

RELATION DE NERNST - TP

1. Rappels théoriques : relation de Nernst

- De même que les réactions associées aux couples acido-basiques, ou celles associées aux dissociations des complexes, les réactions d'oxydo-réduction ("redox") peuvent être décrites comme des équilibres.
- Compte tenu de la description des réactions redox à l'aide de "demi-réactions" (qui sont réelles en cas d'électrolyse, mais virtuelles dans les autres cas). Du fait de la description des demi-réactions à l'aide de potentiels redox (et non de constantes d'équilibre), le raisonnement est tout de même un peu différent.
- Pour une demi-réaction de la forme : $\sum v_i A_i + v_e e^- \rightleftharpoons \sum v'_j A'_j$, le potentiel redox est décrit par la relation de Nernst, où E^0 est le potentiel redox "standard" (ou "de référence") du couple considéré :

$$E = E^0 + \frac{RT}{v_e F} \ln \left(\frac{\prod [A_i]^{v_i}}{\prod [A'_j]^{v'_j}} \right) = E^0 + \frac{\beta}{v_e} \log \left(\frac{\prod [A_i]^{v_i}}{\prod [A'_j]^{v'_j}} \right)$$

avec : $F = 96485 \text{ C (faraday)}$ et $\beta = \ln(10) \frac{RT}{F} = 0,058 \text{ V}$ (pour $T = 20^\circ\text{C}$).

- Par exemple : \diamond pour $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ on obtient $E = E^0 + \beta \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}} \right)$;


$$\diamond \text{ de même pour } \text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^- \text{ on obtient } E = E^0 + \frac{\beta}{2} \log \left(\frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2}} \right).$$

\diamond remarque : pour les solides et le solvant, on utilise une "activité chimique" égale à 1 (dégénérescence) ; ainsi pour le couple $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$ on obtient : $E = E^0 + \frac{\beta}{2} \log([\text{Fe}^{2+}])$.

2. Partie expérimentale : préparation des solutions mères

\diamond remarque : il est mieux que chaque mélange testé soit préparé en deux ou trois exemplaires et mesuré par plusieurs groupes (on peut commencer avec deux, puis ne remesurer qu'en cas de désaccord) :

- \diamond la comparaison de plusieurs exemplaires d'un mélange renseigne sur la précision de préparation ;
- \diamond la comparaison d'un même mélange par plusieurs groupes renseigne sur la précision de mesure.

 remarque : il faut répartir la préparation sur l'ensemble des groupes pour préparer juste assez de solutions mères sans gaspillage ; un litre de chaque solution mère au maximum (incluant une bonne marge) :

- \diamond la première manipulation nécessite environ 280 mL de chaque solution mère, à multiplier par deux ou trois selon le nombre d'exemplaires de chaque mélange ;
- \diamond la deuxième manipulation nécessite environ 20 mL de chaque solution mère.

\diamond remarque : préparer le soluté dans un "sabot de pesée", le transvaser dans le récipient jaugé, ajouter assez de solvant pour le dissoudre, puis compléter avec le solvant au trait de jauge et mélanger.

• Solution (1) : sel de Mohr $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à la concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (de Fe^{2+}) : peser 9,80 g de cristaux pour 250 mL de solution ; dissoudre dans une solution de H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (relativement acide car les ions Fe^{2+} donnent des complexes et des précipités avec le ligand OH^-).

\diamond remarque : à défaut de sel de Mohr, on peut utiliser du sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: peser 6,95 g de cristaux pour 250 cm^3 de solution ; dissoudre dans une solution de H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

• Solution (2) : alun ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ à la concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (de Fe^{3+}) : peser 12,05 g de cristaux pour 250 mL de solution ; dissoudre dans une solution de H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (relativement acide car les ions Fe^{3+} donnent des complexes et des précipités avec le ligand OH^-).

♦ remarque : à défaut d'alun ferrique, on peut utiliser du chlorure ferrique FeCl_3 en solution concentrée (proportion massique : 41 % ; densité : 1,45) : à l'aide d'une pipette GRADUÉE, prélever 6,8 mL de solution concentrée pour 250 mL de solution ; dissoudre dans une solution de H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

3. Influence des concentrations de l'oxydant et du réducteur sur le potentiel redox

• On étudie ici, en fonction des concentrations, le potentiel redox du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (avec une électrode de mesure en platine, inattaquable).

