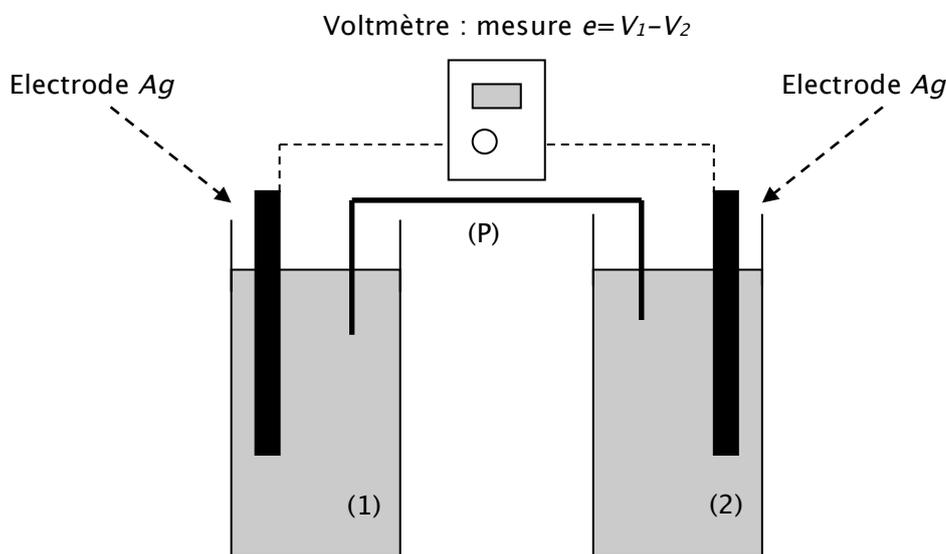


PILE DE CONCENTRATION**1) Principe**

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

Nous allons travailler sur la pile suivante :



- V est voltmètre électronique de très grande résistance interne.
- (P) est un pont salin constitué d'une solution de nitrate de potassium contenue dans un tube de verre dont les extrémités sont « fermées » par un morceau d'ouate ou de coton.
- 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.

2) Détermination d'un produit de solubilité (cf. annexe)

Préparation de la pile.

- Demi-pile (1) : 50 mL de nitrate d'argent à $8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Demi-pile (2) : 50 mL de chlorure de sodium à $8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ + une goutte de nitrate d'argent à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



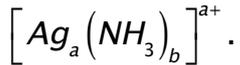
Donner les expressions des concentration en ions Ag^+ dans chacun des deux bacs?



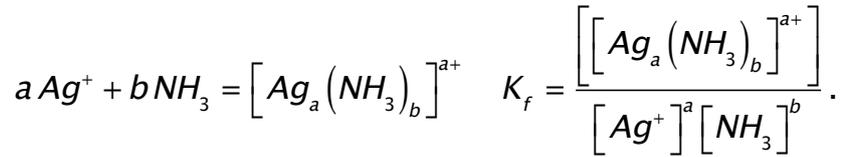
Déduire de la valeur de la f.e.m le pK_s du chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$. Il faudra pour cela utiliser la relation de Nernst.

3) Etude d'un complexe (cf. annexe)

On étudie la formation d'un complexe à partir du cation Ag^+ et du ligand NH_3 . On suppose que dans ces conditions expérimentales choisies un seul complexe est à considérer :



La réaction de formation de ce complexe s'écrit :



Le but de la manipulation est la détermination des coefficients a et b d'une part, et pK_f d'autre part.

3-1) Détermination du coefficient a



Préparation de la pile.

- Demi-pile (1) : 20 mL de nitrate d'argent à $8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ + 20 mL d'ammoniac à 2 mol.L^{-1} .
- Demi-pile (2) : 20 mL de nitrate d'argent à $8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ + 20 mL d'ammoniac à 2 mol.L^{-1} .



Mesurer la f.e.m de la pile et en déduire a .

3-2) Détermination du coefficient b



Préparation de la pile.

