3 D.5



Vérification de la loi de NERNST : couples Fe³⁺ / Fe²⁺ et Ag⁺ / Ag

CAPES: 9-12-16-17-20-21-22	Durée: Préparation 20 min Manipulation 10 min ¹	Bibliog
	-paraeron 10 mm -	

Bibliographie : [13] [29] [68]

Prérequis	Objectifs				
Cavoir:	- Vérifier la loi de NERNET				

- déterminer un potentiel d'électrode et un potentiel de référence. Thème d'enseignement

Potentiels rédoxLoi de Nernst

- Notion d'électrode

100		-		
DV.	até	וזנ	Δ	
IVI.	รแจ	6 I I	U	

- utiliser un millivoltmètre :

effectuer une dilution.

fiole jaugée de 100 mL 1
erlen de 150 mL 2
bécher de 150 mL 1
burette, 25 mL
agitateur magnétique, barreau aimanté
millivoltmètre électronique
électrode de platine et d'argent
électrode au calomel saturée, ECS, (avec allonge de
protection pour l'étude du couple Ag⁺ / Ag)
pipette de 10 et 5 mL

Réactifs

 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, 6 H_2O , sel de MOHR ~ 0,4 g $Fe^{III}(NH_4)(SO_4)_2$ 12 H_2O , alun ferrique ammoniacal, ~ 0,5 g H_2SO_4 , solution à 1 mol·L⁻¹ AgNO₃, solution à 0,1 mol·L⁻¹

Principe

On mesure le potentiel par rapport à une électrode de référence. On exprime la valeur du potentiel de la solution en fonction du rapport des concentrations en ions Fe^{3+} et Fe^{2+} . On vérifie que la fonction $E = f(\log \lfloor Fe^{3+} \rfloor / \lfloor Fe^{2+} \rfloor)$ est une fonction affine, (ordonnée à l'origine proche de 0,68 V à 20° C en milieu sulfurique, pente proche de 0,06). De même pour $E = f(C_{Ag^{+}})$.

Mode opératoire

a) Préparation de 100 mL de solutions à 0,01 mol·L⁻¹ de sel de MOHR et d'alun de fer(III) ↔ 🖑

Peser à la balance analytique « *environ exactement* » 0,39 g de sel de MOHR. Introduire le solide dans une fiole jaugée de 100 mL, dissoudre dans 20 mL de solution à 1 mol·L⁻¹ d'acide sulfurique puis compléter le volume jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Homogénéiser par transvasement dans un erlen de 150 mL. Opérer de la même façon avec 0,48 g d'alun de fer(III) et d'ammonium à 12 H₂O.

b) Étude du couple Fe3+ / Fe2+ Ge7 19

Prélever (pipette jaugée) 20 mL de solution de sulfate de fer(III) et d'ammonium et transférer dans un bécher de 150 mL. Mettre en place les électrodes (platine et calomel, ECS).

Ajouter (burette) des volumes croissants de solution de sel de MOHR et mesurer le potentiel de l'électrode par rapport à l'électrode au « calomel saturée » après chaque ajout.

Tracer la courbe $E / V = f(\log_{10}R)$ avec $R = \lfloor Fe^{3+} \rfloor / \lfloor Fe^{2+} \rfloor$.

On pourrait compléter la droite ($\log_{10}R < 0$) en faisant la même manipulation avec 20 mL de solution de sel de MOHR (bécher) auxquels on ajouterait des volumes croissants de solution d'alun de fer(III) et d'ammonium (burette).

Avec la courbe tracée pendant la préparation et la collecte de deux couples de valeurs (E, R) devant le jury.

c) Étude de l'électrode Ag+ / Ag GA (1)

On suit l'évolution du potentiel d'électrode du couple Ag⁺ / Ag pour différentes concentrations en ions argent.

Diluer (pipette et fiole jaugée) la solution à 0,1 mol·L⁻¹ de nitrate d'argent de façon à préparer des solutions à différentes concentrations en ions Ag+ (voir tableau 3 D.5a).

