

► **Correction** : Potentiel standard et produit de solubilité

On cherche à déterminer le potentiel standard E^0 du couple Ag^+/Ag et le produit de solubilité K_s du chlorure d'argent AgCl .

1. On s'intéresse tout d'abord au dispositif expérimental.

Afin de tracer des courbes intensité-potentiel, il est nécessaire de relever simultanément le courant traversant l'électrode de mesure, et la tension à ses bornes. On utilise donc un **montage d'étude à trois électrodes**.

Pour mémoire

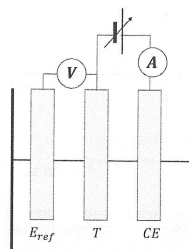
En électrochimie, la convention est que le **courant à l'anode** est toujours **positif**, et le **courant à la cathode** est **négatif**.

On prend comme **électrode de référence** (E_{ref}) l'électrode au calomel saturé par exemple. Elle ne participe pas à la réaction, mais permet de **connaître le potentiel de l'électrode de travail** (T).

On relie l'**électrode de travail** en argent, sur laquelle a lieu une réaction électrochimique, et la **contre-électrode** (CE) en platine (inerte), au générateur de tension réglable.

En série de l'électrode de travail et du générateur, on place un **ampère-mètre**. On place un **voltmètre** entre l'électrode de référence et l'électrode de travail pour mesurer le potentiel de cette dernière.

Pour tracer les courbes intensité-potentiel, on fait varier la tension (par exemple par pas de 0.1 V) et on trace les intensités mesurées.



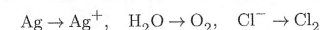
Question d'examinateur

Dans ce problème, quels systèmes électrochimiques sont lents ? Lesquels sont rapides ?

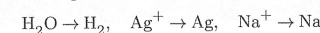
Il est important de distinguer les systèmes électrochimiques rapide ou lent. Dans la situation présente, le couple d'oxydoréduction Ag^+/Ag est un **système électrochimique rapide** : il s'agit d'un simple transfert d'électron.

En revanche, le couple d'oxydoréduction $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ est **lent** : le passage de l'eau au dihydrogène nécessite un changement de structure, impliquant la rupture et la formation de liaisons. Les **énergies** mises en jeu sont beaucoup plus **importantes**. Dans le cas d'un système rapide, le transfert de charges n'est pas limitant. Dans ce cas, il n'y a pas apparition de **surtensions** anodique et cathodique.

2. Avant d'analyser les courbes, il faut comprendre les mécanismes mis en jeu dans les deux expériences. Les différentes réactions d'**oxydation** possibles sont :



Dans la deuxième expérience, intervient en outre $\text{Ag} \rightarrow \text{AgCl}$. Par hypothèse, $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ n'intervient pas. Les différentes réactions de **réduction** possibles sont :



Par hypothèse, $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}$ n'intervient pas.

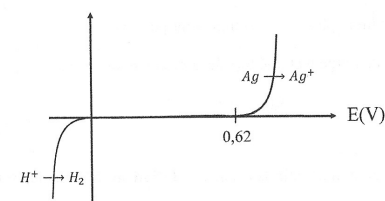
Dans les deux expériences, on utilise une électrode de travail en argent. Il n'y a donc pas de problème de renouvellement de l'argent solide Ag(s) qui est en large excès.

Astuce

Un moyen mnémotechnique de se souvenir du type de réaction aux électrodes : au niveau de l'anode a lieu l'**oxydation** (**voyelle-voyelle**), et au niveau de la cathode a lieu la **réduction** (**consonne-consonne**).

Expérience 1

Dans la première expérience, le courant augmente au-delà de 0.62 V. La portion de gauche correspond à la réduction $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$, et celle de droite correspond à l'oxydation $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$.



Expérience 1

Pour mémoire

Il est possible que certains couples redox **ne puissent pas réagir** en solution aqueuse, si leur potentiel standard se trouve au-delà du **mur du solvant**, dont les limites dépendent des électrodes. Elles sont alors masquées par les réactions électrochimiques de l'eau.

