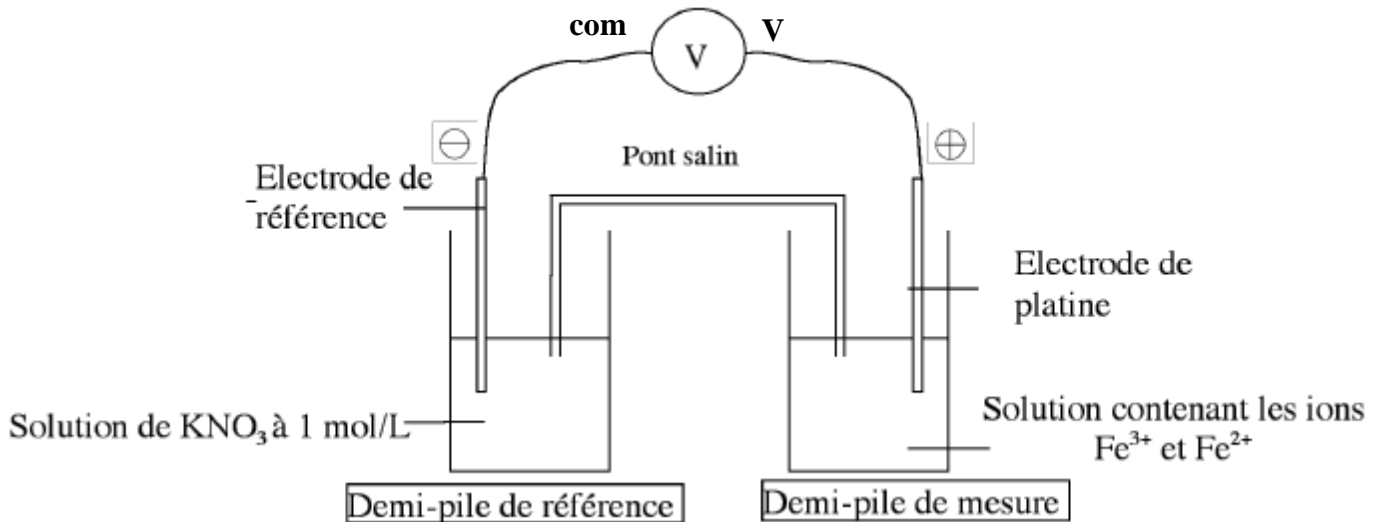


Vérification de la relation de Nernst par l'étude d'une pile - CORRIGE

1-



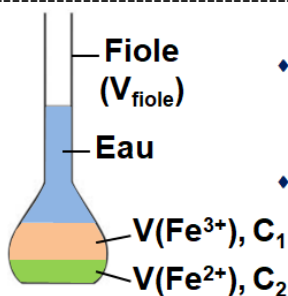
Remarque: la différence de potentiel qu'on souhaite relever via le voltmètre est $E_{\text{mesure}} - E_{\text{référence}}$. Cela implique nécessairement que l'électrode de platine (électrode de mesure) soit reliée à la borne « V » du voltmètre et que l'électrode de référence soit reliée à la borne « com » de ce voltmètre car **le voltmètre mesure la différence « $E_{1/2 \text{ pile reliée au V}} - E_{1/2 \text{ pile reliée au COM}}$ ».**

2-

Demi-équation électronique de réduction : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

A 25 °C, le potentiel de Nernst associé vaut : $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$

3-



$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{n(\text{Fe}^{3+})}{V_{\text{fiole}}} \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = \frac{C_1 \cdot V(\text{Fe}^{3+})}{V_{\text{fiole}}}$$

$$\text{De même, } [\text{Fe}^{2+}] = \frac{C_2 \cdot V(\text{Fe}^{2+})}{V_{\text{fiole}}}$$

4-

On a donc : $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{\frac{C_1 \times V(\text{Fe}^{3+})}{V_{\text{fiole}}}}{\frac{C_2 \times V(\text{Fe}^{2+})}{V_{\text{fiole}}}} \right)$

Soit : $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{C_1 \times V(\text{Fe}^{3+})}{C_2 \times V(\text{Fe}^{2+})} \right)$

Et comme $C_1 = C_2$ et que $a = \frac{V(\text{Fe}^{3+})}{V(\text{Fe}^{2+})}$, on aboutit à : $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log (a)$

5-

La fem e de la pile étudiée est donnée par la relation : $e = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E_{\text{référence}}$.