Mesurer la différence de potentiel entre l'électrode d'argent et une électrode au « calomel saturée » munie d'une allonge de protection remplie d'une solution saturée en nitrate d'ammonium.

Tracer la courbe $E / V = f(\log_{10} C_{Ag^+})$.



Compléments théoriques

Électrode Pt|Fe3+|Fe2+ (électrode de 3me espèce)

Il s'agit d'une électrode dite « du 3me type ». La loi de NERNST a pour expression :

$$E = E^{0}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{nF} \log_{10} \left[\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right] = 0,68 + 0,059 \log_{10} \left[\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right]$$

avec 0,68 V pour valeur du potentiel de référence du couple Fe³⁺/Fe²⁺ en milieu sulfurique.

La mesure est effectuée avec une électrode au « calomel saturé » (ECS) donc $E = E_{\text{mesuré}} + E_{\text{ECS}}^{-1}$:

$$E / V = E_{\text{mesuré}} + 0.244$$

Rapport des concentrations

$$[Fe^{3+}] = V_{Fe^{3+}} C_{Fe^{3+}} / V_{total} \text{ et } [Fe^{2+}] = V_{Fe^{2+}} / V_{total} \text{ avec } V_{total} = V_{Fe^{3+}} + V_{Fe^{2+}} / V_{total}$$

Les concentrations des solutions sont choisies égales entre elles : le rapport prend une expression simple : $R = [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = V_{Fe^{3+}}/V_{Fe^{2+}}$



- Cette relation n'est plus valable si l'on ajoute de l'eau distillée pour que les électrodes soient correctement immergées.
- Ne pas oublier de ramener le potentiel à la valeur qu'il aurait par rapport à l'électrode de référence à hydrogène : que se passerait-il si l'on ne faisait pas la conversion?

On dresse alors le tableau des valeurs de $E / V = f(\log_{10}R)$.

Électrode Ag+|Ag (électrode de 1re espèce)

Pour le couple Ag⁺ / Ag, dont l'espèce réductrice est solide, la loi de NERNST a pour expression

$$E = E^{0}_{Ag^{+}/Ag} + \frac{RT}{F} \log_{10} a_{Ag^{+}} = 0.80 + 0.059 \log_{10} \gamma_{Ag^{+}} \lfloor Ag^{+} \rfloor$$

On étudie l'effet de la force ionique en complétant le volume à 100 mL dans la fiole jaugée :

- soit avec de l'eau distillée, et la force ionique n'est pas contrôlée ;
- soit avec une solution à $0,1 \text{ mol·L}^{-1}$ de nitrate de potassium : la force ionique de la solution est alors égale à $I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$ avec C_i , concentration des différents ions présents, z_i , charges de ces ions, ici, $z_i = 1$. D'où $I = \frac{1}{2} \Sigma C_i$ avec, pour la solution 2, C_{K^+} / mol·L⁻¹ = 90 (0,1)/100 = 9 10⁻¹. $C_{\text{NO}_3^-}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = [90\ (0,1) + 10\ (0,1)]/100 = 0,1 \text{ et } C_{\text{Ag}^+}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,01 \text{ d'où } I \approx 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Voir fiche 2 B.2, p. 101

On trouverait, pour le couple Fe³⁺ / Fe²⁺ un potentiel de référence qui serait inférieur de 0,24 V environ à la valeur tabulée. D'où la question, si souvent posée : « la droite est bonne mais l'ordonnée à l'origin en l'ordonnée à l'origin en la valeur tabulée. question, si souvent posée : « la droite est bonne mais l'ordonnée à l'origine est trop petite »...



pour la solution 3, $C_{\rm K^+}$ / mol·L⁻¹ = 95 (0,1)/100 = 9,5 10^{-2} , $C_{\rm NO_3^-}$ / mol·L⁻¹ = [95 (0,1) + 5 (0,1)]/100 soit 0,1 et $C_{\rm Ag^+}$ = 5 10^{-3} mol·L⁻¹, négligeable devant $C_{\rm K^+}$ et $C_{\rm NO_3^-}$ d'où $I \approx 0,1$ mol·L⁻¹ : l'ajout d'un très gros excès de solution à 0,1 mol·L⁻¹ de nitrate de potassium permet de maintenir la force jonique à la valeur constante de 0,1 mol·L⁻¹.

