



## Pôle Piles et Polarimétrie



- Déterminer des grandeurs standard de réaction par l'étude d'une pile
- Déterminer la stœchiométrie d'un complexe par l'étude d'une pile
- Déterminer une constante d'équilibre par polarimétrie

### 1- Étude thermique d'une pile

#### Présentation

La mesure de la tension à vide  $e$  d'une pile (c'est-à-dire sans que celle-ci ne débite) est réalisée en branchant seulement un voltmètre entre les électrodes. Cet appareil de mesure est conçu pour présenter une forte résistance d'entrée ce qui rend négligeable le courant circulant entre les électrodes pendant la mesure.

L'application des principes de la thermodynamique au système chimique qui constitue l'intérieur de la pile permet de relier l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$  et la tension à vide  $e$  :

$$\Delta_r G = -|v_e| F e$$

où  $|v_e|$  représente le nombre stœchiométrique des électrons dans l'équation de réaction obtenue par combinaison des demi-équations électroniques. Par convention, la tension à vide  $e$  est positive en cohérence avec une évolution spontanée du système dans le sens direct ( $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$ ).

Lorsque la tension à vide s'identifie à la tension à vide standard  $e^o$ , sa mesure renseigne sur l'enthalpie libre standard de réaction, dont la dépendance vis-à-vis de la température est affine dans l'approximation d'Ellingham.

$$\begin{cases} \Delta_r G^o = -|v_e| F e^o \\ \Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T \cdot \Delta_r S^o \end{cases} \Rightarrow e^o(T) = -\frac{\Delta_r H^o}{|v_e| F} + \frac{\Delta_r S^o}{|v_e| F} \times T$$

La pile étudiée met en jeu les couples oxydant-réducteur  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  et  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  dont les potentiels standard à 298 K valent respectivement  $-0,76$  V et  $+0,35$  V.



#### Appel examinateur qui pourrait être proposé à ce stade du TP

Choisir des électrodes à utiliser pour chacune des demi-piles.

Représenter l'allure de courbes courant-potentiel en lien avec le caractère spontané de la transformation mise en œuvre dans la pile, les systèmes étant supposés rapides. Légender ces courbes et faire apparaître la tension à vide de cette pile.

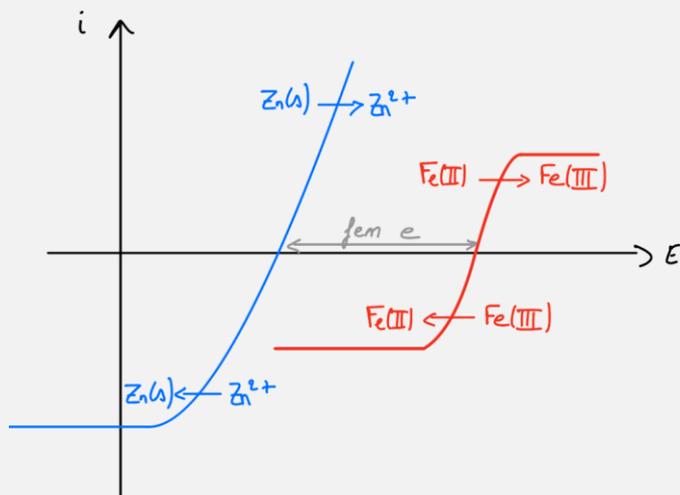
Indiquer l'équation de réaction modélisant le fonctionnement de cette pile dans le cas où celle-ci débite.

## Éléments de réponse

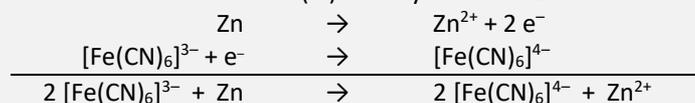
- Une demi-pile fait intervenir l'oxydant et le réducteur d'un couple donné. Une électrode est également nécessaire pour jouer le rôle d'interface entre l'électrolyte et le circuit électrique externe. Lorsque le réducteur du couple est un métal, celui-ci cumule les rôles de réducteur et d'électrode. C'est le cas du zinc dans le couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$ .