D'après la **relation de Nernst**, le potentiel d'équilibre vaut :

$$E = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}} \cdot [H^+]^{\nu_{H^+}}}{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}} \right)$$

Avec n le nombre d'électrons échangés pendant la réaction d'oxydoréduction, a_i l'activité de composant i , ν_i les coefficients stoechiométriques et F la constante de Faraday.

Astuce

À 25 °C, on a $\frac{RT}{F} \ln(10) \simeq 0.06$, la formule de Nernst s'écrit alors :

$$E = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}} \cdot [H^+]^{\nu_{H^+}}}{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}} \right)$$

Attention à ne pas vous tromper de logarithme !

Dans le cas présent, le potentiel d'équilibre thermodynamique théorique vaut :

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.06 \log[\text{Ag}^+]$$

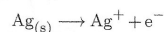
Si on suppose le système anodique rapide, il n'y a **pas de surtensions** et on a $E = 0.62$ V.

A.N. : Pour $[\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, on a $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80$ V

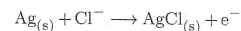
Expérience 2

Après ajout du chlorure de sodium, plusieurs réactions sont possibles :

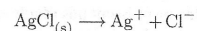
— On a toujours l'oxydation de l'argent étudié lors de la première expérience :



— Le chlorure d'argent peut aussi intervenir dans une **oxydation**, avec formation d'un précipité :

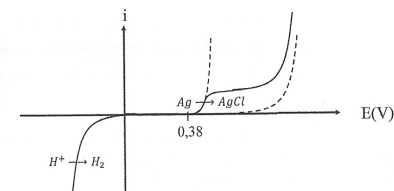
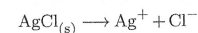


— Or, le chlorure d'argent **précipite** avec l'équation inverse de celle de sa **dissolution**, qui est elle associée au **produit de solubilité** $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$. Cette équation de dissolution est :



Dès qu'il y a présence du précipité $\text{AgCl}_{(s)}$, on a $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s$.

Le palier qui commence à $E = 0.38$ V ne peut provenir que d'une **oxydation**. L'oxydation de l'argent a lieu à un potentiel plus élevé d'après les observations de la première expérience, il s'agit donc de la réaction :



Expérience 2

On remarque un **palier de diffusion**, absent lors de la première expérience dont le réactif était l'argent de l'électrode, toujours présent en excès.

Pour mémoire

Lorsque les réactifs sont des espèces en solution (Cl^- par exemple), il y a apparition d'un **palier de diffusion** lorsque le courant devient trop important. En effet, les réactifs sont consommés **plus rapidement qu'ils n'atteignent l'électrode** ! Lorsqu'il n'y en a plus à son voisinage, la réaction s'arrête... Un **gradient de concentration** s'établit alors entre le voisinage de l'électrode et le reste de la solution, ce qui donne naissance par la **loi de Fick** à un flux particulière qui alimente la réaction et limite sa vitesse.

L'écriture des potentiels d'équilibre via la **loi de Nernst** donne :

$$\begin{cases} E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.06 \log[\text{Ag}^+] \\ E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) + 0.06 \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]} \right) \end{cases}$$

Comme il y a présence du précipité $\text{AgCl}_{(s)}$, on a automatiquement $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s$. On suppose que la solution est à l'**équilibre** et que donc son potentiel est **unique** :

$$\begin{aligned} E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E(\text{AgCl}/\text{Ag}) &\Rightarrow E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) - E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.06 \log \left(\frac{1}{K_s} \right) = 0 \\ \Rightarrow E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) &= E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.06 \log(K_s) \end{aligned}$$

En supposant le système **rapide**, le **potentiel d'équilibre limite** (où le premier grain de précipité apparaît avec un courant tendant vers 0) est $E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.38$ V, d'où en reprenant l'équation de Nernst :

$$E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.06 \log \left(\frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} \right) \Rightarrow K_s = [\text{Cl}^-] 10^{\frac{E(\text{AgCl}/\text{Ag}) - E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})}{0.06}}$$

A.N. : On trouve $K_s = 1 \times 10^{-10}$ et $E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.20$ V.