

TP n°12 : Introduction à la potentiométrie

Objectifs :

Lors de cette séance, on se propose de réaliser des piles, de mesurer leur tension à vide, et de déterminer comment cette tension à vide est modifiée lorsqu'on change la concentration en solutés dans l'un des compartiments.

- On mettra ainsi en œuvre la méthode de la **potentiométrie à intensité nulle** et on introduira la notion d'électrode de référence.
- On énoncera et on cherchera à vérifier la **loi de Nernst**.
- On déterminera expérimentalement des valeurs de potentiels standard.

Travail à réaliser :

Chaque binôme réalisera l'une des trois piles suivantes : A, B ou C, mesurera sa tension à vide E_{pile} pour chaque solution proposée, tracera le graphe demandé et réalisera les régressions linéaires en utilisant le logiciel Regressi.

N.B. Ne pas confondre le potentiel de l'électrode de mesure (compartiment de droite dans les piles ci-dessous), que l'on notera $E_{Ox/Red}$ (où Ox/Red est le couple étudié à cette électrode), avec la tension à vide de la pile, notée E_{pile} .

Rappel : Un potentiel d'électrode $E_{Ox/Red}$ est défini conventionnellement en référence à l'électrode standard à hydrogène.

Pile A :

Électrode de gauche : ECS (voir description en ANNEXE) **munie d'une allonge remplie de solution saturée de KNO_3**

Électrode de droite : Fil d'argent (préalablement décapé dans l'acide nitrique par le(la) technicien(ne) de laboratoire), plongeant dans une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$ de concentration successivement : $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- Graphe à tracer : $E = f(\log[Ag^+])$

Pile B :

Électrode de gauche : ECS (voir description en ANNEXE)

Électrode de droite : Fil d'argent plongeant dans une solution de chlorure de potassium KCl de concentration successivement : $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On ajoutera également une petite goutte de solution de nitrate d'argent dans chaque becher, afin qu'apparaisse un léger trouble caractéristique de la présence du précipité AgCl.

- Graphe à tracer : $E = f(\log[Cl^-])$

Pile C :

Électrode de gauche : ECS (voir description en ANNEXE)

Électrode de droite : Fil de platine plongeant dans un mélange de solutions A et B (voir ci-dessous) dans les volumes suivants : 5 mL de A + 45 mL de B ; 10 mL de A + 40 mL de B ; 20 mL de A + 30 mL de B ; 30 mL de A + 20 mL de B ; 40 mL de A + 10 mL de B et 45 mL de A + 5 mL de B

Solution A : solution de $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et de H_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Solution B : solution de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et de H_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Rappel : les lunettes de sécurité sont obligatoires lors de la manipulation des solutions.

➤ Graphe à tracer : $E = f\left(\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$

Exploitation des résultats et conclusions :

- Comparer les mesures de tensions à vide entre binômes ayant travaillé avec les mêmes solutions. Conclure quant à la précision de la potentiométrie (et ajouter les barres d'erreur adéquates sur le graphe dans Regressi).
- Commenter la qualité des corrélations linéaires pour les différents graphes tracés. En déduire si la loi de Nernst est vérifiée, avec le bon coefficient directeur (voir cette loi en annexe). Identifier les sources de variabilité.
- Déterminer la valeur du potentiel standard associée à la demi-équation électronique étudiée. Comparer avec les données de la littérature.
- Expliquer en quoi la potentiométrie pourrait permettre de mesurer une concentration inconnue, ainsi que la précision d'une telle détermination.

ANNEXE 1 : L'électrode de référence au calomel ou... « électrode au calomel saturée » (ECS)

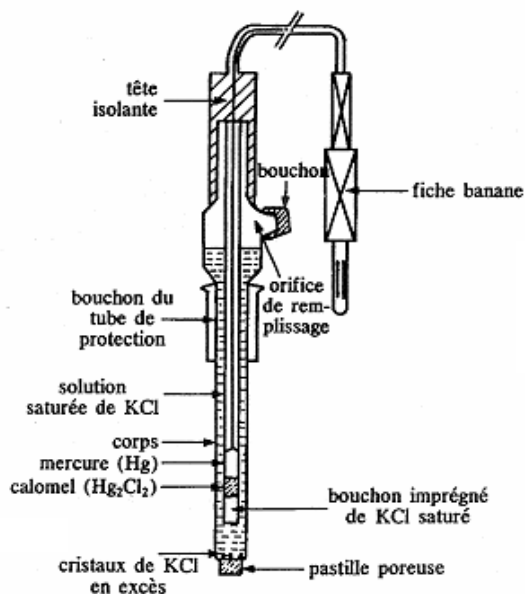


Schéma détaillé

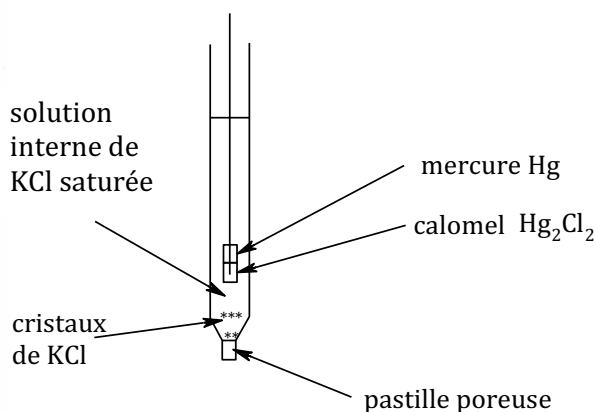


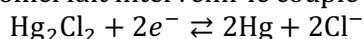
Schéma simplifié



La solution interne est une solution saturée en chlorure de potassium KCl. La solubilité de KCl est de $s \approx 3,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = [\text{K}^+] = [\text{Cl}^-]$.

