

CORRIGE DU CONTROLE

Janvier 2022

I-



$$\chi = \sum \chi_i = 10^{-3} \sum C_{\text{éq},i} \Omega_i^\circ = 10^{-3} \cdot 2 \cdot s \cdot (\Omega^\circ_{\text{Ag}^+} + \Omega^\circ_{\text{SO}_4^{2-}})$$

$$\text{La solubilité } s = \frac{10^3 \chi}{2(\Omega_{\text{Ag}^+}^0 + \Omega_{\text{SO}_4^{2-}}^0)} = 2.23 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

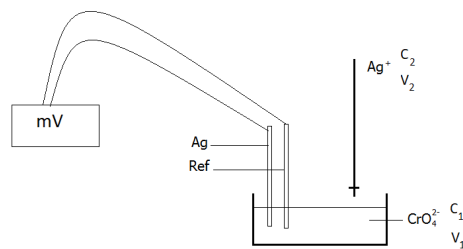
$$2- K_s = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = (\gamma_+ \cdot 2s)^2 \gamma_- s = 4s^3 \gamma_+^2 \gamma_- = 4s^3 \gamma_{\pm}^3$$

$$\text{La force ionique } I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (2s + 4s) = 3s = 66.93 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$10^{-2} < I < 10^{-1} \text{ donc } \text{Log } \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} = -0.2097 \text{ d'où } \gamma_{\pm} = 0.617$$

$$K_s = 1.04 \cdot 10^{-5}$$

II-1- Schéma du montage



$$K = 1/([\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]) = 1/K_s = 7.9 \cdot 10^{11}$$

Valeur très élevée donc réaction pratiquement totale et par conséquent le dosage est possible.

$$3- \text{A l'équivalence } V_2 = V_e \text{ on a : } n(\text{Ag}^+)/2 = n(\text{CrO}_4^{2-}) \text{ donc } C_2 V_2 = 2C_1 V_1$$

$$C_1 = C_2 V_e / 2V_1 = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

4- Bilan de matière et calcul du potentiel $E = f(V_2)$

$$a- 0 < V_2 < V_e$$

$0 < V_2 < V_e$		Ag^+	CrO_4^{2-}
	$t = 0$	$C_2 V_2$	$C_1 V_1$
	$t \neq 0$	ε	$C_1 V_1 - \frac{1}{2} C_2 V_2$

Raisonnement :

Pour $0 < V_2 < V_e$ 2 mol de Ag^+ réagissent avec 1 mol de CrO_4^{2-}

$$C_2 V_2 \dots\dots\dots x = \frac{1}{2} C_2 V_2 \text{ de } \text{CrO}_4^{2-}$$

Réaction électrochimique : $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$

et $E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.06 \text{ Log } [\text{Ag}^+]$

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \text{ donc } [\text{Ag}^+] = (K_s / [\text{CrO}_4^{2-}])^{1/2} = (K_s / \frac{C_1 V_1 - \frac{1}{2} C_2 V_2}{V_1 + V_2})^{1/2}$$

$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.03 \text{ Log } K_s - 0.03 \text{ Log } (\frac{C_1 V_1 - \frac{1}{2} C_2 V_2}{V_1 + V_2}) = 0.443 - 0.03 \text{ Log } \frac{5 \cdot 10^{-1} - 2.5 \cdot 10^{-2} \cdot V_2}{20 + V_2}$$

b- $V_2 = V_e = 20 \text{ mL}$

On a : $[\text{Ag}^+] = 2s$ et $[\text{CrO}_4^{2-}] = s$ avec $K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 4 s^3$

$$\text{Donc } s = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{\frac{1}{3}} = 6.822 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

et $E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.06 \text{ Log } [\text{Ag}^+] = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.06 \text{ Log } (2s) = 0.568 \text{ V}$

c- $V_2 > V_e$ on est en excès d'ion Ag^+

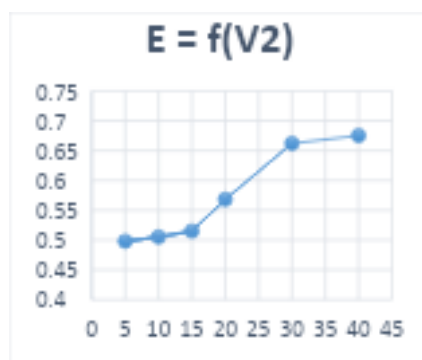
$$\text{On a : } [\text{Ag}^+] = \frac{C_2 (V_2 - V_e)}{V_1 + V_2}$$

$$\text{donc } E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.06 \text{ Log } \frac{C_2 (V_2 - V_e)}{V_1 + V_2} = 0.8 + 0.06 \text{ Log } \frac{5 \cdot 10^{-2} (V_2 - 20)}{(V_2 + 20)}$$