Lorsque le réducteur du couple n'est pas un métal, il faut faire appel à un métal inerte, le platine, afin qu'il joue le rôle d'électrode sans pour autant réagir avec une espèce chimique du milieu. L'électrode de platine est alors adaptée pour le couple  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

- Pour que l'évolution soit thermodynamiquement possible, il faut que le potentiel du couple du réactif oxydant soit supérieur à celui du couple du réactif réducteur. La force électromotrice (ou tension à vide) correspond à la différence des potentiels d'équilibre des deux couples.



- À partir des courbes précédentes, dans le cas où la pile débiterait un courant, les processus « actifs » seraient la réduction du fer(III) et l'oxydation du zinc.



## Réalisation des mesures



Fabriquer la pile en utilisant deux béchers identiques de 50 mL contenant chacun 30 mL de solution :

- À gauche : solution de sulfate de zinc ( $\text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$ ) à  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- À droite : mélange équimolaire  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  et  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  tous deux à  $2,5\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Dans un cristallisoir, introduire de l'eau chaude (autour de 50–60 °C) et un barreau aimanté.

Y introduire les béchers préalablement fixés afin qu'ils ne se renversent pas.

Compléter le montage avec un pont salin et un voltmètre.

Introduire un thermomètre dans l'un des deux béchers.

Mesurer la tension à vide de la pile « à la volée » lors du refroidissement du système.



**Exemples de questions qu'un examinateur pourrait poser pendant cette phase de manipulation**

*Pourquoi est-il important que les deux béchers soient identiques ?*

## Élément de réponse

En utilisant des béchers identiques, remplis tous les deux avec un même volume de solution aqueuse, on s'assure que les deux demi-piles aient des capacités thermiques proches et, par conséquent, des évolutions de température semblables.

## Exploitation des mesures

Exploiter les mesures réalisées pour déterminer les valeurs de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction. Commenter physiquement les valeurs obtenues.

## 2- Détermination de la formule d'un complexe

### Présentation

La mesure d'une tension à vide aux bornes d'une pile est également un moyen de déterminer des informations caractéristiques sur des complexes et des précipités. Dans le cas présent, l'objectif est de déterminer la stœchiométrie d'un complexe  $[Ag(NH_3)_p]^+$  et la valeur de sa constante thermodynamique de formation globale  $\beta$ .

La manipulation consiste en l'élaboration d'une « pile de concentration » c'est-à-dire d'une pile dont la tension à vide est induite par une différence de concentration d'une espèce chimique entre les deux compartiments. Dans le cas présent, le potentiel d'électrode dans chaque demi-pile sera exprimé en considérant le couple oxydant-réducteur  $Ag^+(aq)/Ag(s)$ . La concentration en ion argent sera modifiée par l'introduction d'ammoniaque (solution aqueuse d'ammoniac  $NH_3$ ).

### Réalisation des solutions



Constituer les piles en utilisant 2 béchers de 50 mL contenant respectivement :

À gauche : un volume quelconque de la solution de nitrate d'argent(I) à  $C = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

À droite : un mélange de :

- volume  $V_{Ag}$  de la solution de nitrate d'argent(I) ( $Ag^+, NO_3^-$ ) à  $C = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,
- volume  $V_{NH_3}$  d'ammoniaque à  $C' = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$
- volume  $V_{eau}$  d'eau permutée.

Pile	$V_{Ag}$	$V_{NH_3}$	$V_{eau}$
1	1	5	19
2	1	10	14
3	1	15	9
4	1	20	4

Les solutions seront prélevées à l'aide de burettes graduées collectives.

Mesurer la tension à vide de chacune de ces piles.



### Exemples de questions qu'un examinateur pourrait poser pendant cette phase de manipulation

Justifier le choix de l'électrode d'argent dans la constitution des demi-piles.

Prévoir la polarité de la pile pour branchement du voltmètre.

Faut-il étalonner le voltmètre/potentiomètre ?

Commenter les volumes et concentrations utilisés pour le compartiment de droite.

