducteur.

De part et d'autre du potentiel de repos à 497mV, on observe un système rapide avec ses paliers de diffusion à 31mA et -43mA.

En utilisant les tables fournies, on calcule 475mV au lieu de 497mV (erreur de 4%)

Au-delà des paliers, apparaît le mur du solvant :

A pH sensiblement égal à 7, on évalue :

$$e_{\text{app}}^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 - 0,06\text{pH} = -0,42\text{V} \quad e_{\text{app}}^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06\text{pH} = 0,8\text{V}$$

Si on augmente la tension d'alimentation, on va alors provoquer sur l'électrode l'oxydation de l'eau en dioxygène (sur l'autre électrode, on a la réduction de l'eau en dihydrogène) à partir d'un potentiel d'environ 1,5V au lieu de 0,8V attendu (système lent, surtension anodique de 0,7V).

Si on part dans le sens des tensions négatives, on va voir apparaître la réduction de l'eau en O_2 (et son oxydation sur l'autre électrode) en-dessous d'un potentiel de -1V au lieu de -0,4V attendu (système lent, surtension cathodique de -0,6V).