DETERMINATION D'UN PRODUIT DE SOLUBILITE
ET D'UNE CONSTANTE DE COMPLEXATION

1.rappel sur les équilibres chimiques; produit de solubilité

une réaction s'effectuant à partir de *réactifs*, pour donner des *produits*, est très souvent équilibrée, c'est à dire que les *activités* des constituants (soit, en solution aqueuse, le rapport $\frac{c_i}{c_0}$ de la concentration du constituant à la valeur de référence c_0 = 1 mol.L^{-1}) vérifient la relation $\Pi = \prod_i \left(\frac{c_i}{c_0}\right)^{\nu_i} = K^0(T)$ avec Π *produit ou quotient réactionnel* égal à l'équilibre à la *constante d'équilibre* $K^0(T)$, et ν_i *les nombres stoechiométriques* de la réaction.

exemple: pour la réaction acido-basique : $AH + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$

$$K^0(T) = \left(\frac{[AH]}{c_0}\right)^{-1} (1)^{-1} \left(\frac{[A^-]}{c_0}\right)\left(\frac{[H_3O^+]}{c_0}\right)$$

que l'on écrit en pratique $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{c_0[AH]}$ ou $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$ (qui n'est pas homogène !)

Dans le cas d'une espèce solide en équilibre avec des ions, on parle de produit de solubilité,
exemple : pour la réaction $AgCl(s) \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$ le produit réactionnel s'écrirait

$K^0(T) = (1)^{-1}\left(\frac{[Ag^+]}{c_0}\right)\left(\frac{[Cl^-]}{c_0}\right)$ (l'activité d'un solide est, comme celle d'un solvant, égale à 1)

et on appelle produit de solubilité : $\boxed{Ks = [Ag^+][Cl^-]/c_0^2}$ ou en pratique $\boxed{Ks = [Ag^+][Cl^-]}$
C'est cette constante que l'on se propose de déterminer dans quelques cas.

1.1 détermination de K_s pour le chlorure d'argent (AgCl), le bromure d'argent (AgBr) et l'iodure d'argent (AgI)

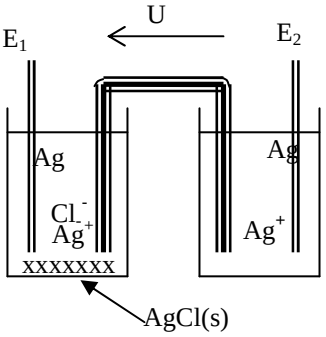
On va réaliser un précipité de AgCl dans un bécher 1
La concentration en ion argent sera déterminée dans cette méthode à partir du potentiel d'une électrode d'argent . En effet si on réalise une pile à partir des mêmes couples redox Ag^+/Ag, la différence de potentiel entre les électrodes est donnée par la formule de Nernst :

$E_{Ag+/Ag}=E^0_{Ag+/Ag}$ + (0,059/1)(log $[Ag^+]/c_o$) d'où $U = E_1 - E_2 = 0.059 \log_{10}\frac{c_1}{c_2}$

où c_1 et c_2 représentent les concentrations respectives en ions Ag^+dans les becher 1 et 2..

la mesure de U permet donc d'atteindre la concentration de Ag^+ en équilibre avec AgCl(s), et donc de calculer la valeur du produit de solubilité.
Montrer que celui-ci s'obtient par :

$$pKs = -\log_{10} Ks = \frac{E_2 - E_1}{0.059} - \log_{10}(c_2[Cl^-])$$



1.2 mode opératoire :

Verser dans le becher (1) une solution de chlorure de potassium (K+, Cl-) 0.01 mol/l et *quelques gouttes* de nitrate d'argent (Ag+,NO3-) de façon à obtenir un précipité de AgCl sans modifier sensiblement la concentration en ions Cl^-; la solution doit être légèrement trouble.

Verser dans le becher (2) une solution de nitrate d'argent (Ag+,NO3-) 0.01 mol/l et former une pile en reliant ces deux bechers par un pont ionique, et en y plongeant deux électrodes d'argent.

Mesurer la d.d.p. U, en faisant bien attention au signe, et en déduire la valeur de pKs pour le chlorure d'argent.

$$\boxed{pK_s(AgCl) = ...} \qquad \boxed{K_s(AgCl) = ...}$$

Procéder de même pour le bromure d'argent (AgBr) et l'iodure d'argent (AgI), en remplaçant la solution de chlorure de potassium (K+, Cl-) 0.01 mol/l, respectivement par du bromure de potassium (K+, Br^-) 0.01 mol/l, puis de l'iodure de potassium (K+,I-) 0.01 mol/l.

En déduire les valeurs : $\boxed{pK_s(AgBr) = ...}$ $\boxed{K_s(AgBr) = ...}$

$\boxed{pK_s(AgI) = ...}$ $\boxed{K_s(AgI) = ...}$

Evaluer un ordre de grandeur de l'erreur sur ces résultats, en notant l'incertitude sur la tension U mesurée.

2. détermination d'une constante de complexation

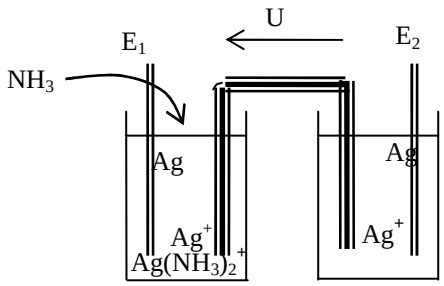
2.1 principe de la mesure

On étudie cette fois l'équilibre $Ag^+ + 2NH_3 \leftrightarrow Ag(NH_3)_2^+$ et on appelle constante de complexation la constante d'équilibre $Kc = \dfrac{[Ag(NH_3)_2^+]c_0^2}{[Ag^+][NH_3]^2}$

on cherchera comme précédemment à déterminer la concentration en ion Ag^+ en équilibre avec l'ion complexe $Ag(NH_3)_2^+$ au moyen d'un potentiel d'électrode en réalisant la pile suivante :

l'ion Ag^+ est complexé dans le bécher 1 par une solution d'ammoniaque (NH_3,H_2O)

la concentration en Ag^+ est par contre constante dans le bécher 2.



2.2 mode opératoire :

Verser dans les deux bechers 20 cm3 de (Ag+,NO3-) 0.1 mol/l

Complexer les ions argent contenus dans le becher (1) en versant 40 cm3 d'ammoniaque 0.1 mol/l.

Former une pile comme précédemment, et déduire c_1 la concentration en Ag+ dans le becher (1).

En appelant C la concentration initiale de Ag+, établir un bilan de matière pour la réaction $Ag^+ + 2NH_3 \leftrightarrow Ag(NH_3)_2^+$ et montrer que : $Kc = \dfrac{C - 3c_1}{12c_1^{\,3}}$ (ne pas oublier de tenir compte de la dilution). En déduire la valeur de Kc.