☞ remarque : en fait, on mesure la différence de potentiel $U = E - E_{\text{ref}}$ entre l'électrode de mesure et une électrode de référence à potentiel E_{ref} constant.

• On utilise ici une électrode de référence au calomel (chlorure mercureux) : $\{\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Cl}^- (\text{KCl saturé})\}$ dont le "potentiel" (redox) est $E_{\text{ref}} = 0,246 \text{ V}$ à $\approx 20^\circ\text{C}$. Cette électrode, fonctionnant avec le couple redox $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$, est dans un tube de verre contenant une solution d'ions Cl^- dont la concentration est maintenue à une valeur constante en ajoutant KCl à saturation ; elle est au contact indirect de la solution étudiée par l'intermédiaire d'une paroi poreuse située en bas du tube de verre.

• Brancher les deux électrodes sur le pH-mètre/mV-mètre, puis les placer sur le support.

♦ remarque : comme pour toutes les mesures en solution aqueuse, il faut soigneusement rincer et essuyer les électrodes entre les différentes mesures.

• Par mélange des solutions mères (1) et (2), préparer différentes solutions (travail à répartir sur les différents groupes) :

(1)	100 mL	60 mL	50 mL	30 mL	20 mL	10 mL	5 mL	2 mL	1 mL
(2)	1 mL	2 mL	5 mL	10 mL	20 mL	30 mL	50 mL	60 mL	100 mL

♦ remarque : il faut ne pas utiliser trop longtemps les solutions de Fe^{2+} très diluées, car ces ions sont oxydés en Fe^{3+} par O_2 dissous.

• Mesurer $U = E - E_{\text{ref}}$ et en déduire E ; représenter la variation de E en fonction de $\log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$; peut-on en déduire E^0 et vérifier que $\nu_e = 1$?

♦ remarque : les mesures sont perturbées par la formation de "complexes" avec SO_4^{2-} (et un peu NH_3 et/ou Cl^- , selon les solutions utilisées) ; en considérant $\text{p}K_d = 2,3$ pour Fe^{2+} ainsi que $\text{p}K_{d1} = 4,15$ et $\text{p}K_{d2} = 1,3$ pour Fe^{3+} , on obtient $E^0_{\text{eff}} \approx 0,67 \text{ V}$ pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ alors que $E^0 = 0,77 \text{ V}$.

4. Influence du pH (complexation et précipitation) sur le potentiel rédox

4.1. Principe

• Quand le pH devient moins acide, l'augmentation de $[\text{OH}^-]$ provoque la formation des complexes $\{\text{FeOH}\}^{2+}$, $\{\text{Fe}(\text{OH})_2\}^+$ et $\{\text{FeOH}\}^+$, puis des précipités $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$; ceci a pour effet de diminuer $[\text{Fe}^{3+}]$ et $[\text{Fe}^{2+}]$. Par ailleurs, les différents complexes et précipités de Fe(III) interviennent "avant" ceux de Fe(II), c'est-à-dire à des pH moins basiques ; le rapport $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ diminue donc quand le pH augmente et le potentiel redox diminue aussi.

4.2. Étalonnage du pH-mètre

• On veut ici mesurer à la fois le potentiel redox et le pH ; le pH est mesuré par l'intermédiaire de la différence de potentiel entre l'électrode de verre et l'électrode de référence.

• Brancher l'électrode de verre sur le pH-mètre/mV-mètre, puis la placer sur le support (qui porte donc maintenant trois électrodes, même si deux d'entre elles sont éventuellement combinées dans une même "cellule" en verre) ; mettre la mesure en position pH-mètre.

♦ remarque : pour l'étalonnage, on peut éventuellement enlever temporairement du support l'électrode "redox" (de platine ou de fer), afin de simplifier le rinçage ; mais il faut ne pas oublier de la remettre après.

• Étalonner avec des solutions tampon de $\text{pH} \approx 7$ puis $\text{pH} \approx 4$ (les détails de la procédure dépendent du modèle de pH-mètre). Rincer et essuyer (délicatement) les électrodes.

