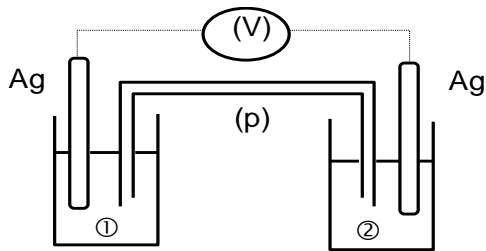


I. Principe

1.1. Présentation

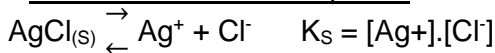


1.2. Théorie

- Demi-équation : $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$
- Potentiel d'électrode : $E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log[\text{Ag}^+]$
- f.e.m. de la pile : $e = E_1 - E_2 = 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]_1}{[\text{Ag}^+]_2}$

II. Détermination d'un produit de solubilité

- Réaction dans la demi-pile ②



- Concentration en Ag^+ dans la demi-pile ②

$$[\text{Ag}^+]_2 = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_s}{C_2}$$

- Concentration en Ag^+ dans la demi-pile ①

$[\text{Ag}^+]_1 = C_1$ il n'y a pas de réaction annexe

- Expression littérale de la f.e.m.

$$e = E_1 - E_2 = 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]_1}{[\text{Ag}^+]_2} = 0,06 \log \frac{C_1 C_2}{K_s} = 0,06 \text{p}K_s + 0,06 \log (C_1 \cdot C_2)$$

- Résultats

On mesure $e = 408 \text{ mV}$

On en déduit $\text{p}K_s = 10$

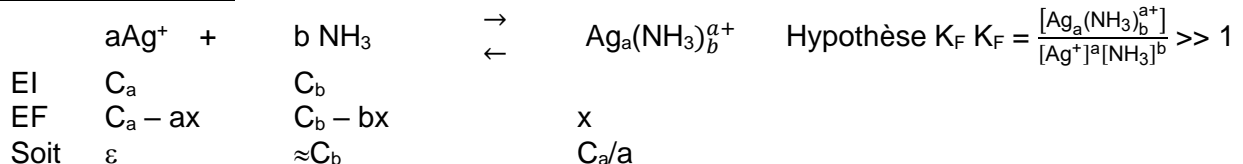
La valeur tabulée est $\text{p}K_s = 9,8$

Il faut savoir que le log amplifie les erreurs.

III. Etude d'un complexe

3.1. Détermination du coefficient a

- Tableau d'avancement



Car l'argent fait défaut $x = C_a/a$ et $C_a \ll C_b$

- Concentration en Ag^+ dans les demi-piles

Avec la constante d'équilibre on obtient :

$$[\text{Ag}^+]_1^a = \frac{C_{a1}/a}{K_F C_{b1}^b} \quad \text{et} \quad [\text{Ag}^+]_2^a = \frac{C_{a2}/a}{K_F C_{b2}^b}$$

Avec $C_{b1} = C_{b2}$

- Expression littérale de la f.e.m.

$$e = E_1 - E_2 = 0,06 \log \frac{[Ag^+]_{\text{①}}}{[Ag^+]_{\text{②}}} = \frac{0,06}{a} \log \frac{C_{a1}}{C_{a2}}$$

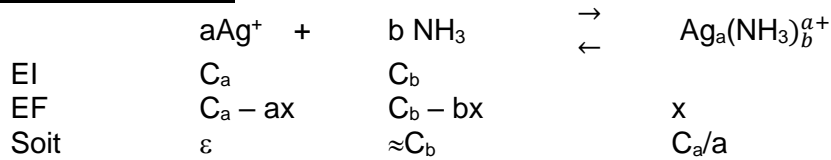
- Résultats

$$e = 123 \text{ mV}$$

On en déduit $a = 0,97$ soit $a \approx 1$

3.2. Détermination du coefficient b

- Tableau d'avancement



Car l'argent fait défaut $x = C_a/a$ et $C_a \ll C_b$

- Concentration en Ag^+ dans les demi-piles

Avec la constante d'équilibre on obtient :

$$[Ag^+]_{\text{①}}^a = \frac{C_{a1}/a}{K_F C_{b1}^b} \text{ et } [Ag^+]_{\text{②}}^a = \frac{C_{a2}/a}{K_F C_{b2}^b}$$

Avec $C_{a1} = C_{a2}$

- Expression littérale de la f.e.m.

$$e = E_1 - E_2 = 0,06 \log \frac{[Ag^+]_{\text{①}}}{[Ag^+]_{\text{②}}} = 0,06 \log \left(\frac{C_{b2}}{C_{b1}} \right)^b = 0,06 b \log \frac{C_{b2}}{C_{b1}}$$

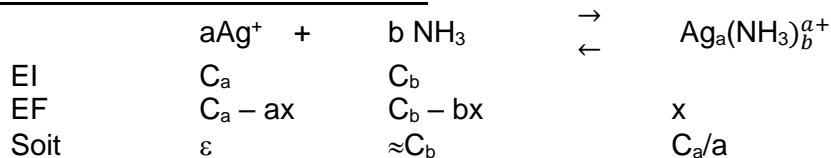
- Résultats

$$e = -132 \text{ mV}$$

On en déduit $b = 2,2$ soit $b \approx 2$

3.3. Détermination de pK_F

- Tableau d'avancement dans le bac ①



Car l'argent fait défaut $x = C_a/a$ et $C_a \ll C_b$

- Concentration en Ag^+ dans la demi-pile ①

$$\text{Avec la constante d'équilibre on obtient : } [Ag^+]_{\text{①}} = \frac{C_{a1}}{K_F C_{b1}^2}$$

- Concentration en Ag^+ dans la demi-pile ②

$$[Ag^+]_{\text{②}} = C_{a2}$$

- Expression littérale de la f.e.m.

$$e = E_1 - E_2 = 0,06 \log \frac{[Ag^+]_{\text{①}}}{[Ag^+]_{\text{②}}} = 0,06 \log \frac{C_{a1}}{K_F C_{b1}^2 C_{a2}} = 0,06 pK_F + 0,06 \log \frac{C_{a1}}{C_{b1}^2 C_{a2}}$$

- Résultats

$$e = -485 \text{ mV}$$

On en déduit $pK_F = -7,5$

La valeur tabulée est $pK_F = -7,2$, l'hypothèse est donc valable

Il faut savoir que le log amplifie les erreurs.