

Matériel

- Bechers
- Ponts salin
- Electrodes d'argent
- Pipettes et poire propipette
- Divers solutions

Objectifs du TP

Le but du TP est de déterminer la constante d'équilibre et les coefficients stoechiométriques pour :

- une réaction de précipitation,
- une réaction de complexation.

➔ Attention

Produits toxiques :

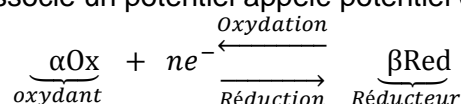
- utiliser les quantités *minimales* de produit.
- Ne pas jeter les solutions d'argent à l'évier !
- Il y a une poubelle spécifique.

I. Principe

1.1. Présentation

A un couple redox on associe un potentiel standard $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$, c'est une valeur tabulée au même titre que le pK_A d'un couple acido-basique

A une demi-réaction redox on associe un potentiel appelé potentiel de Nernst.



Formule de Nernst : $E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + 0.06 \log_{10} \frac{[a_{\text{ox}}]^\alpha}{[a_{\text{red}}]^\beta}$

La formule de Nernst permet de lier la f.e.m. d'une pile aux concentrations des produits présents dans les deux bacs.

Une réaction chimique réalisée dans un des bacs peut, de ce fait, être suivie par une simple mesure de f.e.m.

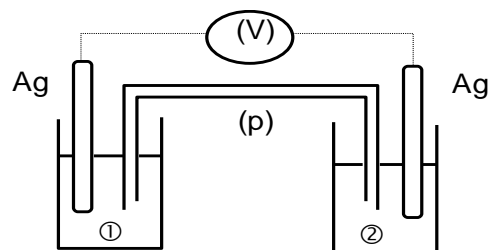
(V) est un voltmètre électronique de très grande résistance interne.

(p) est un pont salin constitué d'une solution de nitrate de potassium (30g l^{-1}) contenue dans un tube de verre dont les extrémités sont « fermées » par un morceau d'ouate.

Les conditions d'utilisation permettent de négliger la d.d.p. de jonction du pont salin.

Ag sont deux électrodes d'argent. Elles doivent être parfaitement nettoyées avant chaque mesure. Les rincer puis les essuyer avec un chiffon, ou mieux avec une toile émeri fine. Après une première mesure de la f.e.m., on permute les électrodes après les avoir rincées et essuyées. Si on ne retrouve pas la même f.e.m., refaire le nettoyage.

① et ② sont les bacs contenant les solutions à étudier. Celles-ci doivent être agitées en permanence lors de la mesure de la f.e.m. $E = E_1 - E_2$



1.2. Théorie

- ☞ Quelle est la demi équation rédox qui intervient dans chaque bac pour le couple Ag^+/Ag ?
- ☞ Quel est le potentiel de chaque électrode ?
- ☞ Quelle est la f.e.m de la pile ?

II. Détermination d'un produit de solubilité

La demi- pile ① contient 50 ml de nitrate d'argent $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.
La demi- pile ② contient 50 ml de chlorure de sodium $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$.
+ une goutte de nitrate d'argent $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$.

- ☞ Quelle réaction a lieu dans la demi- pile ② ?
- ☞ Si on suppose sa constante d'équilibre K_s grande devant un, quelle est la concentration en ion Ag^+ dans la demi- pile ② en fonction de $[\text{Cl}^-]$ et K_s .
- ☞ Quelle est la concentration en ion Ag^+ dans la demi- pile ① ?
- ☞ Déduire de la valeur de la f.e.m. (expression littérale).

→ Réaliser la pile.

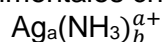
→ Mesurer sa f.e.m

- ☞ En déduire le $\text{p}K_s$ du chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$. ($\text{p}K_s = -\text{Log}_{10}K_s$)

III. Etude d'un complexe

On étudie la formation d'un complexe à partir du cation Ag^+ et du ligand NH_3 .

On suppose que dans les conditions expérimentales choisies un seul complexe est à considérer :



Réaction de formation de ce complexe : $a\text{Ag}^+ + b\text{NH}_3 = \text{Ag}_a(\text{NH}_3)_b^{a+}$ $K_F = \frac{[\text{Ag}_a(\text{NH}_3)_b^{a+}]}{[\text{Ag}^+]^a[\text{NH}_3]^b}$

Le but de la manipulation est la détermination des coefficients a et b d'une part, et de $\text{p}K_F$ d'autre part.

3.1. Détermination du coefficient a

La demi- pile ① contient 20 ml de nitrate d'argent $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.
+ 20 ml d'ammoniac 2 mol l^{-1} .
La demi- pile ② contient 20 ml de nitrate d'argent $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$.
+ 20 ml d'ammoniac 2 mol l^{-1} .

- ☞ Faire un bilan de matière dans les deux bacs.
- ☞ Quelle est la concentration en ion Ag^+ dans chacun des deux bacs (expression littérale).
- ☞ Déduire de la valeur de la f.e.m. (expression littérale).

→ Réaliser la pile.

→ Mesurer sa f.e.m

- ☞ En déduire la valeur de a

3.2. Détermination du coefficient b

La demi- pile ① contient 20 ml de nitrate d'argent $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.
+ 20 ml d'ammoniac 2 mol l^{-1} .
La demi- pile ② contient 20 ml de nitrate d'argent $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.
+ 20 ml d'ammoniac 0.2 mol l^{-1} .

- ☞ Faire un bilan de matière dans les deux bacs.
- ☞ Quelle est la concentration en ion Ag^+ dans chacun des deux bacs (expression littérale).
- ☞ Déduire de la valeur de la f.e.m. (expression littérale).

- Réaliser la pile.
- Mesurer sa f.e.m

☞ En déduire la valeur de b

3.3. Détermination de pK_F .

La demi- pile ① contient	20 ml de nitrate d'argent + 20 ml d'ammoniac	$8 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. 2 mol l^{-1} .
La demi- pile ② contient	20 ml de nitrate d'argent + 20 ml d'eau distillée	$8 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

- ☞ Faire un bilan de matière dans les deux bacs.
- ☞ Quelle est la concentration en ion Ag^+ dans chacun des deux bacs (expression littérale).
- ☞ Déduire de la valeur de la f.e.m. (expression littérale).

- Réaliser la pile.
- Mesurer sa f.e.m

☞ En déduire la constante K_F .