## Éléments de réponse

- Comme dit précédemment, le réducteur du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})$  est un métal et peut à ce titre jouer le rôle d'électrode.
- La concentration en ion argent est diminuée à droite par l'introduction d'un ligand qui complexe cet ion. Par conséquent, d'après l'expression du potentiel d'électrode fourni par la relation la Nernst, le potentiel d'électrode à droite est inférieur au potentiel d'électrode à gauche. Le pôle « + » est ici la demi-pile de gauche. La borne COM est ainsi branchée à l'électrode de droite.

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \right)$$

- Le potentiomètre n'est pas étalonné lorsqu'il est utilisé pour mesurer une tension. La situation serait différente si on l'utilisait pour mesurer un  $pH$  car il faudrait fournir à l'appareil les coordonnées de deux points afin de permettre de la conversion de la tension mesurée en  $pH$ .
- L'ammoniaque est 5 fois plus concentrée que la solution de nitrate d'argent. D'autre part, le volume introduit d'ammoniaque est au moins 5 fois supérieur à celui de la solution de nitrate d'argent. On en déduit que la quantité de matière d'ammoniac  $\text{NH}_3$  au moins 25 fois supérieure à celle de l'ion argent. Cela permet de simplifier les calculs en traitant la concentration d'ammoniac comme constante par la formation du complexe. Le réactif limitant est systématiquement l'ion argent. L'avancement volumique s'identifie à sa concentration dans le mélange dans l'hypothèse d'une transformation totale.

## Exploitation



Montrer, en supposant la formation du complexe quantitative, que la tension à vide de la pile peut s'écrire :

$$e = \frac{RT}{F} \log(25\beta) + p \frac{RT}{F} \log \left( \frac{C'V_{\text{NH}_3}}{V_{\text{tot}}C^\circ} \right)$$

Déduire des mesures effectuées la valeur de l'indice de coordination  $p$  et celle de la constante thermodynamique de formation globale  $\beta$  du complexe.

Critiquer positivement ou négativement l'hypothèse d'une formation quantitative du complexe.

## Élément de réponse

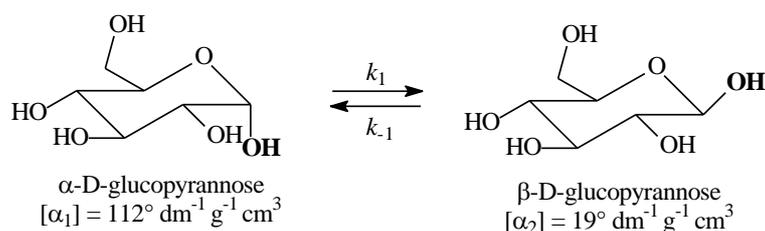
Les valeurs tabulées sont  $p = 2$  et  $\log(\beta) = 7,2$  à 298 K.

## 3- Détermination d'une constante d'équilibre par polarimétrie

### Présentation

Les solutions aqueuses de glucose présentent un mélange de deux hémiacétals. L'interconversion entre ces espèces est modélisée par l'équation de réaction ci-dessous, associée à la constante d'équilibre  $K^\circ(T)$ .

Les pouvoirs rotatoires spécifiques sont donnés à 20 °C et pour la raie D du sodium en solution aqueuse ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ ).



En vue de déterminer la valeur de la constante thermodynamique  $K^\circ$ , une solution aqueuse de glucose de concentration massique totale en glucose  $c_{tot} = 3,0 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  est fournie. La longueur de la cuve est  $\ell = 2 \text{ dm}$ .



**Appel examinateur qui pourrait être proposé à ce stade du TP**

Rappeler le principe de fonctionnement d'un polarimètre de Laurent.

Comment utilise-t-on ce polarimètre ? Quelles précautions prendre lors du remplissage d'une cuve ?

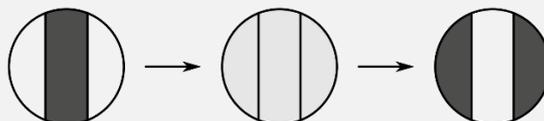
Caractériser la relation de stéréoisomérisation de configuration entre les espèces  $\alpha$  et  $\beta$  représentées. Commenter les valeurs tabulées de leurs pouvoirs rotatoires spécifiques.

Après avoir rappelé la relation de Biot, proposer un protocole expérimental pour déterminer les concentrations des espèces  $\alpha$  et  $\beta$  ainsi que la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ$  à la température du laboratoire.

