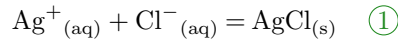


Précipitation et oxydoréduction

- /7 [1] On ajoute $n = 10^{-5}$ mol d'ions Cl^- dans $V_0 = 10$ mL de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$) à $c_0 = 10^{-3}$ mol·L $^{-1}$. On donne $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$. Obtient-on un précipité de chlorure d'argent AgCl ? Trouver la valeur limite pCl_{lim} du début de précipitation de ce solide; tracer alors son diagramme d'existence en fonction de pCl .

Formation de AgCl :



$$K_s = \frac{1}{K_s}$$

$$\text{Sens direct } Q_{r,i} < \frac{1}{K_s} \Leftrightarrow \frac{c^{\circ 2}}{[\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i} < \frac{1}{K_s} \Leftrightarrow \frac{[\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i}{c^{\circ 2}} > K_s \quad \text{or} \quad \frac{[\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i}{c^{\circ 2}} = 10^{-6} > K_s$$

$$\Leftrightarrow \frac{[\text{Cl}^-]_i}{c^{\circ}} > \frac{K_s}{c_0} \Leftrightarrow \text{pCl} < \text{p}K_s + \log(c_0) \Rightarrow \text{A.N. : } \text{pCl}_{\text{lim}} = 6,8$$

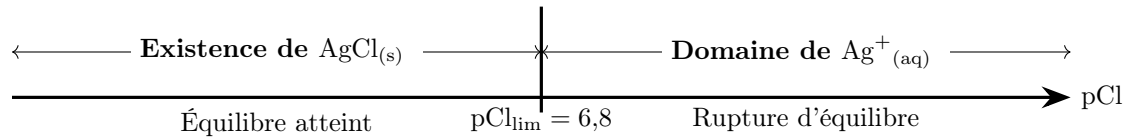


FIGURE 21.1 – Diagramme d'existence de AgCl (1)

- /6 [2] La solubilité de $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ dans l'eau pure est $s_{\text{pur}} \approx 1,3 \times 10^{-5}$ mol·L $^{-1}$. Calculer sa solubilité s'il y a déjà $c = 0,1$ mol·L $^{-1}$ de Cl^- en solution, et comparer à la situation pure. Comment s'appelle cet effet ? On donne $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$.

Équation (1)		$\text{AgCl}_{(\text{s})} = \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$		
Initial	$\xi = 0$	n	0	cV
Final	$\xi_f = \xi_{\text{eq}}$	$n - \xi_{\text{eq}}$	ξ_{eq}	$cV + \xi_{\text{eq}}$

C'est l'effet d'ions communs (1)

$$[2] \quad n_{\text{dis,max}} = \xi_{\text{eq}} = sV \xRightarrow{(1)} \begin{cases} [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = s \\ [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = \frac{cV + \xi_{\text{eq}}}{V} = c + s \end{cases}$$

$$[3] \quad K_s = \frac{s(c+s)}{(c^{\circ})^2} \quad s \ll c \quad c^{\circ 2} K_s \approx s \times c \Leftrightarrow s \approx \frac{K_s}{c} c^{\circ 2}$$

$$\Rightarrow s = 1,8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll c \quad \checkmark$$

- /3 [3] Pour une demi-équation $\alpha \text{Red} + \beta \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \gamma \text{Ox} + \delta \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{ne}^-$

Donner l'expression du potentiel de NERNST en fonction de la température, puis sa forme simplifiée à 25 °C.

$$E(\text{Ox/Red}) \stackrel{(1)}{=} E^{\circ}(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^{\gamma} [\text{H}^+]^{\delta}}{a_{\text{Red}}^{\alpha} c^{\circ \delta}} \Rightarrow E(\text{Ox/Red}) \stackrel{(1)}{=} E^{\circ}(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^{\gamma} [\text{H}^+]^{\delta}}{a_{\text{Red}}^{\alpha} c^{\circ \delta}}$$

- /4 [4] Donner les demi-équations puis les potentiels des couples suivants :



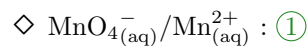
(1)

$$E = E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^{\circ}}$$

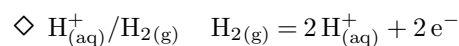


(1)

$$E = E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$



$$E = E^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}] c^{\circ 8}} \right)$$



(1)

$$E = E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2 p^{\circ}}{c^{\circ 2} p_{\text{H}_2}} \right)$$