

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 Fe^{3+} à 0,1 mol.L⁻¹ et 40 mL de la solution H_2SO_4 à 1 mol.L⁻¹ (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 Fe^{2+} de concentration 0,1 mol.L⁻¹.

Ajouter la solution de Fe^{2+} à 0,1 mol.L⁻¹ par incréments à la solution de 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 incréments sera choisie de sorte que le *volume total* de la solution de 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:

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

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 ?