Ici, on a donc : $e = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log (a) - E_{\text{référence}}$.

Ou encore : $e = 0,06 \log (a) + E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E_{\text{référence}}$.

6-

$$e = \underbrace{0,06}_{\text{Ordonnée}} \log (a) + \underbrace{E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - E_{\text{réf}}}_{\text{Constante = ordonnée à l'origine du graphe } e = f(\log(a))}$$

Coefficient directeur du graphe $e = f(\log(a))$ pour 1 e⁻ échangé entre Fe³⁺ et Fe²⁺

Importation des bibliothèques utiles :

```
import numpy as np # Pour faire des calculs, des tableaux
import matplotlib.pyplot as plt # Pour tracer des graphiques
```



→ La fonction **np.log(x)** calcule la valeur de $\ln(x)$.
→ Pour demander la valeur de $\log(x)$ en base 10, il faut écrire le code : **np.log10(x)**

Valeurs expérimentales :

```
e = np.array([0.506,0.473,0.515,0.490,0.468,0.483,0.498,0.512])
V3 = np.array([10,5,20,10,5,10,20,25])
V2 = np.array([10,20,10,20,25,25,20])
```

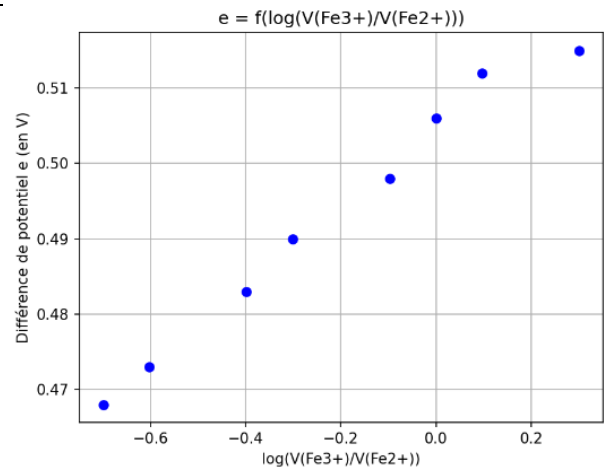
Tableau des différentes valeurs de différences de potentiel (en V)
Tableau des différentes valeurs de volumes de solution de chlorure de fer III (en mL)
Tableau des différentes valeurs de volumes de solution de sel de Mohr (en mL)

Grandeurs qui seront portées sur les axes du graphique :

```
x = np.log10(V3/V2) # Grandeur qui sera portée en abscisse du graphique
y = e # Grandeur qui sera portée en ordonnée du graphique
```

Tracé du graphique :

```
plt.plot(x,y,'bo') # Choix des axes du graphique et du style de points
plt.xlabel('log(V(Fe3+)/V(Fe2+))') # Titre de l'axe des abscisses
plt.ylabel('Différence de potentiel e (en V)') # Titre de l'axe des ordonnées
plt.title('e = f(log(V(Fe3+)/V(Fe2+)))') # Titre du graphique
plt.grid() # Commande pour afficher une grille
plt.show() # Commande pour afficher le graphique
```



7- On obtient le graphique $e = f(\log(a))$ représenté ci-contre. Les points semblent relativement bien alignés, **en accord avec la fonction affine attendue.**

Régression linéaire :

```
p = np.polyfit(x, y, 1) # Régression linéaire de y en fonction de x
y_reg = p[0]*x + p[1] # Equation de la droite de régression, avec p[0] le coefficient directeur et p[1] l'ordonnée à l'origine
```

Affichage des paramètres de la régression :

