

16-M- Potentiel d'électrode

- I. Vérification de la loi de Nernst (Cachau Redox p 201)
- II. Pile (Cachau Rédox p 193 Fer Cuivre)
- III. Titrage. Anti-mousse de jardin (Cachau Redox p315)
- IV. Electrolyse Rendement faradique Zn (électro zingage). (Cachau p232)

Intro en donnant la définition des 3 types d'électrode (1ere, 2ème et 3^{ème} espèce)

I. Vérification de la loi de Nernst (Cachau Redox p 201)

Cette manipulation permet d'étudier la valeur du potentiel d'oxydo-réduction du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en fonction de la concentration de ces ions respectifs.

	<p>On mesurera le potentiel avec un millivoltmètre auquel on aura connecté une électrode indicatrice de platine et une électrode de référence au calomel ($E_{ECS}=0,244\text{V}$)</p> <p>Le potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sera ainsi donné par l'électrode de platine. Or, on mesure $\Delta E = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ECS}}$.</p> <p>On rajoute donc la valeur de E_{ECS} à la valeur lue pour obtenir le potentiel donné par l'électrode de platine.</p>
--	---

Pour la solution d'ions Fe^{3+} , on prend : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dans H_2SO_4 à 0,1 mol/L

Pour la solution d'ions Fe^{2+} , on prend : $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ dans H_2SO_4 à 0,1 mol/L

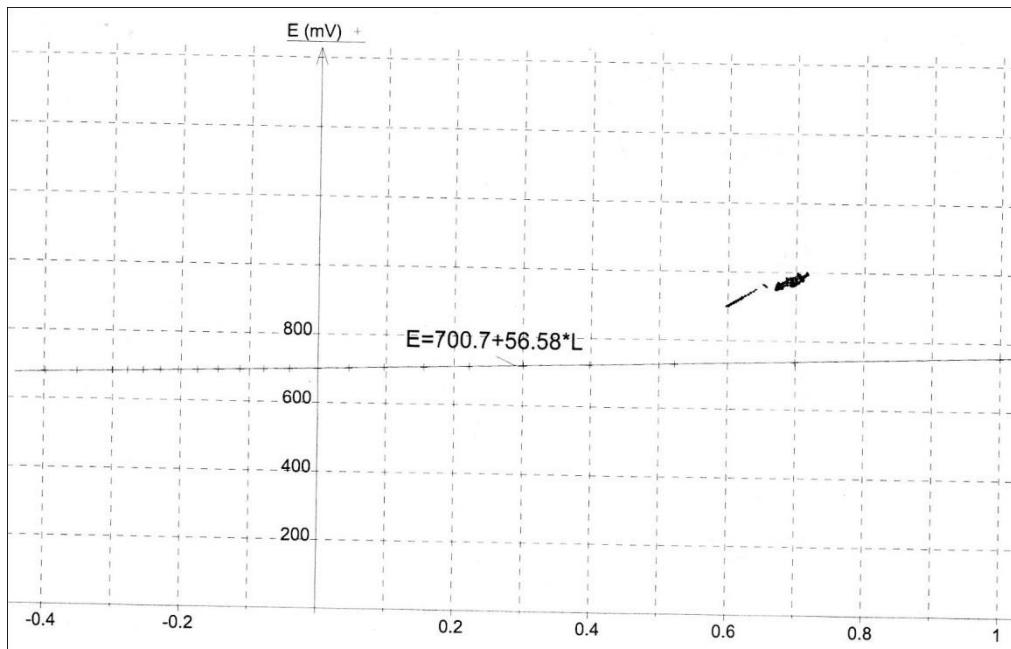
Cette expérience permet de retrouver expérimentalement la loi de Nernst, qui relie la variation du potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ au potentiel standard et au log des concentrations de l'oxydant et du réducteur du couple selon :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \approx E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{2+}] &= \frac{0,1 * V_{aj}}{V_{tot}} \\ \text{Or, } [\text{Fe}^{3+}] &= \frac{2 * 0,1 * V}{V_{tot}} \end{aligned}$$

d'où $E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{2V}{V_{aj}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \log 2 + 0,06 \log \frac{V}{V_{aj}}$

On trace donc $E = f(\log(\frac{V}{V_{aj}}))$



On obtient une droite d'équation : $E=0,701 + 0,057 \log(V/V_{aj})$

On tire ainsi :

Expérimental	Théorique
$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,701 - 0,06 \log 2 = 683mV$	$E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})_{\text{tabulé}} = 680 \text{ mV}$ (complexé par SO_4^{2-} et H_2SO_4)
0,057	$2,3^*(RT/F) \approx 0,06 \text{ (à } 25^\circ C)$

→ Les résultats sont en accords avec les résultats théoriques

Cette expérience permet ainsi de mettre en évidence à travers l'expression du potentiel, la notion de potentiel standard. C'est cette grandeur qu'il sera maintenant utile de comparer afin de classer les différents couples oxydo-réducteurs. Ce sera l'objet de l'expérience suivante.

