

# Utilisation d'une pile de concentration

## 1 Manipulation

Placer 20mL de chlorure de potassium à 5 mmol/L dans un bécher (bécher de gauche) et 20mL de nitrate d'argent à 5 mmol/L dans un second bécher (bécher de droite).

Imbiber une bandelette de papier-filtre d'une solution saturée de nitrate de potassium : elle va constituer le pont salin entre les deux demi-piles ainsi préparées.

Introduire dans chacun des deux béchers une électrode d'argent (préalablement décapée à l'acide nitrique et rincée à l'eau). Mesurer la différence de potentiel entre les deux électrodes.

On peut ajouter (facultatif) une très petite quantité de nitrate d'argent dans le bécher contenant la solution de chlorure de potassium. On observe un précipité se former. On pourra constater que la différence de potentiel n'est pas sensiblement affectée.

## 2 Interprétation

Ecriture schématique de la pile :

$\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(5.10^{-3}\text{mol/L})/\text{KNO}_3/\text{AgNO}_3(5.10^{-3}\text{mol/L})/\text{Ag}$

On calcule les potentiels des électrodes par la loi de Nernst :

$$E_d = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Ag}^+,d})$$

$$E_g = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln(K_s/a_{\text{Cl}^-,g})$$

La force électromotrice mesurée est donc :

$$E = E_d - E_g = \frac{RT}{F} (\ln(a_{Ag^+,d}) - \ln(K_s) + \ln(a_{Cl^-,g}))$$

Dont on déduit :

$$\ln(K_s) = \ln(a_{Ag^+,d}) + \ln(a_{Cl^-,g}) - \frac{EF}{RT}$$

Les coefficients d'activité des ions se déduisent de la loi de Debye-Hückel (version approchée valable pour des concentrations inférieures à 0,1 mol/L) :

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-0.5z^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$z$  étant la charge de l'ion (valeur absolue) et  $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$

Dans cette situation, les activités des ions valent  $\gamma_{\pm}$  fois leur concentration divisée par la concentration standard. On trouve  $a_{Ag^+,d} = a_{Cl^-,g} = 4,64 \times 10^{-3}$ .

Le produit de solubilité est alors donné par :

$$\ln K_s = 2 \ln(4,64 \times 10^{-3}) - \frac{EF}{RT}$$

## Bibliographie

Sarrazin, J. et Verdaguer, M. *L'oxydoréduction : concepts et expériences*. Ellipses.