

## TP N°3 Vérification expérimentale de la loi de NERNST

### Principe

On se propose dans cette manipulation de vérifier expérimentalement la loi de NERNST pour le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ :

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT \ln 10}{F} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Pour cela, on ajoutera à une solution  $\text{FeCl}_3(\text{III})$  des quantités croissantes d'une solution de sel de Mohr  $\text{FeSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $6 \text{H}_2\text{O}$  (contenant des ions fer(II)) et on mesurera à chaque fois le potentiel d'une électrode de platine (électrode de mesure) par rapport à une électrode au calomel saturé (électrode de référence).

On ajoutera une solution d'acide sulfurique.

### Mode opératoire

#### Partie 1 :

Dans un bécher de 200 mL, verser 10 mL (prélevés à la pipette) de la solution de  $\text{Fe}^{3+}$  à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et 40 mL de la solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1 mol.L<sup>-1</sup> (prélevés au moyen d'une éprouvette). Brancher avec précaution les deux électrodes plongées dans cette solution aux bornes du millivoltmètre. Homogénéiser la solution à l'aide d'un agitateur magnétique. Remplir la burette de 25 mL avec la solution de  $\text{Fe}^{2+}$  de concentration 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

Ajouter la solution de  $\text{Fe}^{2+}$  à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> par incrément à la solution de  $\text{Fe}^{3+}$  à l'aide de la burette.

Après chaque addition, mesurer le potentiel de l'électrode de platine par rapport au potentiel de l'électrode de référence (le voltmètre affiche:  $E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{ECS}}$ ).

La valeur des incrément sera choisie de sorte que le *volume total* de la solution de  $\text{Fe}^{2+}$  versé soit successivement égal à:

Volume versé (mL)	1	2	5	8	10	15	20	25	30
-------------------	---	---	---	---	----	----	----	----	----

## Exploitation des résultats

1. Exprimer le rapport  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$  en fonction de  $V_0$ , volume initial de la solution de  $Fe^{3+}$  et de  $V$ , volume de la solution de  $Fe^{2+}$  ajouté.
2. Présenter les résultats sous la forme d'un tableau indiquant la valeur de la force électromotrice mesurée et les valeurs du potentiel d'électrode de platine pour chaque valeur du volume de solution  $Fe^{2+}$  ajouté.
3. Tracer la droite représentant au mieux la variation du potentiel d'électrode de platine en fonction de:

$$\log \left[ \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right]; E_{Pt} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = f \left( \log \left[ \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] \right)$$

4. Déterminer à partir du graphe la valeur du coefficient  $\ln 10 (RT)/F$  et la valeur du potentiel standard apparent  $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$  (en milieu  $H_2SO_4$ ). On donne  $E_{ECS} = 0,244$  V.  
Incertitudes ?
5. Pourquoi ajoute-t-on une solution d'acide sulfurique ?
6. Pourquoi parle-t-on de potentiel standard apparent ?