Remarque Damien : ajout de F_2+ alors pourquoi $[Fe^{3+}]$ diminue ? (je ne suis pas sur de la question)

Modélisation : il parle des incertitude (pente min – pente max) mais ne le fait pas

Le potentiel de Nernst va lui permettre de faire ces piles

Remarque 2 :

Le sel de Mohr (ainsi nommé en l'honneur du chimiste allemand Karl Friedrich Mohr (de)), ou alun de fer II, est un solide ionique hydraté de formule chimique $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$. Il est formé des ions Fer II, ammonium et sulfate.

Il existe à l'état naturel, sous le nom de mohrite.

Le sel de Mohr est couramment utilisé à la place du sulfate ferreux $FeSO_4$ car ils libèrent tous deux des ions ferreux Fe^{2+} en solution mais le sel de Mohr est moins facilement oxydé par l'air que $FeSO_4$.

II. Pile

Représentation sur un axe verticale (E de Nernst) de 3 couples et il en fait des piles et il mesure la fem de chaque pile

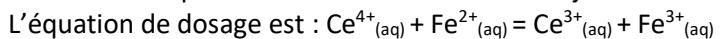
Problème sur la pile 2 elle n'affiche pas la fem attendu :

tentative d'explication : dans son calcul il a assimilé activité=[] mais c'est peu probable que ça influe autant

Autre explication : il s'est trompé dans les solutions versé. Pour le vérifier il faudrait faire test caractéristique avec la soude (3^{ème}) et regarder la couleur des précipités.

III. Titrage. Anti-mousse de jardin

On dose le fer présent dans de l'antimousse de jardin dissout par les ions Ce⁴⁺.



Dans Cachau : [Ce⁴⁺] = 0,05 mol/L, la masse d'antimousse correspondante à prélever est 0,17g pour avoir une descente de burette de 12 mL.

En effet, à l'équivalence, n(Fe²⁺)=n(Ce⁴⁺)

$$\frac{m(\text{Fe}^{2+})}{M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})} = V_{eq}(\text{Ce}^{4+})[\text{Ce}^{4+}] \Rightarrow m(\text{Fe}^{2+}) = 0,17 \text{ g}$$

Rq : M(antimousse)=278 g/mol

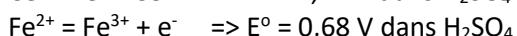
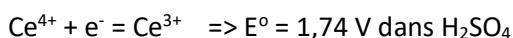
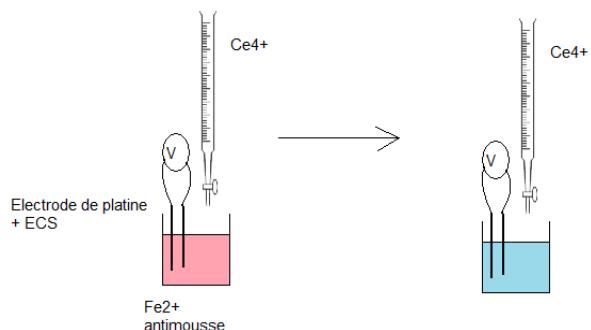
Rq : Pour descente de burette de 10mL, prélever m=0,14 g (pour bien voir les E°)

Pour l'instant, on fait l'approximation m(Fe²⁺)=m(antimousse)

(Normalement au concours on devrait pouvoir demander une solution de concentration [Ce⁴⁺] = 0,05 mol/L mais si jamais ce n'est pas le cas il faut faire la suite). Attention ne pas diviser la 0.17 g /5 car pour peser une masse aussi petite ça va être trop imprécis avec nos balances.

Or, on a [Ce⁴⁺] = 0,01 mol/L, donc on dissout la masse calculée dans 100mL (fiole jaugée) d'acide sulfurique à 0,1 mol/L et on en prélève 20 mL pour l'étude afin d'avoir la concentration désirée pour obtenir la bonne descente de burette.