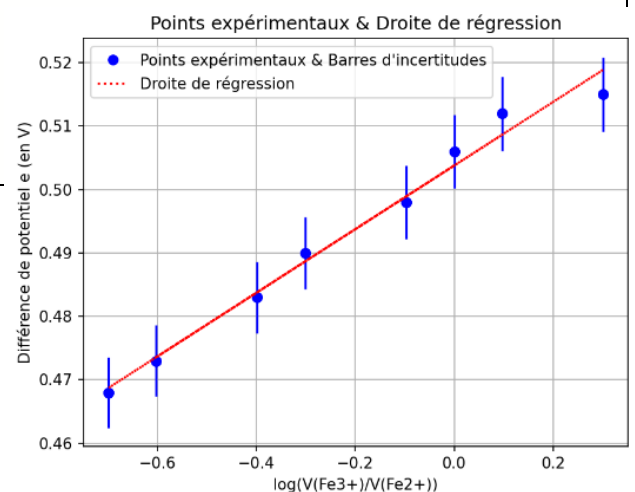
```
print(f"Coefficient directeur : {p[0]} (en V)") # Affichage du coefficient directeur de la droite y_reg = f(x)
print(f"Ordonnée à l'origine : {p[1]} (en V)") # Affichage de l'ordonnée à l'origine de la droite y_reg = f(x)
```

Incertitude sur la valeur mesurée de la différence de potentiel :

```
u_e = (0.6/100*e + 0.002)/np.sqrt(3) # Expression de l'incertitude à partir de la notice du voltmètre
```

Superposition de la Droite de régression & des Points expérimentaux avec leur barre d'incertitude verticale :

```
plt.errorbar(x, y, yerr = 2*u_e,fmt='b,') # Représentation des barres d'erreurs verticales pour chaque point expérimental du graphique y = f(x)
plt.plot(x,y,'bo', label = "Points expérimentaux & Barres d'incertitudes") # Représentation des points expérimentaux y = f(x) avec des points bleus
plt.plot(x,y_reg,'r-', label = "Droite de régression") # Représentation de la droite de régression y_reg = f(x) en pointillés rouges
plt.xlabel('log(V(Fe3+)/V(Fe2+))') # Titre de l'axe des abscisses
plt.ylabel('Différence de potentiel e (en V)') # Titre de l'axe des ordonnées
plt.title('Points expérimentaux & Droite de régression') # Titre du graphique
plt.grid() # Commande pour afficher une grille
plt.legend() # Commande pour afficher une légende
plt.show() # Commande pour afficher le graphique
```



8- Le graphique obtenu montre que les barres d'incertitudes verticales de chaque point expérimental couvrent la droite de régression linéaire.

On en déduit donc que **la régression linéaire valide le modèle affine et donc, par la même occasion, la relation de Nernst.**

9- Coefficient directeur : 0.05018818297696843 (en V)
Ordonnée à l'origine : 0.50378352718125 (en V)

• Le **coefficient directeur** de la droite de régression linéaire vaut **0,05 V**, ce qui est proche du 0,06 V attendu lorsque **1 seul électron est échangé entre oxydant et réducteur.**

• L'ordonnée à l'origine de la droite de régression linéaire vaut 0,50 V.

On a donc : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E_{\text{référence}} = 0,50 \text{ V}$, soit $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_{\text{référence}} + 0,50 \text{ V}$

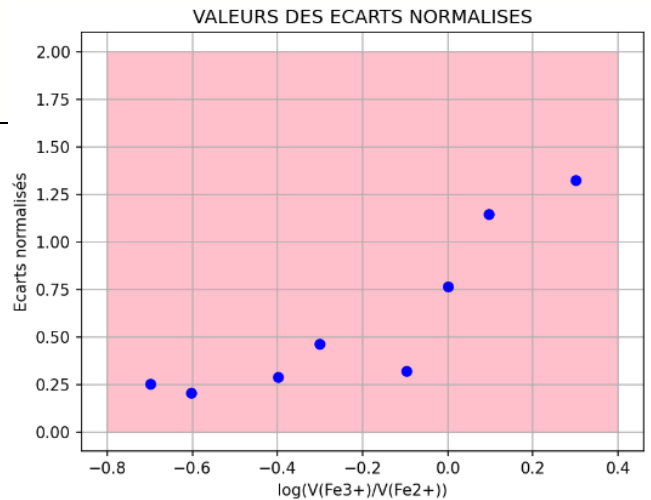
A la température de 25 °C à laquelle nous avons fait l'expérience, $E_{\text{référence}} = 0,208 \text{ V}$. On en déduit donc que $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,71 \text{ V}$

Formule qui calcule l'écart normalisé entre y et y_reg pour chaque point expérimental :