4-

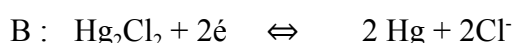
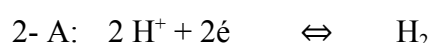
$V_2 \text{ (mL)}$	5	10	15	20	30	40
$E \text{ (V)}$	0.498	0.505	0.516	0.568	0.680	0.693

5- Tracé de la courbe $E = f(V_2)$



III- 1- A : électrode de 1^{ère} espèce ou électrode à gaz.

B : électrode de 2^{ème} espèce.



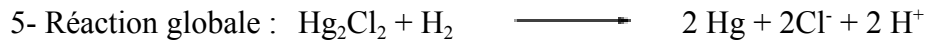
$$3- [H^+] = [Cl^-]$$

$$E_A = E^\circ(H^+/H_2) + 0.03 \text{ Log}([H^+]^2/P_{H_2}) = E^\circ(H^+/H_2) - 0.06 \text{ pH}$$

$$E_B = E^\circ(Hg_2Cl_2/Hg) + 0.03 \text{ Log}(1/[Cl^-]^2) = E^\circ(Hg_2Cl_2/Hg) + 0.06 \text{ pH}$$

4- $E_B > E_A$: A est l'anode et B est la cathode

La pile : $(-) Pt / H_2(g) / HCl(aq) / Hg_2Cl_2(s) / Hg(+)$



6- la force électromotrice : $E = E_B - E_A$

La f.e.m $E = E^\circ(Hg_2Cl_2/Hg) - E^\circ(H^+/H_2) + 0.12 \text{ pH}$

$$E^\circ = E^\circ(Hg_2Cl_2/Hg) - E^\circ(H^+/H_2) = E^\circ(Hg_2Cl_2/Hg) \quad \text{Soit } E = E^\circ + 0.12 \text{ pH}$$

7- On a $pH = (E - E^\circ)/0.12$

Avec $E = 0.478V$ et $E^\circ = E^\circ(Hg_2Cl_2/Hg) = 0.268 V$ d'où $pH = 1,75$

HCl étant un acide Fort, donc $[Cl^-] = C = 10^{-pH} = 10^{-1.75} = 1.78 \cdot 10^{-2} M$

8- Produit de solubilité K_s correspond à l'équilibre : $Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2 Cl^-$

Avec $K_s = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2$

Par unicité de potentiel on a $E(Hg_2Cl_2/Hg) = E(Hg_2^{2+}/Hg)$

Soit $E(Hg_2Cl_2/Hg) = E^\circ(Hg_2Cl_2/Hg) + 0.03 \text{ Log}(1/[Cl^-]^2) = E^\circ(Hg_2Cl_2/Hg) + 0.03 \text{ Log}([Hg_2^{2+}]/K_s)$

$$E(Hg_2^{2+}/Hg) = E^\circ(Hg_2^{2+}/Hg) + 0.03 \log [Hg_2^{2+}]$$

$$E^\circ(Hg_2Cl_2/Hg) + 0.03 \text{ p}K_s + 0.03 \text{ Log}([Hg_2^{2+}]) = E^\circ(Hg_2^{2+}/Hg) + 0.03 \text{ Log}([Hg_2^{2+}])$$

Donc $E^\circ(Hg_2Cl_2/Hg) + 0.03 \text{ p}K_s = E^\circ(Hg_2^{2+}/Hg)$

Et par conséquent $\text{p}K_s = (E^\circ(Hg_2^{2+}/Hg) - E^\circ(Hg_2Cl_2/Hg))/0.03 = 17,47$

$$K_s = 3,39 \cdot 10^{-18}$$