On ajoute quelques gouttes de ferroine. La ferroine est facultative, elle permet d'observer l'équivalence en direct grâce à un changement de couleur : **Rouge orangé => bleu pale**



Dosage direct pour lequel on peut donc écrire : $n_{\text{Fe}} = m_{\text{Fe}} / M_{\text{Fe}} = V_{eq} \cdot C_{\text{Ce}}$

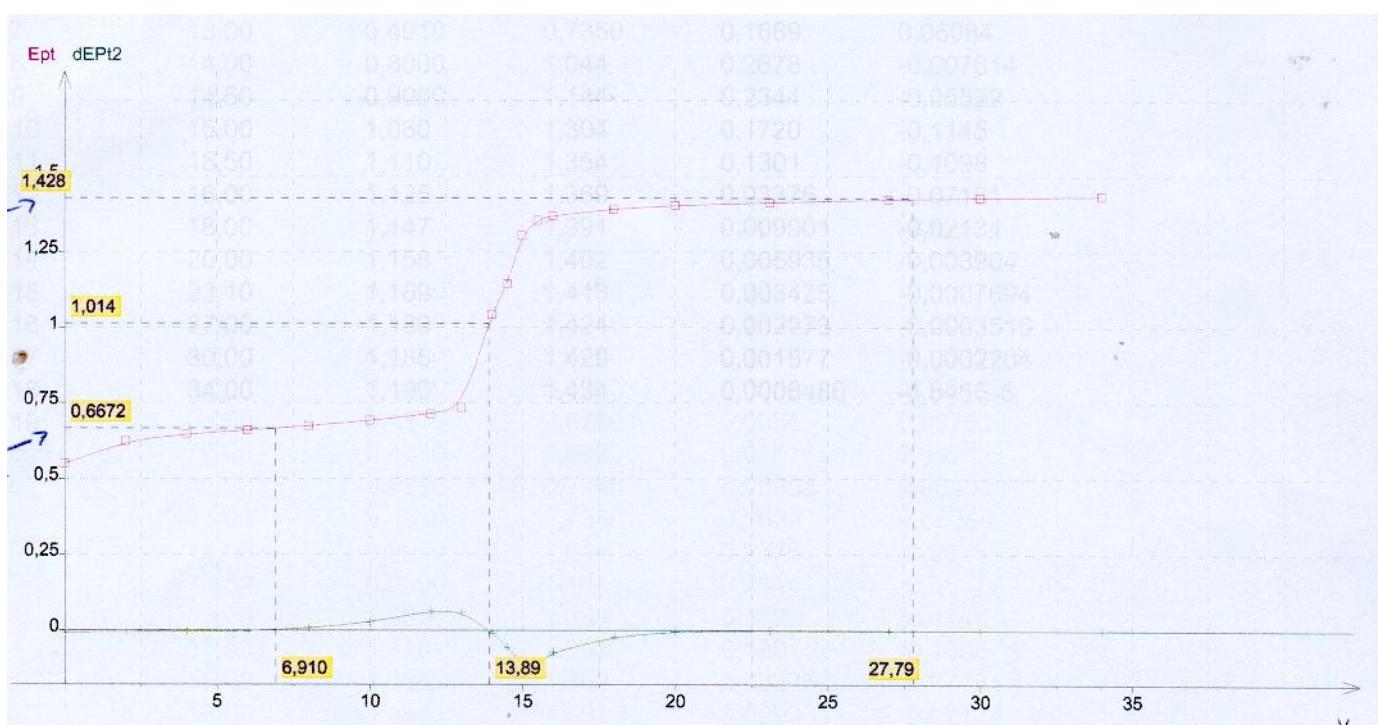
A chaque moment du titrage on peut écrire les couple potentiels : (Pour chaque point de la courbe, on peut écrire)

$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \text{et} \quad E = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

A la demi-équivalence : $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] \Rightarrow E_1 = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,68 \text{ V}$

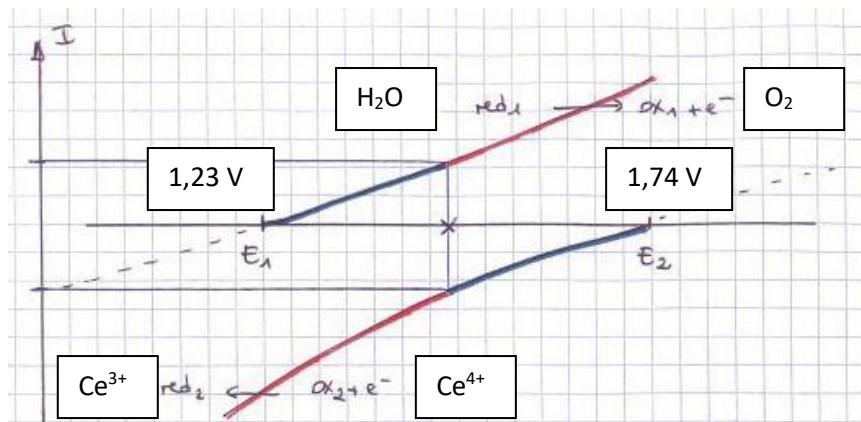
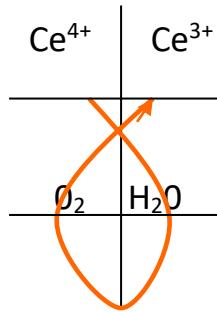
A l'équivalence : $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] \Rightarrow E_{eq} = (E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}})/2 = 1,21 \text{ V}$

