

	APP	ANA	REA	VAL	COM	SECU

Lorsqu'on plonge une électrode dans une solution contenant des ions, un courant électrique peut se créer grâce à une réaction **d'oxydoréduction**. Le potentiel électrique mesuré dépend alors de la nature des ions présents et de leur concentration.

La **loi de Nernst** permet de prévoir comment ce potentiel varie en fonction de la concentration des espèces chimiques impliquées. Elle est très utile pour comprendre le fonctionnement des piles et des électrodes.

↳ Dans ce TP, nous allons vérifier expérimentalement la loi de Nernst. Nous mesurerons le **potentiel d'électrodes** dans des solutions de concentrations différentes et comparerons les résultats obtenus aux valeurs théoriques calculées avec la loi de Nernst, pour confirmer si cette loi est bien respectée. Des informations sur l'électrode au calomel saturée se trouvent en fin de TP

## I. Travail Avec L'électrode D'argent

### I.1. Travail Préparatoire

- Schématiser l'électrode du couple  $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} / \text{Ag}_{(\text{s})}$  et 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 ?

### I.2. Vérification Avec L'électrode D'argent

#### Manipulation

- À partir de la solution mère C de nitrate d'argent à  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , préparer par dilution des solutions de nitrate d'argent à  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  et  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

#### Manipulation

- Mesurer le potentiel de l'électrode d'argent par rapport à celui de l'électrode de référence, lorsque les deux électrodes sont introduites 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.

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

#### Manipulation

- 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, les graphes  $E(\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} / \text{Ag}_{(\text{s})}) = f(\log [\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}])$  pour les deux températures.

↳ 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 :  $E^0(\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} / \text{Ag}_{(\text{s})})$

## II. Travail Avec L'électrode De Platine Et Le Couple $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$

### II.1. Travail Préparatoire

Le couple étudié est  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$

↪ Écrire la demi-équation électronique correspondante.

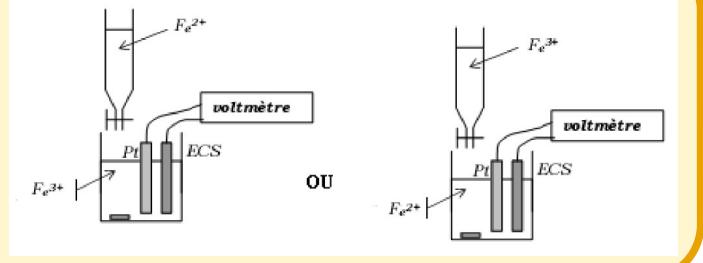
↪ Quel est l'oxydant du couple ? Quel est le réducteur du couple ?

↪ Donner l'expression du potentiel du couple  $E(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})})$  en fonction du potentiel standard  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})})$  et des concentrations en solution  $[\text{Fe}^{3+}]$  et  $[\text{Fe}^{2+}]$

### II.2. Vérification Expérimentale

#### Manipulation

- A une solution de  $\text{Fe}^{3+}$  de concentration  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute progressivement une solution de  $\text{Fe}^{2+}$  de concentration  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- A chaque ajout, on mesure précisément la tension entre l'électrode au calomel saturée (ECS) servant de référence et l'électrode de platine.



Compléter alors les 5 premières colonnes du tableau suivant .

On inverse le composé présent dans le bêcher et celui ajouté à la burette pour obtenir d'autres mesures.

↪ Compléter alors le tableau.

V( $\text{Fe}^{2+}$ )	20	20	20	20	20	40	60	80	100
V( $\text{Fe}^{3+}$ )	20	40	60	80	100	20	20	20	20
[ $\text{Fe}^{2+}$ ]									
[ $\text{Fe}^{3+}$ ]									
Log([ $\text{Fe}^{3+}$ ]/[ $\text{Fe}^{2+}$ ])									
$E_{\text{mesuré}}$									
$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$									

### II.3. Exploitation Des Mesures

Tracer à l'aide d'un logiciel de traitement des données, le graphe  $E(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})})$  en fonction de  $\log([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$

↪ 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 :  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})})$

### **III. 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.

