

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

On a vu dans le **cours de Chimie 06** qu'on pouvait calculer de façon théorique le potentiel redox E associé à un couple d'oxydo-réduction en appliquant la relation de Nernst. Le but de ce TP est de vérifier cette relation pour le couple $Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$.

I- SCHEMA DE LA PILE UTILISEE PENDANT LA SEANCE

Document 1 : Solutions et matériel disponibles

➤ Solutions disponibles :

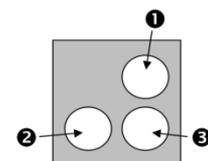
- Solution aqueuse de chlorure de Fe(III) ($Fe^{3+}_{(aq)}$, $3 Cl^{-}_{(aq)}$) à la concentration molaire $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution aqueuse de sel de Mohr contenant des ions Fe^{2+} à la concentration molaire $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution de nitrate de potassium ($K^{+}_{(aq)}$, $NO_3^{-}_{(aq)}$) à la concentration molaire $C_3 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- Eau distillée

➤ Verrerie classique du laboratoire de chimie :

- Burette graduée
- 2 fioles jaugées de 50 mL
- Bêchers variés

➤ Autres matériels :

- Electrode de platine, électrode de référence, voltmètre, fils de connexion, support à électrodes →
- Pont salin au nitrate de potassium



➤ 1- A l'aide du matériel disponible, dessiner le schéma d'une pile contenant :

- ➔ Une demi-pile (appelée « **Demi-pile de REFERENCE** »), constituée d'une solution de nitrate de potassium dans laquelle plonge l'électrode de référence ;
- ➔ Une demi-pile (appelée « **Demi-pile de MESURE** »), constituée d'une solution à base d'ions Fe^{2+} et d'ions Fe^{3+} dans laquelle plonge l'électrode de platine ;
- ➔ Un voltmètre, permettant de mesurer la différence de potentiel e définie par la relation : $e = E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - E_{référence}$. Indiquer les bornes V et COM du voltmètre sur votre schéma.

Appeler le professeur pour validation ou en cas de difficulté !

Dans la suite, vous allez réaliser plusieurs piles en faisant varier les concentrations des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans la « demi-pile de MESURE ». Pour chaque pile, vous mesurerez la valeur de la différence de potentiel e : l'exploitation de ces différentes valeurs devrait vous permettre de retrouver le nombre d'électrons échangés dans le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} ainsi que le potentiel standard E° de ce couple.



Pour gagner du temps, les manipulations qui vont suivre mutualiseront les solutions préparées par 2 binômes voisins ... Donc communiquez entre vous pour savoir qui fait quoi !

II- PROTOCOLE EXPERIMENTAL

➔ Préparation des différentes demi-piles de mesure Fe^{3+} / Fe^{2+} :

- Rincer une première burette avec UN PEU de solution de chlorure de fer (III) puis remplir celle-ci avec cette solution.
- Rincer une deuxième burette avec UN PEU de solution de sel de Mohr puis remplir celle-ci avec cette solution.
- Préparer les 8 solutions suivantes : pour chacune d'entre elles, verser le volume $V(Fe^{3+})$ de solution de fer(III) et le volume $V(Fe^{2+})$ de solution de fer(II) dans la même fiole jaugée puis compléter celle-ci jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- Stocker les 8 solutions préparées au fur et à mesure dans des bêchers qu'on prendra soin de clairement identifier.

Solution n°	1	2	3	4	5	6	7	8
$V(Fe^{3+})$ en mL	10	5	20	10	5	10	20	25
$V(Fe^{2+})$ en mL	10	20	10	20	25	25	25	20
e (en V)								

➔ Mesure de la force électromotrice des différentes piles :

Réaliser la pile dessinée à la question 1- et mesurer sa force électromotrice e en procédant de la manière suivante (lire tout le protocole avant de commencer) :

➤ Pour préparer la demi-pile de REFERENCE :

- Verser environ 50 mL de solution de nitrate de potassium à 1 mol.L^{-1} dans un premier bêcher de 100 mL ;
- Rincer l'électrode de référence avec un peu d'eau distillée puis l'essuyer délicatement avec du papier Joseph ;
- Immerger cette électrode dans la solution de nitrate de potassium en la fixant dans l'emplacement 1 ou 2 du support à électrode sans qu'elle ne touche le fond du bêcher ni ses parois.

✎ Pour préparer la demi-pile de MESURE :

- Rincer l'électrode de platine avec un peu d'eau distillée puis l'essuyer **délicatement** avec du papier Joseph ;
- Immerger cette électrode dans la solution n°1 en la fixant en la fixant dans l'emplacement ❶ ou ❷ resté libre du support à électrode, sans qu'elle ne touche le fond du bécher ni ses parois.

✎ Prendre un pont salin, le rincer avec un peu d'eau distillée et essuyer délicatement ses parois extérieures avec du papier Joseph. Le placer entre les deux demi-piles en s'assurant que les deux extrémités sont bien immergées dans les 2 solutions.