A la double équivalence : $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Ce}^{3+}] \Rightarrow E_2 = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,74 \text{ V}$



On a un $V_{eq} = 13,9$ mL

On peut remarquer que E_{eq} et E_2 sont plus faible que les valeurs attendues : il s'établit ici un potentiel mixte avec le couple de l'eau qui va avoir tendance à baisser le couple Ce^{4+}/Ce^{3+} .



En réalité aucune réaction n'a lieu entre l'eau et le cérium à cause d'un équilibre métastable (le courant du potentiel mixte étant très faible quasi nul, la réaction est bloqué cinétiquement alors que thermodynamiquement l'eau devrait être oxydée par le cérium 4)

Calcul du % massique en Fe dans l'AMJ :

$$m_{Fe^{2+}} = 5 \cdot n \cdot M_{Fe}$$
 (le 5 vient du facteur de dilution fait initialement)

$$m_{Fe^{2+}} = 5 \cdot C_{Ce^{4+}} \cdot V_{eq} \cdot 55,85 = 0,040 \text{ g}$$

La teneur en fer dans l'antimousse de jardin est donc :

$$\% Fe = \frac{m_{réelle}(Fe^{2+})}{m_{antimousse, pesée}} = \frac{0,040}{0,17} = 23,4\%$$

En théorie, le titre pondéral est de : $\% Fe, th = \frac{M(Fe)}{M(antimoussè)} = \frac{55.85}{278} = 20\%$

→ Les résultats paraissent cohérents.

Rq : Prendre qq points devant jury à comparer ac ceux préparation pour montrer reproductibilité.

Rq : Damien :

Parler du fait que Fe^{2+} est rapidement oxydé par l'air donc on a rapidement Fe^{2+} et Fe^{3+} dans la solution

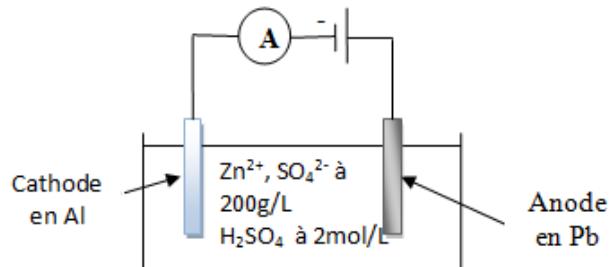
A 2 fois l'équivalence on devrait avoir $[Ce^{2+}] = [Ce^{4+}]$ mais en fait il est plus bas à cause d'un potentiel mixte avec l'eau.

V_{eq} mesuré = 18.8 mL et on prend 0.1mL pour les incertitudes de lecture.

- qu'est ce qui arrive quand Ce^{4+} n'est pas frais (franchement préparé) ? H_2O oxydé par le cérium
- Qu'auriez vous fait pour étalonner le Ce^{4+} ? **Sel de Mohr** $Ce^{4+} + fe^{2+} \Rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$
- L'antimousse n'est pas composé que de Fe^{2+} , qu'est ce que c'est les 80% qui reste ? Si il faut c'est peut-être ça qui réagi avec l'antimousse.

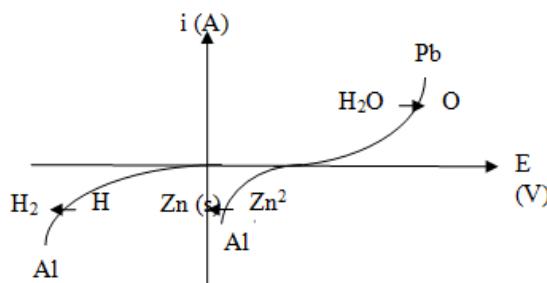
IV. Electrolyse Rendement faradique Zn (électro zingage) (Cachau p 232)

