



Les deux parties de ce TP sont entièrement indépendantes.

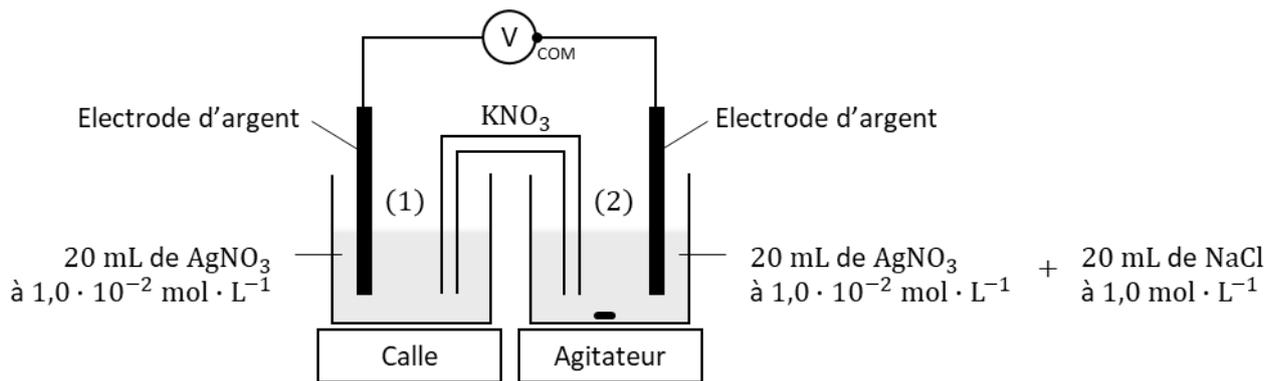
I - Réalisation d'une pile de concentration

L'objectif de cette première partie de ce TP est de réaliser une pile de concentration.

I.1 - Généralités

Une pile de concentration est une pile où les deux demi-piles font intervenir les mêmes couples redox, mais où la concentration en l'une des espèces est différente d'une demi-pile à l'autre.

- ☑ Réaliser la pile de concentration décrite ci-après. Les électrodes sont en argent ($\text{Ag}_{(s)}$) et le pont salin en nitrate de potassium (KNO_3).
- Initialement, on verse le même volume $V_0 = 20 \text{ mL}$, à l'éprouvette graduée, d'une solution de nitrate d'argent de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans les deux béchers, notés (1) et (2).
- Dans le bécher (2), on verse un volume $V = 20 \text{ mL}$, à l'éprouvette graduée, d'une solution de chlorure de sodium de concentration $C = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



- ☑ Que se passe-t-il au moment de l'ajout de la solution de chlorure de sodium ?
- ☑ Vérifier que sans le pont salin, il est impossible de réaliser une mesure de différence de potentiel entre les deux électrodes.

Remarque : Bien que la résistance interne d'un voltmètre soit très grande, de l'ordre de $10 \text{ M}\Omega$, elle n'est pas infinie. Un très faible courant circule donc à l'intérieur du voltmètre, nécessaire à la mesure de la différence de potentiel par l'appareil. Il est donc indispensable que le pont salin soit présent, afin de fermer le circuit électrique et permettre un passage du courant.

I.2 - Détermination du pK_s du chlorure d'argent

- 🏠 Identifier le ou les couples mis en jeu dans la pile.
- 🏠 Donner l'expression littérale du potentiel de Nernst de chaque électrode en fonction de $[\text{Ag}^+]_{1,2}$; on utilise les indices 1 et 2 pour désigner les grandeurs des demi-piles (1) et (2).
- 🏠 Exprimer $[\text{Ag}^+]_2$ en fonction de K_s , le produit de solubilité du chlorure d'argent.
- 🏠 Faire un schéma de la pile COMPLET : pôle (+ ou -), dénomination des électrodes (cathode ou anode), sens de circulation des électrons et du courant. En déduire une expression de la fem de la pile.
- ☑ Déterminer expérimentalement la valeur de $\text{pK}_s(\text{AgCl})$.

II - Titrage d'un mélange d'halogénures

L'objectif de cette deuxième partie de ce TP est de se familiariser avec le montage expérimental pour réaliser un titrage potentiométrique.

II.1 - Réaction de titrage

On souhaite titrer $V_0 = 10$ mL d'une solution contenant un mélange de chlorure de sodium (NaCl , de concentration C_a) et d'iodure de potassium (KI , de concentration C_b), par une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le titrage est suivi par **potentiométrie à courant nul**. Pour cela, on utilise :

- une électrode d'argent ($\text{Ag}_{(s)}$) comme électrode de travail ;
- une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence, de potentiel E_{ECS} .

Remarque : afin d'éviter toute réaction de précipitation entre les ions Ag^+ versés et les ions Cl^- présents dans l'ECS (ce qui endommagerait le fritté), on protégera cette dernière par une allonge contenant une solution de nitrate de potassium (KNO_3), servant de « pont salin » entre l'ECS et la solution.

🏠 Indiquer les deux réactions de titrage ayant lieu. Justifier que ces réactions sont totales. Justifier que les deux titrages sont successifs. Laquelle des deux réactions a lieu en premier ?

II.2 - Titrage

📏 Prélever $V_0 = 10$ mL de la solution à titrer. Remplir la burette de la solution de nitrate d'argent.

📏 Placer en solution l'électrode d'argent et l'ECS **protégée par son allonge**. Les relier par un voltmètre.

Remarque : de même qu'en pH-métrie, il est possible d'ajouter un minimum d'eau distillée afin d'immerger les électrodes.

📏 Tracer sur Regressi la courbe $E = f(V)$, où E est le potentiel de l'électrode d'argent.

II.3 - Exploitation des résultats

📏 Déterminer les deux volumes équivalents V_{Ea} et V_{Eb} . En déduire les concentrations C_a et C_b .

📏 À l'aide d'un point judicieusement choisi sur la courbe, déterminer la valeur de $\text{p}K_s(\text{AgI}_{(s)})$. Comparer à la valeur théorique.

Données :

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = 0,80 \text{ V}$$

$$\text{p}K_s(\text{AgCl}_{(s)}) = 9,75$$

$$\text{p}K_s(\text{AgI}_{(s)}) = 16,1$$

$$E_{\text{ECS}} = 0,255 \text{ V (en prenant en compte la correction de l'allonge)}$$