La polarimétrie peut-elle être mise en œuvre pour réaliser un dosage par étalonnage ?

**Éléments de réponse**

- Un polarimètre de Laurent est constitué dans l'ordre de :
  - un polariseur dont le rôle est de polariser rectilignement un faisceau lumineux ;
  - une cuve contenant la solution dont on cherche à caractériser l'activité optique,
  - un analyseur dont le rôle est de déterminer l'angle de rotation du plan de polarisation à la suite de la traversée de la cuve.
- Avant de procéder à des mesures du pouvoir rotatoire, il faut régler le zéro en remplissant la cuve avec le solvant. Le zéro est obtenu en tournant l'analyseur jusqu'à observer une équipénombre. De part et d'autre de cette situation, on observe que c'est soit le centre de la figure, soit les parties latérales qui sont claires. Une fois le zéro réglé, on procède à la mesure du pouvoir rotatoire de la solution d'intérêt en l'introduisant dans la cuve. Le pouvoir rotatoire est calculé par différence entre l'angle lu sur le vernier pour le « zéro » et l'angle lu avec la solution étudiée.



Il ne doit pas y avoir de bulle d'air sur le trajet optique de la lumière à l'intérieur de la cuve. Les cuves sont remplies à ras-bord. La présence d'un renflement latéral permet d'y stocker une éventuelle bulle d'air. Une pastille en verre sert à fermer la cuve : elle doit être placée avant de visser le bouchon. Lors de son remplissage, il est judicieux de positionner la cuve verticalement et de la placer dans une éprouvette graduée ou un bécher haut pour maintenir cette position.



- Les espèces  $\alpha$  et  $\beta$  sont des diastéréoisomères. Par conséquent, leurs pouvoirs rotatoires spécifiques ne sont pas opposés.
- La loi de Biot s'écrit :  $\alpha = \sum_i [\alpha]_i^{D,20} \ell C_i$ . Pour le protocole : voir plus bas.
- À l'image des dosages par étalonnage en spectrophotométrie s'appuyant sur la relation de Beer-Lambert, la polarimétrie peut être utilisée pour le dosage d'une espèce chimique par étalonnage. Pour cela, il faut que le milieu ne contienne qu'une seule espèce optiquement active pour que le pouvoir rotatoire soit proportionnel à la concentration de cette espèce chimique  $\alpha = [\alpha]^{D,20} \ell C$ . Comme pour la relation de Beer-Lambert, la validité de la loi de Biot suppose que la solution ne soit pas trop concentrée.

## Réalisation des mesures

Allumer la lampe à vapeur de sodium au moins 10 minutes avant de procéder aux mesures.



Remplir la cuve avec de l'eau en la plaçant dans un récipient haut (bêcher ou éprouvette) pour la maintenir droite. Utiliser une pipette compte-gouttes pour assurer son remplissage à ras-bord sans débordement.

Sceller le tube avec la pastille en verre et visser le bouchon. Évacuer l'éventuelle bulle d'air dans le renflement latéral afin qu'elle ne soit pas sur le trajet optique.

Régler le zéro sur le polarimètre en recherchant l'équipénombre en tournant l'analyseur. Noter la valeur de l'angle de référence lu sur le vernier.

Vider et sécher la cuve (évacuer au maximum les gouttelettes d'eau sous peine de modifier la concentration de la solution de glucose qui va y être introduite ensuite).

Remplir la cuve avec la solution de glucose en renouvelant les précautions précédentes. Une fois la cuve remplie, rincer et sécher son extérieur pour éviter que la solution de glucose ne la rende collante.

Rechercher en manipulant l'analyseur le nouvel angle correspondant à l'équipénombre.

## Exploitation des mesures

Montrer que la valeur de la constante d'équilibre peut se calculer grâce à la relation ci-dessous :

$$K^o = - \frac{\alpha - [\alpha]_{\alpha}^{D,20} \ell C_{tot}}{\alpha - [\alpha]_{\beta}^{D,20} \ell C_{tot}}$$

### Élément de réponse

La valeur de référence est de l'ordre de 2 à 25 °C.