Protocole : Peser la cathode en Aluminium, réaliser le montage suivant avec une anode en plomb et fixer le courant à $I=0.5 \text{ A}$, tout en déclenchant le chronomètre. Au bout d'une durée de 30 min arrêter le chronomètre et le générateur, puis peser à nouveau la cathode et calculer le rendement $r = \frac{m_{\text{expérimental}}}{m_{\text{théorique}}}$



Interprétation

On utilise une électrode d'aluminium afin d'augmenter la surtension cathodique de la réduction de l'eau et ainsi permettre de faire la réduction du zinc (en principe le couple du zinc a un potentiel plus faible que celui de l'eau). En effet les surtensions dépendent du type de l'électrode utiliser. Au bout d'un certain moment on remarque un dépôt de zinc sur l'électrode d'aluminium

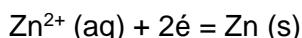


Rq : le courant varie souvent au cours de l'expérience, probablement à cause du fait que le système est perturbé par le dégagement de dihydrogène parasite : le couple de l'eau est trop proche de celui du zinc, il y a donc en partie réduction de l'eau d'où une masse de zinc sous estimée à la fin de la réaction.

Calcul du rendement

$$Q=i*t \text{ (charge, intensité, temps)}$$

$$Q=n(e^-) * F \text{ avec } n(e^-) \text{ le nombre de mole d'électron et } F \text{ constante de Faraday}=96500 \text{ C/mol}$$



$$\Rightarrow \text{Nombre de mol de Zn (s)} = n/e/2$$

Pour un temps de 35 min avec $I=0.48 \text{ A}$ on a recueilli $m_{\text{exp}}=0.33 \text{ g}$ de Zinc

$$\text{Soit un nombre de mol théorique de } n_{\text{thr}} = \frac{i*t}{F*2} = \frac{0.48*35*60}{96500*2} = 0.0052 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \text{Masse théorique } m_{\text{thr}} = n_{\text{thr}} * M = 0.0052 * 65.39 = 0.34 \text{ g}$$

$$\rho = m_{\text{exp}}/m_{\text{th}} = 0.33/0.34 \text{ soit un rendement de } 96.6 \% !$$

Remarque :

- le rendement n'est pas de 100% car la réduction de H^+ peu venir parasiter la production de Zn en effet on peu voir la formation de bulle sur l'électrode d'aluminium signe de la formation de $\text{H}_2(\text{g})$.
- La constante de Faraday F correspond à la charge que transporte 1 mol d'électron en mouvement, elle est égale à $-96500 \text{ C.mol}^{-1}$
- Dans la solution il y'a du SO_4^{2-} , si l'on souhaite vérifier que ce dernier ne se soit pas oxydé en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ il suffit de prélever un échantillon de la solution et d'y ajouter du KI en présence d'embois d'amidon (forme un complexe bleu avec I_2)



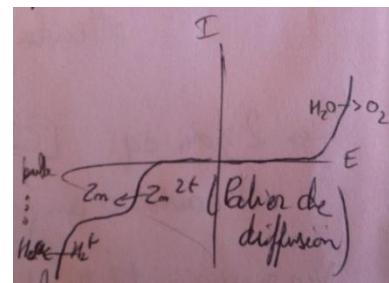
Damien

On acidifie la solution pour faire baisser la résistance de la solution

On utilise Al(s) comme électrode car la surtension de l'eau y est importante et de se fait on va pouvoir réduire le zinc

Sur l'électrode on voit des bulles alors il y a risque de réaction parasite.

Ensuite pesée et calcul du rendement faradique (65% de mémoire)



Question :

- dessiner les courbes $I=f(E)$
- Montrer ce qui se passe à la cathode et expliquer
- Que font les industriels ?
- Quel est l'intérêt de U imposé par rapport à I imposé ?
- Que penser de votre rendement ?
- Expliquer la règle du gamma avec les élèves ?
- Si on veut quelque chose de plus rigoureux ? $\text{calcul de } K = 10^{\frac{n(E_{Ox}^0 - E_{red}^0)}{0.06}}$
- Peut-on construire des piles avec des couples très différents ? y'a-t-il des limites ?
- Expliquer l'influence de la température (le jury veut parler de grandeur thermodynamique)
Damien: On fait 2 pile (avec même caractéristique) une à 0°C et on mesure fem et l'autre à 25°C et on fait pareil (mesure de fem)
- Question incertitude : Type B 1 mesure et Type A statistique avec calcul d'écart type
- Avec les élèves en Terminale quel est le problème de l'incertitude de type A ? la répétabilité n'est pas la même

Annexe