♦ remarque : à la fin de la séance, l'électrode de verre et l'électrode de référence doivent être rincées et placées dans l'eau distillée (pour éviter le dessèchement).

4.3. Manipulation

• En partant d'un mélange (nettement acide) de 20 mL de solution (1) et 20 mL de solution (2), on fait varier le pH en ajoutant une solution de soude. On mesure alors la variation de E en fonction du pH : il faut mesurer à la fois le "potentiel" (rédox) et le pH, on peut de plus éventuellement mesurer le volume de solution de soude ajouté (l'étude est effectuée en fonction du pH, mais on peut préciser l'effet de dilution).

• Compte tenu de la concentration relativement forte en acide, on utilise au départ (et à la fin) une solution concentrée de soude (2 mol.L^{-1}) ; il ne faut toutefois pas en ajouter trop à la fois si on veut obtenir des mesures assez rapprochées (suivre la variation du pH).

Par contre, la neutralisation de l'acide par les ions OH^- augmente le pH avec un brusque saut à l'équivalence ; pour obtenir des mesures assez rapprochées (variations du pH par $\approx 0,5$), il est donc nécessaire d'utiliser une solution plus diluée ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) pour obtenir une variation modérée entre $\text{pH} \approx 4$ et $\text{pH} \approx 9$.

♦ remarque : il y a un minuscule saut de pH pour $V \approx 20 \text{ mL } (\text{H}^+)$, puis un brusque saut de pH pour $V \approx 22 \text{ mL } (\text{Fe}^{3+})$ où la **solution diluée est nécessaire**, enfin un petit saut de pH pour $V \approx 24 \text{ mL } (\text{Fe}^{2+})$.

• Préparer deux burettes avec des solutions de soude respectivement à 2 mol.L^{-1} et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Placer les trois électrodes (pH-métrie et potentiométrie) dans la solution.

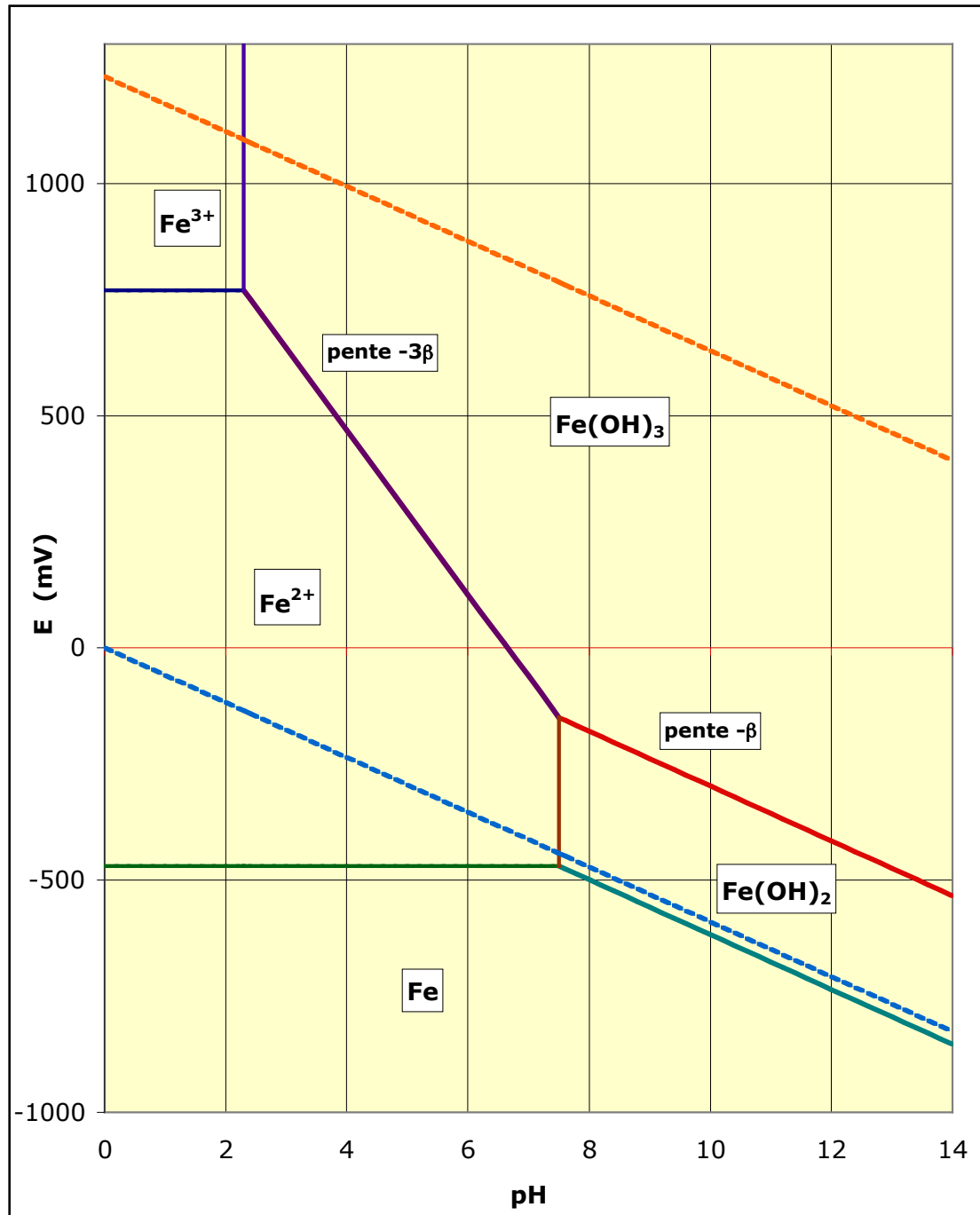
• Mettre en marche l'agitateur, mesurer $U = E - E_{\text{ref}}$ (pour en déduire E) et le pH au fur et à mesure de l'addition de solution de soude.

