

TP 10 : Réactions redox

Nom et prénom : _____

Nom et prénom : _____

1 Détermination d'un produit de solubilité

But : déterminer une constante d'équilibre, ici le produit de solubilité du chlorure d'argent. On va utiliser deux méthodes de mesure, une pile et un dosage.

Les solutions fournies sont les suivantes : nitrate d'argent à $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ et chlorure de sodium à $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ (les deux concentrations seront notées c).

1.1 Par pile de concentration

La cathode de la pile est une électrode de première espèce : $\text{Ag(s)} | \text{Ag}^+(\text{aq})$, de potentiel

$$E_c = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \varepsilon \log \frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ}$$

L'anode est une électrode de deuxième espèce : $\text{Ag(s)} | \text{AgCl(s)} | \text{Cl}^-(\text{aq})$, de potentiel

$$E_a = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \varepsilon \log \frac{K_s \cdot c^\circ}{[\text{Cl}^-]}$$

Construire cette pile et mesurer sa fem.

Relier cette fem au K_s , puis calculer la valeur de K_s et du pK_s .

1.2 Par dosage

On va réaliser le dosage de la solution de chlorure de sodium par le nitrate d'argent en utilisant un suivi potentiométrique. Le volume prélevé est $v = 10,0$ mL.

Quelles électrodes doit-on utiliser ? Expliquer le rôle de chacune.

Réaliser le dosage en soignant particulièrement l'étude de l'équivalence.

Tracer la courbe sur Regressi et repérer l'équivalence par la méthode de la dérivée.

Remplir le tableau suivant (le potentiel de l'ECS vaut 248 mV à 25°C).

| Volume à l'équivalence | Volume à la demi équivalence | Potentiel de l'argent à l'équivalence | Potentiel de l'argent à la demi équivalence |
|------------------------|------------------------------|---------------------------------------|---|
| | | | |

Parmi ces deux potentiels, lequel est déterminé le plus précisément ? Expliquer.

Calculer les deux valeurs de pKs à partir de ces deux potentiels.

Conclusion

Reporter les valeurs de pKs dans le tableau suivant.

| | Valeur théorique | Pile | Demi-équivalence | Equivalence |
|--------------|------------------|------|------------------|-------------|
| pKs | | | | |
| Ecart (en %) | xxxxxxx | | | |

Conclure quant à la précision de chacune des mesures.

2 Détermination de potentiels standard

La manipulation suivante va permettre, à l'aide d'un titrage, de déterminer la valeur de deux potentiels standard en milieu acide sulfurique.

Pourquoi utilise-t-on des solutions acides de cations métalliques ?

Vous disposez du matériel et des produits suivants :

- solution de sel de MOHR à la concentration C_M ($0,10 \text{ mol.L}^{-1}$);
- solution de sulfate cérique ($C_C=0,10 \text{ mol.L}^{-1}$);
- burette;
- électrode de platine;
- électrode au calomel saturé;
- voltmètre électronique.

Schéma

Sel de Mohr : $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. On ne prendra en compte que les ions Fe^{2+} .

Ion cérique : Ce^{4+} .

Ajuster l'équation support du dosage.

| |
|--|
| |
|--|

Réaliser le dosage (volume de la prise 10,0 mL) en resserrant les points autour de l'équivalence et en prolongeant la courbe jusqu'à un volume versé de 22 mL.

Tracer la courbe à l'aide du logiciel Regressi. Imprimer.

Noter le potentiel de l'électrode de platine en trois points caractéristiques de la courbe.

| Point caractéristique | Demi-équivalence | Équivalence | Deux fois l'équivalence |
|-----------------------|------------------|-------------|-------------------------|
| Volume | | | |
| Potentiel | | | |

En déduire le potentiel standard des deux couples redox mis en jeu dans le dosage en milieu acide sulfurique.

| | | |
|----------------------------------|--|--|
| Couple | | |
| Potentiel | | |
| Potentiel théorique ¹ | | |

¹ Le potentiel théorique est celui tabulé dans l'acide sulfurique et pas dans l'eau.

Que penser de la précision des mesures ?

| |
|--|
| |
|--|

Barème

| | | | | |
|---------------------|---------------|---------------------|---------------|-------------|
| Pile / 3 | Electrodes /1 | Courbe, valeurs / 2 | Précision / 1 | pKs /2 |
| | | | | |
| Tableau /1 | Précision /1 | Acide / 1 | Schéma /1 | Réaction /1 |
| | | | | |
| Courbe, valeurs / 3 | Tableau /2 | Précision / 1 | Note /20 | |
| | | | | |