

ELEMENTS de CORRECTION du TD T7 Oxydoréduction**Exercice 6** Détermination du produit de solubilité du chlorure d'argent

On pose $e^\circ = 0,06 \text{ V}$

Q1. Schéma légendé de la pile, voir le cours. Branchements : 2 sur mV et 1 sur COM.

Q2. Le rôle du pont salin est d'assurer le contact électrique entre les deux demi-piles et ainsi permettre le passage du courant lorsque le circuit est fermé par la migration d'ions. Il assure par ailleurs la conservation de l'électroneutralité des deux compartiments. On ne peut pas utiliser un pont au bromure de potassium car sinon $\text{AgBr}(s)$ précipiterait dans le pont et perturberait le système.

Q3. Le sens de circulation des électrons à l'extérieur de la pile, si on la faisait débiter, se ferait du pôle négatif vers le pôle positif, soit ici de 1 vers 2 car $E_2 - E_1 > 0$. Alors au pôle 2, a lieu une réduction, c'est donc la cathode et au pôle 1, d'où les électrons partent, aurait lieu une oxydation, c'est donc l'anode.

Q4. On applique la relation de Nernst :

$$E_1 = E^\circ + e^\circ \log[\text{Ag}^+] = E^\circ + e^\circ \log (K_s / [\text{Cl}^-]) = E^\circ + e^\circ (pC_A - pK_s)$$

$$E_2 = E^\circ + e^\circ \log[\text{Ag}^+] = E^\circ - e^\circ pC_B$$

Q5. On a $E = E_2 - E_1 = e^\circ (pK_s - pC_B - pC_A)$. Donc **$pK_s = E/e^\circ + pC_B + pC_A$** . A.N. $pK_s = 10$; $K_s = 10^{-10}$.

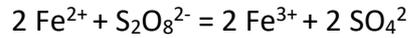
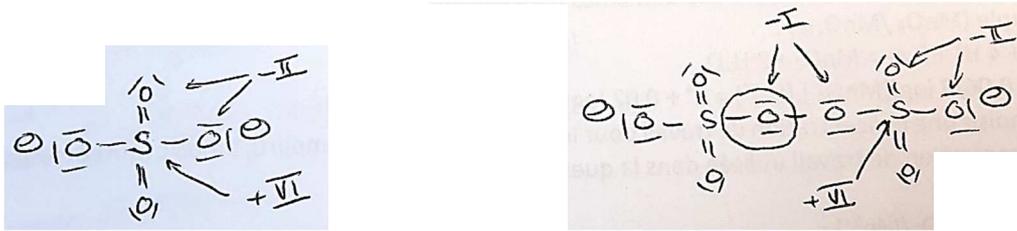
Q6. On égalise les relations de Nernst relatives aux couples $\text{Ag}^+/\text{Ag}(s)$ et $\text{AgCl}(s)/\text{Ag}(s)$.

Il vient $E^\circ + e^\circ \log[\text{Ag}^+] = E^\circ(\text{AgCl}(s)/\text{Ag}(s)) - e^\circ \log[\text{Cl}^-]$ donc **$E^\circ(\text{AgCl}(s)/\text{Ag}(s)) = E^\circ - e^\circ pK_s$**

A.N. $E^\circ(\text{AgCl}(s)/\text{Ag}(s)) = 0,20 \text{ V}$ inférieur à E° car la précipitation de l'oxydant abaisse le pouvoir oxydant du couple donc le potentiel standard.

Exercice 7 Titrage potentiométrique

1)



2) Voir, le schéma dans le cours. Il faut deux électrodes : une électrode de référence (par exemple ECS) dont le potentiel est constant et une électrode de mesure inerte (par exemple Pt) qui va mesurer le potentiel de la solution.

3) à l'équivalence les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques donc $C_0V_0 = 2 C_0Ve$ $Ve = 5,00 \text{ mL}$

4) A l'équilibre le potentiel de la solution est unique

$$\text{Soit } E = E^\circ_1 + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = E^\circ_2 + 0,03 \log \left(\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2} \right)$$

A l'équivalence :

	$2 \text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} =$		$2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-}$		
EI	C_0V_0	$C_0V_0/2$	0	C_0V_0	en mol
EF	ε	$\varepsilon/2$	C_0V_0	$2 C_0V_0$	

Donc $3E = E^\circ_1 + 2 E^\circ_2 + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2} \right) = 4,84 \text{ V}$ Soit $E = 1,61 \text{ V}$
 (attention à bien repasser en concentration $V_{\text{tot}} = 15 \text{ mL}$)

5) Avant l'équivalence c'est le couple du fer qui permet de calculer facilement le potentiel :

$$E = E^\circ_1 + 0,06 \log \left(\frac{V}{(V-V_0)} \right) \quad \text{On trouve que } E = E^\circ_1 \text{ à la demi-équivalence}$$

Après l'équivalence on utilise l'autre couple:

	$2 \text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} =$		$2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-}$		
EI	C_0V_0	C_0V	0	C_0V_0	en mol
EF	ε	$C_0V - C_0V_0/2$	C_0V_0	$2 C_0V_0$	

$$\text{Avec } E = E^\circ_2 + 0,03 \log \left(\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2} \right) = E^\circ_2 + 0,03 \log \left(\frac{C_0(V - \frac{V_0}{2}) \cdot (V + V_0)}{(2C_0V_0)^2} \right)$$

On trouve que $E = E^\circ_2$ pour $V = 6,2 \text{ mL}$

Remarque ce volume ne correspond pas à la double équivalence (à cause des nombres stœchiométriques différents pour l'oxydant et le réducteur).

6) Si on veut réaliser le titrage à 0,05 mL, il faut que le virage ait lieu entre 4,95 mL, on peut calculer que $E = 0,89 \text{ V}$ et 5,05 mL, soit $E = 1,97 \text{ V}$. Il faut donc que le potentiel standard du couple soit compris dans cette fourchette : les deux derniers indicateurs conviennent.