La loi de DEBYE-HÜCKEL 1 permet alors d'atteindre l'activité de la solution en ions Ag+:

$$a_{Ag^+} = \gamma_{Ag^+} \lfloor Ag^+ \rfloor$$

On peut utiliser les valeurs des coefficients d'activités tabulés pour différentes forces ioniques, voir [11], p. 162. Pour l'ion $Ag^+_{(aq)}$, le diamètre effectif est 2,5 10^{-8} cm d'où, pour I=0,1 mol·L⁻¹, la valeur de γ_{Ag^+} tabulée : $\gamma_{Ag^+}=0,75$.

Pour la solution « mère », ne contenant pas de nitrate de potassium, $C_{NO_3^-} = C_{Ag^+} = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ donc $I = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

On peut dresser le tableau 3 D.5a:

Tab. 3 D.5a: concentrations et activités des solutions d'ions Ag+.

Solution N°	1	2	3	4	5
Volume / N° solution	Solution « mère »	10 / N° 1	5 / N° 1	10 / N° 2	10 / N° 3
Volume final / H ₂ O		100	100	100	100
Concentration / mol·L ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻²	5 10 ⁻³	10 ⁻³	5 10-4
Volume final / KNO ₃		100	100	100	100
Activité	7,5 10 ⁻¹	7,5 10 ⁻³	3,75 10 ⁻³	7,5 10-4	3,75 10-4

On trace sur un même graphe les fonctions $E / V = f(C_{Ag^+})$ et $E / V = g(a_{Ag^+})$.

Compléments pratiques

Du fait de l'imprécision avec laquelle est connue la masse molaire du solide $Fe_2(SO_4)_3$, n H_2O , il est préférable d'utiliser de « l'alun ferrique ammoniacal », sulfate double de fer(III) et d'ammonium à 12 molécules d'eau. Pour effectuer cette expérience, on peut aussi préparer le mélange de fer(III) et de fer(II) par oxydation partielle d'une quantité connue de sel de MOHR (plus stable que le sulfate de fer(II) à 7 molécules d'eau) à l'aide de permanganate de potassium de concentration précise.

$$Fe^{3^{+}}_{(aq)} + e^{-} = Fe^{2^{+}}_{(aq)}$$

$$MnO_{4(aq)} + 8 H^{+}_{(aq)} + 5 e^{-} = Mn^{2^{+}}_{(aq)} + 4 H_{2}O_{(l)}$$

$$MnO_{4(aq)} + 8 H^{+}_{(aq)} + 5 Fe^{2^{+}}_{(aq)} = 5 Fe^{3^{+}}_{(aq)} + Mn^{2^{+}}_{(aq)} + 4 H_{2}O_{(l)}$$

On peut donc utiliser les valeurs obtenues lors d'un dosage potentiométrique de solution de sel de MOHR par une solution de permanganate de potassium : cela constitue un complément intéressant à l'exploitation du dosage effectué (manipulation 3 B.2).

Dans le cas de l'électrode Ag^+ / Ag, on suit l'évolution de E en fonction de la concentration. Il faut donc faire des dilutions aussi précises que possible, soit de la solution « mère », soit de l'une des solutions obtenues, ce qui relève de la pipette et de la fiole jaugée.

Pour les relations de DEBYE-HÜCKEL, voir [11], p. 160.

Compléments culturels

NERNST physico-chimiste allemand (1864-1941) est l'auteur de la théorie sur la force électromotrice des piles (loi de NERNST, 1889) énoncée à la suite de ses études sur la dissociation des électrolytes.