$EN = \text{np.abs}(y - y_{\text{reg}}) / u_e$

Représentation graphique des écarts normalisés de chaque point expérimental :

```
plt.plot(x, EN, 'bo') # Représentation par un point bleu de l'écart normalisé pour chaque point expérimental
plt.fill_between([-0.8, 0.4], [2, 2], color='pink') # Trame de fond rose associée au domaine des écarts normalisés acceptables (EN < 2)
plt.xlabel('log(V(Fe3+)/V(Fe2+))') # Titre de l'axe des abscisses
plt.ylabel('Ecart normalisés') # Titre de l'axe des ordonnées
plt.title('VALEURS DES ECARTS NORMALISES') # Titre du graphique
plt.grid() # Affichage d'une grille
plt.show() # Affichage du graphique
```



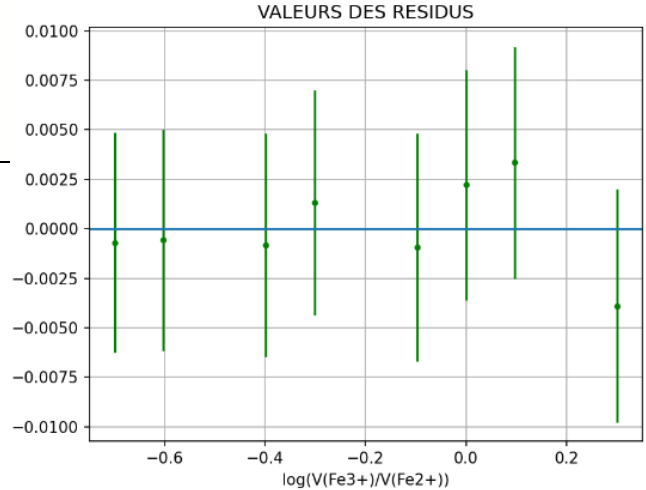
10- On constate que **tous les points expérimentaux sont dans la zone rose caractéristique d'un écart normalisé inférieur à 2**. Cela montre que la régression linéaire valide le modèle affine.

Formule qui calcule le résidu entre y et y_reg pour chaque point expérimental :

$R = y - y_{\text{reg}}$

Représentation graphique des résidus de chaque point expérimental :

```
plt.errorbar(x, R, yerr = 2*u_e, fmt='g') # Rajoute ± l'incertitude-type sur chaque valeur de résidu et trace une barre verticale correspondante
plt.axhline() # Trace la droite d'équation "Résidu = 0"
plt.xlabel('log(V(Fe3+)/V(Fe2+))') # Titre de l'axe des abscisses
plt.ylabel('résidus (± 2 incertitudes-types)') # Titre de l'axe des ordonnées
plt.title('VALEURS DES RESIDUS') # Titre du graphique
plt.grid() # Affichage d'une grille
plt.show() # Affichage du graphique
```



11- On constate que **toutes les barres verticales interceptent la droite d'équation « Résidu = 0 »**. Cela montre que la droite de régression valide le modèle affine.

12- Pour le couple $\text{AgCl}_{(s)} / \text{Ag}_{(s)}$, la demi-équation de réduction s'écrit : $\text{AgCl}_{(s)} + e^- = \text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$
NB : pour équilibrer des éléments chimiques autres que O et H, il faut ajouter des espèces chimiques qui sont présentes dans le milieu étudié. Ici, on équilibre par exemple l'élément chlore avec des ions chlorure $\text{Cl}^-_{(aq)}$ car ces ions sont effectivement présents dans l'électrode de référence (voir schéma).

A 25 °C, le potentiel de Nernst associé vaut : $E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) + 0,06 \log \left(\frac{C^\circ}{[\text{Cl}^-]} \right)$

13- A 25 °C, on connaît $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,222 \text{ V}$ et $E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,208 \text{ V}$.

En reformulant l'expression de $E(\text{AgCl}/\text{Ag})$ obtenue à la question 12-, on obtient :

$$[\text{Cl}^-] = C^\circ \times 10^{\frac{E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) - E(\text{AgCl}/\text{Ag})}{0,06}} \quad \text{AN} \rightarrow [\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{\frac{0,222 - 0,208}{0,06}} = 10^{0,23} \quad \text{soit } [\text{Cl}^-] = 1,7 \text{ mol.L}^{-1}$$