✎ Brancher l'électrode de référence et l'électrode de platine au voltmètre en respectant les bornes **V** et **COM** choisies à la question 1-.

✎ Choisir un calibre adapté sur le voltmètre et noter la tension **e** mesurée.

✎ Réitérer l'opération pour les solutions 2 à 8 dans cet ordre (ordre de concentration totale en ions fer croissante) en prenant soin, entre chaque mesure, de rincer l'électrode de platine et l'extrémité du pont salin ayant trempé dans la demi-pile de mesure avec de l'eau distillée puis de les essuyer délicatement avec du papier Joseph.

➔ **Rangement du matériel et élimination des solutions :**

✎ Une fois les mesures terminées, ranger le matériel en prenant soin de bien rincer les électrodes et le pont salin avec de l'eau distillée et en les essuyant délicatement avec du papier Joseph avant de les remettre dans leurs conditionnements initiaux.

✎ Quant aux solutions, comme elles contiennent du fer, on ne les jettera pas à l'évier mais dans le bidon « métaux ».

III- EXPLOITATION DES RESULTATS

1) Choix du graphique à tracer

✎2- Ecrire la demi-équation redox associée au couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ puis donner l'expression du potentiel de Nernst E correspondant.

✎3- Pour les différentes solutions préparées, exprimer :

- a) la concentration molaire $[\text{Fe}^{3+}]$ des ions Fe^{3+} en fonction de C_1 , $V(\text{Fe}^{3+})$ et V_{fiole} ;
- b) la concentration molaire $[\text{Fe}^{2+}]$ des ions Fe^{2+} en fonction de C_2 , $V(\text{Fe}^{2+})$ et V_{fiole} ;

✎4- En déduire l'expression du potentiel de Nernst du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ en fonction du rapport **a** défini par la relation :

$$a = \frac{V(\text{Fe}^{3+})}{V(\text{Fe}^{2+})}$$

✎5- Expliciter la fem **e** de la pile étudiée en fonction du potentiel standard $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$, du rapport **a** et du potentiel redox E_{ref} de l'électrode de référence.

✎6- Lequel des graphiques ci-dessous proposez-vous de tracer pour vérifier la validité de la relation de Nernst :

- a) $e = f(a)$? b) $a = f(e)$? c) $e = f(\log(a))$? d) $a = f(\log(e))$?

Justifier en indiquant le type de graphique attendu et en précisant comment l'exploiter pour déterminer le nombre d'électrons échangés pour le couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ d'une part, et le potentiel standard E° de ce couple d'autre part.

2) Tracé du graphique

Nous allons tracer le graphique précédent à l'aide d'une programmation Python disponible sur le lien suivant :

https://colab.research.google.com/drive/1MW0b2vgbgH_F-iH2kRkjeIU1QSc7b94U

✎ Compléter la partie « **Tracé du graphique** » de ce fichier Python et dans les différents cadres ci-dessous en lisant attentivement les différentes consignes qui suivent.

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 = ..... # Tableau des différentes valeurs de différences de potentiel (en V)
V3 = ..... # Tableau des différentes valeurs de volumes de solution de chlorure de fer III (en mL)
V2 = ..... # Tableau des différentes valeurs de volumes de solution de sel de Mohr (en mL)
```

Grandeurs qui seront portées sur les axes du graphique :

```
x = ..... # Grandeur qui sera portée en abscisse du graphique
y = ..... # Grandeur qui sera portée en ordonnée du graphique
```

Tracé du graphique :

```
..... # Choix des axes du graphique et du style de points
..... # Titre de l'axe des abscisses
```

.....	# Titre de l'axe des ordonnées
.....	# Titre du graphique
plt.grid()	# Commande pour afficher une grille
plt.show()	# Commande pour afficher le graphique

7- Exécuter le programme Python puis commenter la disposition des points sur le graphique.

3) Modélisation par une régression linéaire

Afin de vérifier que les points expérimentaux obtenus peuvent effectivement être décrits par une loi affine, il convient de réaliser une **régression linéaire**. C'est une technique très utilisée en Sciences, déjà rencontrée dans le **TP de Physique 05**, qui permet de valider (ou d'invalider) une loi dans un premier temps, puis de déterminer des valeurs expérimentales de grandeurs en l'exploitant dans un second temps.

Lire la fiche ANNEXE du TP de Physique 05 traitant de la Régression Linéaire

Cette modélisation nécessite de calculer l'incertitude **u(e)** sur la différence de potentiel e mesurée par le voltmètre. On rappelle que l'incertitude **u(X)** de mesure par un multimètre est donnée par la relation : $u(X) = \frac{\text{précision}}{\sqrt{3}}$ où la précision dépend du multimètre utilisé et du calibre choisi pour chacun (voir la notice de chacun). On admettra ici que, sur le calibre que vous avez utilisé, la précision du voltmètre vaut « 0,6 % de la lecture + 2 digit ».

Compléter la partie « **Modélisation par une régression linéaire** » du fichier Python et dans les différents cadres ci-dessous en lisant attentivement les différentes consignes qui suivent.