Il inventa une lampe à incandescence, qui porte son nom, et un piano à amplification électronique.

Il reçut le prix NOBEL en 1920 pour ses travaux en thermodynamique et sa formulation, 1906, du 3^{ème} principe de la thermodynamique selon lequel l'entropie de tout système est nulle à la température de 0 K.



Mesures

Électrode Pt|Fe3+|Fe2+

Les valeurs de potentiel mesurées entre l'électrode de platine et l'électrode au calomel sont ramenées à l'électrode à hydrogène (tableau 3 D.5b). On porte $E_{\rm ENH}$ / V = f (log₁₀R) R étant le rapport des concentrations en fer(III) et fer(II) : R = $\lfloor {\rm Fe^{3+}} \rfloor / \lfloor {\rm Fe^{2+}} \rfloor$.

Tab. 3 D.5b: évolution du potentiel d'électrode en fonction du rapport Fe3+ / Fe2+.

V/mL	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0
E _m /V	0,594	0,500	0,480	0,468	0,460	0,455	0,451	0,447
log(10)R		1,000	0,699	0,523	0,398	0,301	0,222	0,155
E _{ENH} / V	0,838	0,744	0,724	0,712	0,704	0,699	0,695	0,691
V/mL	16,0	18,0	20,0	22,0	24,0			The state of the s
E _m /V	0,443	0,440	0,437	0,435	0,433	got kst		
log(10)R	0,097	0,046	0,000	-0,041	-0,079			
E _{ENH} / V	0,687	0,684	0,681	0,679	0,677			

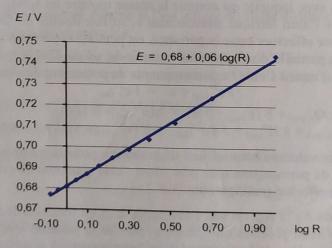


Fig. 3 D.5a: évolution du potentiel d'électrode en fonction du rapport Fe³⁺ / Fe²⁺.

Ordonnée à l'origine (0,68 V) et pente (0,06) sont en parfait accord avec les valeurs attendues.

Électrode Ag+|Ag

Là encore, les valeurs de potentiel mesurées entre l'électrode d'argent et l'électrode au calomel sont ramenées à l'électrode à hydrogène (tableau 3 D.5c). On porte sur le même graphe, figure 3 D.5b, $E_{\rm ENH}$ / V = f ($C_{\rm Ag^+}$) et $E_{\rm ENH}$ / V = g ($a_{\rm Ag^+}$).

Tab. 3 D.5c : évolution du potentiel d'électrode en fonction de la concentration des solutions d'ions Ag+.

Solution N°	1	2	3	4	5
C _{Ag} ⁺ / mol·L ⁻¹	1,00E-01	1,00E-02	5,00E-03	1,00E-03	5,00E-04
$log_{10}(C_{Ag^+})$	-1,00	-2,00	-2,30	-3,00	-3,30
(a _{Ag} +)	7,50E-02	7,50E-03	3,75E-03	7,50E-04	3,75E-04
log ₁₀ (a _{Ag} +)	-1,12	-2,12	-2,43	-3,12	-3,43
E _{ENH} / V	0,739	0,690	0,670	0,629	0,611

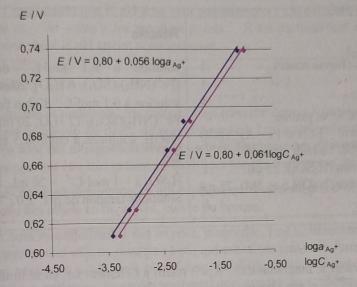


Fig. ; 3 D.5b : variation du potentiel d'électrode pour le couple Ag^+ / Ag en fonction des logarithmes de la concentration (\mathcal{C}) et de l'activité (a) en ions Ag^+ .

On voit que les résultats en fonction de la concentration sont très corrects, $E_{Ag^+/Ag}^0$ égal à la valeur tabulée et pente proche de 0,059 : on peut assimiler concentration et activité.