♦ remarque : sur certains appareils, il peut être nécessaire de basculer à chaque fois la mesure en mV-mètre puis pH-mètre.

◊ remarque : il peut être utile d'attendre un peu la stabilisation du mélange après chaque addition de solution de soude ; il faut toutefois ne pas trop attendre si on veut limiter l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} par O_2 dissous quand l'acidité diminue (ainsi que la pollution de la soude par le CO_2 de l'air).

👁 En fin de manipulation, **rincer les électrodes avec une solution d'acide** (puis avec de l'eau distillée) pour éliminer les précipités.

- Tracer la courbe de variation du potentiel E en fonction du pH et interpréter qualitativement les variations du potentiel causées par l'influence du ligand OH^- (l'interprétation détaillée correspond au programme de seconde année) :



RELATION DE NERNST - TP

Matériel

Pour chaque groupe “concentrations” (5 groupes)

1 mV-mètre
 1 support avec :
 référence au calomel (KCl saturé)
 électrode de platine

Pour chaque groupe “pH” (5 groupes)

1 pH-mètre/mV-mètre
 1 multimètre
 1 support avec :
 référence au calomel (KCl saturé)
 électrode de verre
 électrode de platine
 40 mL de solution tampon pH \approx 4
 40 mL de solution tampon pH \approx 7
 2 burettes graduées 25 mL sur support

Pour tous les groupes (10 groupes)

1 pipette GRADUÉE 10 mL
 1 propipette
 1 agitateur magnétique (+ barreau)
 1 pissette à eau distillée
 1 bécher \approx 200 mL
 3 béchers \approx 100 mL
 1 éprouvette graduée \approx 100 mL
 1 spatule
 1 fiole jaugée 250 mL

Au bureau

papier pour essuyer	un paquet
eau distillée (réserve)	3 L
solution $\text{H}_2\text{SO}_4 \approx 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$	3 L
solution $\text{NaOH} \approx 2 \text{ mol.L}^{-1}$	1,5 L
solution $\text{NaOH} \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	1,5 L
cristaux de sel de Mohr	250 g
(à défaut : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	200 g)
cristaux d'alun ferrique	300 g
(à défaut : solution de FeCl_3 à 41 %	200 mL)
balance électronique à lecture directe	une peut suffire
feutres pour verre	