

	APP	ANA	REA	VAL	COM	SECU

1. Travail préparatoire

- Schématiser l'électrode du couple $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} / \text{Ag}_{(\text{s})}$
 - ↳ Écrire la demi équation redox de ce couple
 - ↳ Écrire l'expression du potentiel de Nernst d'une telle électrode.
- Représenter le dispositif expérimental permettant de mesurer le potentiel de cette électrode.
 - ↳ Quels sont les paramètres qui modifient le potentiel de l'électrode ? Comment les faire varier expérimentalement ?

2. Vérification avec l'électrode d'argent

- À partir de la solution mère C de nitrate d'argent à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, préparer par dilution des solutions de nitrate d'argent à $5\cdot 10^{-3}$, $1\cdot 10^{-3}$ et $5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Mesurer le potentiel de l'électrode d'argent par rapport à celui de l'électrode de référence, lorsque les deux électrodes sont introduites successivement dans les différentes solutions de concentrations croissantes.
 - ↳ L'ÉCS doit être munie d'une allonge remplie de nitrate de potassium ($\text{K}^+ + \text{NO}_3^-$) saturée.
 - ↳ Noter vos mesures dans un tableau, en précisant la température ambiante.

$[\text{Ag}^+_{(\text{aq})}] \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$5\cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5\cdot 10^{-3}$	10^{-2}
e (V)				
$E(\text{Ag}^+_{(\text{aq})} / \text{Ag}_{(\text{s})}) \text{ (V)}$				

- Effectuer la même manipulation à une température différente, à l'aide d'un bain thermostaté ($\sim 60^\circ\text{C}$)
- Tracer à l'aide d'un logiciel de traitement des données, le graphe $E(\text{Ag}^+_{(\text{aq})} / \text{Ag}_{(\text{s})}) = f(\log [\text{Ag}^+_{(\text{aq})}])$.
 - ↳ Modéliser la courbe obtenue par une droite, et montrer que la loi de Nernst est vérifiée.
 - ↳ En déduire une valeur du potentiel standard du couple : $E^0(\text{Ag}^+_{(\text{aq})} / \text{Ag}_{(\text{s})})$

3. Vérification avec l'électrode de platine et le couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$

- Schématiser l'électrode du couple $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$
 - ↳ Écrire la demi équation redox de ce couple
 - ↳ Écrire l'expression du potentiel de Nernst d'une telle électrode.
- Représenter le dispositif expérimental permettant de mesurer le potentiel de cette électrode.
 - ↳ Quels sont les paramètres qui modifient le potentiel de l'électrode ? Comment les faire varier expérimentalement ?

- Préparer les mélanges suivants de solution A ($[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et de solution B ($[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).
- ↳ Mesurer le potentiel pris par l'électrode de platine par rapport à l'ÉCS, désormais sans allonge.

V_A (mL)	5	10	20	30	40	45
V_B (mL)	45	40	30	20	10	5
e (V)						
$E(\text{Fe}^{3+}_{(aq)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)})$ (V)						

- En tenant compte de la dilution, montrer que $\frac{[\text{Fe}^{3+}_{(aq)}]}{[\text{Fe}^{2+}_{(aq)}]} = \frac{V_A}{V_B}$

↳ Tracer le graphe $E(\text{Fe}^{3+}_{(aq)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)}) = f(\log(\frac{[\text{Fe}^{3+}_{(aq)}]}{[\text{Fe}^{2+}_{(aq)}]}))$

↳ Modéliser la courbe obtenue par une droite et montrer que la loi de Nernst est vérifiée.

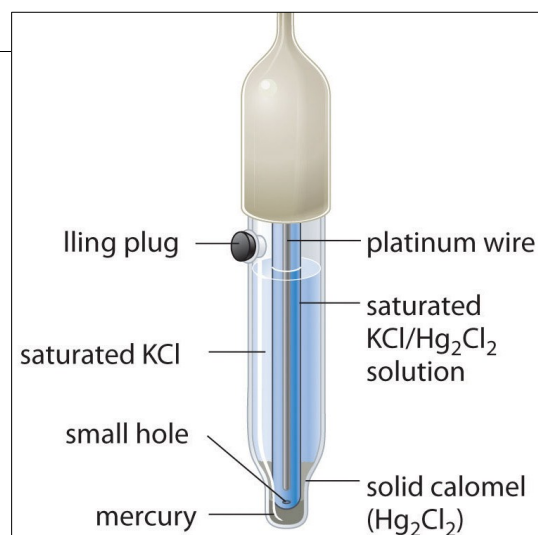
↳ En déduire une valeur du potentiel standard du couple : $E^0(\text{Fe}^{3+}_{(aq)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)})$

4. Électrode au calomel saturée

• L'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (KCl) est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$ lui-même en équilibre avec une solution de KCl saturée. On peut en déterminer le potentiel grâce à un fil de platine plongeant dans le mercure.

• Le potentiel pris par l'électrode dépend uniquement de la concentration en ions chlorure. La solution étant saturée, cette concentration est commune à toutes les ECS. Une telle électrode peut donc servir de référence.

Le potentiel de l'ECS à 25 °C par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de $E = 0,24 \text{ V}$.



• Lors de l'utilisation de cette électrode de référence, il faut prendre garde à ce que les ions de la solution ne viennent pas réagir avec les ions chlorure du KCl saturé et former un précipité dans le corps de l'électrode. Pour ce faire, on ajoute à l'ÉCS une allonge remplie de nitrate de potassium saturé.

• L'utilisation de l'allonge peut décaler le potentiel de l'ECS. On peut mesurer ce décalage de l'ordre du mV, à l'aide d'une autre électrode de référence.