```
# Régression linéaire :
p = ..... # Régression linéaire de y en fonction de x
y_reg = ..... # Equation de la droite de régression (p[0] = coefficient directeur ; p[1] = 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 = ..... # 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- Exécuter le programme Python puis commenter le graphique obtenu : la régression linéaire valide-t-elle le modèle affine ?



NB : Si les barres d'incertitude étaient trop petites pour valider le modèle affine, il faudrait utiliser un critère plus pertinent qui serait par exemple le calcul des **écarts normalisés** ou des **résidus** pour chaque point expérimental. Cette méthode sera envisagée à la fin du TP si le temps le permet !

9- Relever la valeur du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire puis les exploiter avec les données du **Document 2** pour déterminer le nombre d'électrons échangés pour le couple Fe^{3+} / Fe^{2+} d'une part, et le potentiel standard E° de ce couple d'autre part.

Document 2 : Extrait de la notice de l'électrode de référence REF321

L'électrode REF321 est une électrode de référence $AgCl_{(s)} / Ag_{(s)}$ dont le potentiel $E_{référence}$ dépend de la température selon le tableau ci-dessous :

TEMPERATURE (en °C)	0	10	20	25	30	40
POTENTIEL DE REFERENCE (en mV)	225	219	212	208	204	196

IV- AUTRES METHODES DE VALIDATION DE LA REGRESSION LINEAIRE

Comme on l'a vu dans la partie III-, on peut dire qu'une régression linéaire valide un modèle affine si une grande partie des points expérimentaux ont leur barre d'incertitude verticale qui touche la droite de régression linéaire. Mais quand ces barres d'incertitude sont trop petites, il est difficile de juger et cette méthode ne permet donc pas de conclure. Dans ce cas, il faut proposer un critère plus pertinent.

1) Méthode des « écarts normalisés »

Pour chaque point expérimental, on peut calculer *l'écart normalisé (ou z-score)* entre la valeur de y_{exp} obtenue expérimentalement et la valeur y_{reg} fournie par la régression linéaire, en tenant compte de l'incertitude $u(y_{exp})$ caractérisant la valeur expérimentale selon la formule ci-contre :

$$EN = \frac{|y_{exp} - y_{reg}|}{u(y_{exp})}$$

➔ Pour que la régression linéaire valide le modèle affine, il faut que tous les écarts-normalisés calculés soient inférieurs à 2.

☞ Compléter la partie « Validation de la régression linéaire par la méthode des "écarts normalisés" » du fichier Python et dans les différents cadres ci-dessous en lisant attentivement les différentes consignes qui suivent.

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

EN =



➔ La fonction **np.abs(x)** calcule la valeur absolue de x.

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 normalisé') # 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- Exécuter le programme Python puis commenter le graphique obtenu : la régression linéaire valide-t-elle le modèle affine ?

2) Méthode des « résidus »

Pour chaque point expérimental, on peut calculer *le résidu* entre la valeur de y_{exp} obtenue expérimentalement et la valeur y_{reg} fournie par la régression linéaire selon la formule $R = y_{exp} - y_{reg}$. Chaque résidu est alors accompagné d'une barre d'incertitude verticale tracée entre $R - u(y_{exp})$ et $R + u(y_{exp})$.

➔ Pour que la régression linéaire valide le modèle affine, il faut que toutes les barres verticales interceptent la droite d'équation « Résidu = 0 ».

☞ Compléter la partie « Validation de la régression linéaire par la méthode des "résidus" » du fichier Python et dans les différents cadres ci-dessous en lisant attentivement les différentes consignes qui suivent.

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

R =

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('résidu (± 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- Exécuter le programme Python puis commenter le graphique obtenu : la régression linéaire valide-t-elle le modèle affine ?

V- A PROPOS DE L'ELECTRODE DE REFERENCE $AgCl_{(s)} / Ag_{(s)}$

Elle est composée d'argent métallique (Ag) plongeant dans une solution saturée de chlorure de potassium ($K^+_{(aq)}, Cl^-_{(aq)}$). Un précipité de chlorure d'argent ($AgCl_{(s)}$) se forme alors à la surface du fil d'argent.

Le potentiel est mesuré directement à partir du fil d'argent. Cette électrode, peu chère et non toxique, est de loin la plus commune aujourd'hui : on la retrouve par exemple dans la plupart des pH-mètres.

☞12- Donner l'expression du potentiel de Nernst du couple $AgCl_{(s)} / Ag_{(s)}$.

☞13- Le potentiel standard du couple $AgCl_{(s)} / Ag_{(s)}$ étant égal à 0,222 V à 25 °C, en déduire la concentration molaire d'une solution saturée de chlorure de potassium à cette température.