Le **calomel**, ou chlorure mercurieux, de formule Hg_2Cl_2 , est un sel grisâtre, extrêmement peu soluble dans l'eau (produit de solubilité $K_s = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 10^{-17,9}$). Comme la solution interne contient une concentration en Cl^- très élevée à cause de KCl, on en déduit qu'il ne peut y avoir qu'une concentration infime en ions Hg_2^{2+} dissous, inférieure à $10^{-18} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'électrode de référence au calomel fait intervenir le couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ (Hg^+/Hg^0) :



D'où le potentiel d'électrode, par application de la formule de Nernst :

$$E_{\text{ECS}} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2}$$

L'activité des ions Cl^- est maintenue **constante** dans la solution interne car il s'agit d'une solution saturée en chlorure de potassium.

On en déduit que E_{ECS} a une valeur constante (0,24 V à 25°C par rapport à l'ESH) : c'est une électrode de référence.

Précautions d'emploi :

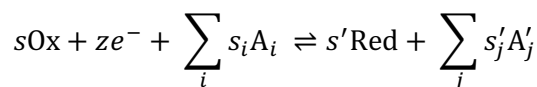
- S'assurer que la solution interne est bien saturée en KCl : présence de cristaux. En effet, lorsqu'on plonge l'électrode dans une solution aqueuse, il se produit une lente diffusion des ions K^+ et Cl^- au travers de la pastille poreuse ; cette perte d'ions doit être rigoureusement compensée par la dissolution des cristaux présents en excès, ce qui maintient constante la concentration interne des ions et donc le potentiel d'électrode.

N.B. Lorsque l'électrode n'est pas utilisée, on place l'extrémité dans un capuchon contenant une solution de KCl saturée. Cela permet de maintenir hydratée la pastille poreuse tout en évitant tout problème de diffusion ;

- L'électrode ne doit jamais débiter, c'est-à-dire ne doit jamais faire partie d'une pile en fonctionnement : on ne l'utilise qu'en potentiométrie **à intensité nulle** ;
- Ne jamais introduire l'électrode dans une solution contenant des ions pouvant précipiter avec K^+ ou Cl^- (par exemple, ions Ag^+ dans ce TP...) ; utiliser dans ce cas une allonge de protection.

ANNEXE 2 : La loi de Nernst

Soit un couple Ox/Red quelconque situé à une électrode, associé à la demi-équation électronique :



...où les A_i ou A_j désignent les espèces ne changeant pas de n.o. (souvent $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ ou $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ qui apparaissent quand on équilibre la demi-équation).

Dans une **situation d'équilibre**, à une température T donnée, le potentiel que prend cette électrode s'exprime par rapport au potentiel standard associé à la demi-équation par la

loi de Nernst :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}^s \cdot \prod_i a_{A_i}^{s_i}}{a_{\text{Red}}^{s'} \cdot \prod_j a_{A'_j}^{s'_j}} \right)$$

z : nombre d'électrons dans la demi-équation électronique

Rappels : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (constante des gaz parfaits)

$\mathcal{F} = \mathcal{N}_a \times e \approx 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ (constante de Faraday = charge d'une mole d'électrons)

N.B. Cette relation est une relation d'équilibre. En particulier, elle n'est applicable que si tous les constituants apparaissant dans la demi-équation sont bien présents.

Utilisation habituelle de la loi à la température de 25°C

Lorsque $T = 298 \text{ K}$, on trouve $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0,059 \text{ V} = 59 \text{ mV}$, constante que l'on notera e° .

On trouve alors l'**expression usuelle de la loi de Nernst à 25°C** (noter le passage au logarithme décimal) :

À 25°C :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{e^\circ}{z} \log \left(\frac{a_{\text{Ox}}^s \cdot \prod_i a_{A_i}^{s_i}}{a_{\text{Red}}^{s'} \cdot \prod_j a_{A'_j}^{s'_j}} \right)$$

avec $e^\circ = 0,059 \text{ V}$ (souvent arrondi à 0,06 V selon précision requise)

NOM :

Grille d'évaluation TP n°12

Compétences générales		A	B	C	D
Analyser	Justifier le montage d'une mesure potentiométrique				
Réaliser	Mettre en œuvre un protocole dans une durée impartie Réaliser des solutions de concentrations souhaitées, par dilutions ou mélanges Réaliser un graphe à partir de mesures expérimentales				
Valider	Confronter un modèle affine à des résultats expérimentaux Confronter ses résultats à ceux des autres binômes ou à la littérature Identifier les sources d'erreur et proposer des améliorations				
Communiquer	Présenter ses résultats à l'oral en s'appuyant sur des graphes Utiliser un vocabulaire scientifique adapté				
Faire preuve d'initiative	S'impliquer, prendre des décisions, anticiper Solliciter une aide de manière pertinente				

Capacités spécifiques
<i>mesures et incertitudes</i>
Mesurer des volumes avec le matériel adapté à la précision requise Mesurer la tension à vide d'une pile Présenter un résultat avec son incertitude et/ou le nombre de chiffres significatifs approprié
<i>vérification d'un modèle affine</i>
Réaliser une régression linéaire avec un logiciel Juger si des données expérimentales avec incertitudes sont en accord avec un modèle linéaire Extraire des données thermodynamiques d'un modèle affine validé

Note :