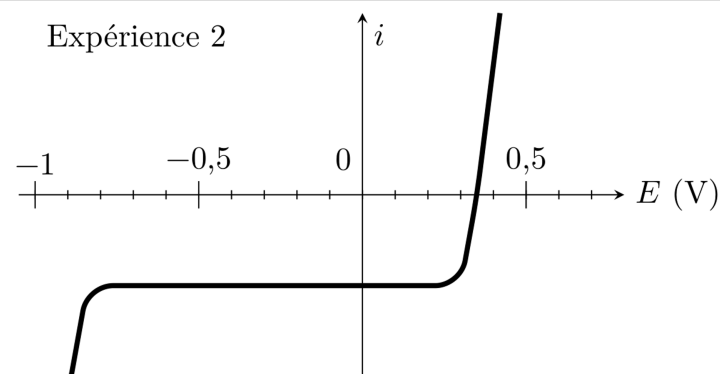
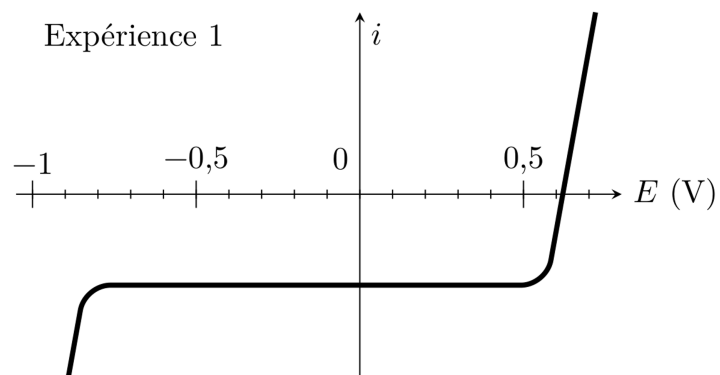


## Mesures électrochimiques

On étudie à l'aide d'un montage à trois électrodes une solution à  $pH = 4$  contenant du nitrate d'argent à la concentration  $C_1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'électrode de travail est une électrode d'argent. On reproduit une deuxième fois l'expérience en ajoutant un excès de chlorure de sodium à la concentration  $C_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les courbes obtenues sont représentées sur la figure ci-dessous. On admet que les seules espèces électroactives sont l'eau,  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Ag}$ .



- 1) Identifier les processus physico-chimiques mis en jeu dans les trois domaines des courbes.
- 2) Estimer  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ . S'agit-il d'un couple rapide ou lent?
- 3) Estimer  $pK_s(\text{AgCl})$ .
- 4) Estimer la surtension du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  dans les conditions de l'expérience.



## Correction

1) Les trois espèces électroactives sont :

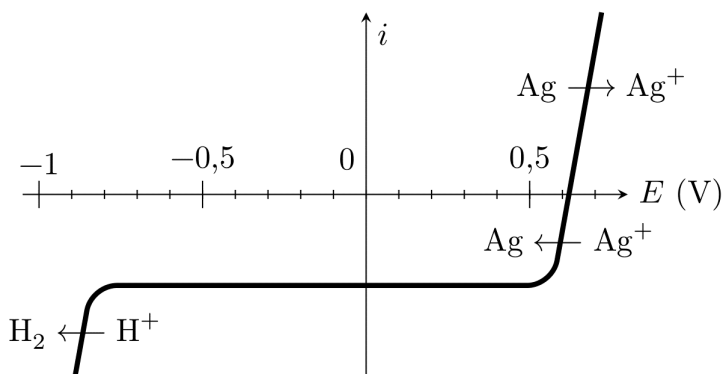
- les ions  $\text{Ag}^+$ , qui peuvent être réduits en  $\text{Ag}$  ;
- l'argent métallique  $\text{Ag}$  qui peut être oxydé en  $\text{Ag}^+$  ;
- l'eau, qui peut être réduite en  $\text{H}_2$  ou oxydée en  $\text{O}_2$ .

Le potentiel de Nernst pour le couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  s'écrit :

$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH} + 0,015 \log\left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}\right) = 0,99 \text{ V}$$

en prenant  $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$  (pression atmosphérique). Les courbes étant données à des potentiels inférieurs, on en déduit que l'oxydation de l'eau n'y est pas visible. Ainsi, la vague anodique à droite du diagramme est forcément due à l'oxydation de  $\text{Ag}$  en  $\text{Ag}^+$ .

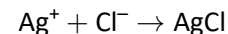
Le palier à courant constant est forcément le palier de diffusion de  $\text{Ag}^+$ , ce qui permet d'interpréter la vague cathodique démarrante à un potentiel positif. Enfin, la dernière vague cathodique est le mur du solvant, dû à la réduction de l'eau (ou, de manière équivalente, de  $\text{H}^+$ ) en dihydrogène. On a alors :



2) La portion de courbe relative au couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  ne coupe l'axe des abscisses qu'en un unique point, il s'agit donc d'un couple rapide. Le point d'intersection avec l'axe est le potentiel de Nernst,

$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log\left(\frac{C_1}{C^\circ}\right) \underset{\text{Graphe}}{=} 0,62 \text{ V} \Rightarrow \boxed{E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}}$$

3) En présence du chlorure de sodium, les ions argent précipitent pour former le chlorure d'argent  $\text{AgCl}$  selon la réaction



Ainsi, lorsque l'équilibre est atteint,

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-](C^\circ)^2 \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_s (C^\circ)^2}{[\text{Cl}^-]}$$

en supposant que  $C_2$  est la concentration en ions chlorure à l'équilibre et pas la concentration initiale ... il faudrait sinon prendre  $C_2 - C_1$ , ce qui ne change pas grand chose sur le plan du calcul, mais oblige à supposer que la réaction de précipitation est quasi-totale : c'est bien le cas ! Ainsi :

$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log\left(\frac{K_s C^\circ}{C_2}\right) \underset{\text{Graphe}}{=} 0,35 \text{ V}$$

Donc :

$$\boxed{pK_s(\text{AgCl}) = \frac{E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_{\text{Nernst}}}{0,06} - \log\left(\frac{C_2}{C^\circ}\right) = 9,8}$$

4) La vague d'oxydation de  $\text{H}^+$  en  $\text{H}_2$  se superpose à celle de  $\text{Ag}^+$  en  $\text{Ag}$ . On lit graphiquement qu'elle démarre aux environs de  $-0,8 \text{ V}$ . Ainsi,

$$E_{\text{Nernst}} = -0,06 \text{ pH} = -0,8 \text{ V} - \eta \Rightarrow \boxed{\eta = -0,6 \text{ V}}$$