- Demi-pile (1) : 20 mL de nitrate d'argent à $8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ + 20 mL d'ammoniac à 2 mol.L^{-1} .
- Demi-pile (2) : 20 mL de nitrate d'argent à $8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ + 20 mL d'ammoniac à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.



Mesurer la f.e.m de la pile et en déduire b .

3-3) Détermination de pK_f



Préparation de la pile.

- Demi-pile (1) : 20 mL de nitrate d'argent à $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ + 20 mL d'ammoniac à 2 mol.L^{-1} .
- Demi-pile (2) : 20 mL de nitrate d'argent à $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ + 20 mL d'eau distillée



Mesurer la f.e.m de la pile et en déduire pK_f .



Comparer le pK_s et le pK_f mesurés avec les valeurs tabulées.

2) Détermination d'un produit de solubilité

On note e la f.e.m lue par le voltmètre, $e = E_1 - E_2$, c'est-à-dire la différence des potentiels des chaque demi-pile.

$$E_1 = E^0 + 0,06 \log [Ag^+]_1 \quad \text{et} \quad E_2 = E^0 + 0,06 \log [Ag^+]_2 = E^0 + 0,06 \log \frac{K_s}{[Cl^-]_2}$$

$$e = E_1 - E_2 = 0,06 \log \frac{[Ag^+]_1}{K_s / [Cl^-]_2}$$

$$= 0,06 \log \frac{8 \times 10^{-3} \times 8 \times 10^{-2}}{K_s} = 0,06 pK_s + 0,06 \log (64 \times 10^{-5})$$

La mesure de e permet donc de déterminer K_s .

3) Etude d'un complexe

Pour simplifier, on note $A = Ag^+$ et $L = NH_3$, on a ainsi: $aA + bL = A_aL_b$ $K_f = \frac{[A_aL_b]}{[A]^a [L]^b}$.

NH_3 est toujours en grand excès par rapport à Ag^+ pour que $[A] \ll [A_aL_b]$.

Dans tous les cas, on a $e = 0,06 \log \frac{[A]_1}{[A]_2}$.

3-1) Détermination du coefficient a

Du K_f , on tire $[A] = \left(\frac{[A_aL_b]}{K_f [L]^b} \right)^{\frac{1}{a}}$.

La conservation de l'élément argent donne: $c = [A] + a[A_aL_b] \approx a[A_aL_b]$.

Dans la pile (1) : $[A_aL_b] = \frac{C_1}{2}$. Dans la pile (2) : $[A_aL_b] = \frac{C_2}{2}$ (facteur $\frac{1}{2}$ pour la dilution). $[NH_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. On a alors

$$e = 0,06 \log \left(\left(\frac{C_1}{C_2} \right)^{\frac{1}{a}} \right) \text{ d'où la détermination de } a.$$

3-2) Détermination du coefficient b

$[A_aL_b]$ identique pour (1) et (2). $[L]_1 = C'_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[L]_2 = C'_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

$$[A]_1 = \left(\frac{[A_aL_b]}{K_f C'_1} \right)^{\frac{1}{a}} \quad \text{et} \quad [A]_2 = \left(\frac{[A_aL_b]}{K_f C'_2} \right)^{\frac{1}{a}} \quad \text{donc} \quad e = 0,06 \log \left(\left(\frac{C'_2}{C'_1} \right)^{\frac{b}{a}} \right) \text{ ici } \frac{C'_2}{C'_1} = 0,1 \text{ donc } e < 0. \text{ On trouve } b \text{ connaissant } a.$$

3-3) Détermination de pK_f

$$[A]_1 = \left(\frac{[A_aL_b]}{K_f [L]^b} \right)^{\frac{1}{a}} \text{ avec } [A_aL_b] = \frac{8 \times 10^{-4}}{2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [L] = 1 \text{ mol.L}^{-1}, [A]_2 = \frac{8 \times 10^{-4}}{2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ donc } \frac{[A]_1}{[A]_2} = \frac{1}{(K_f)^{\frac{1}{a}}} \left(\frac{(4 \times 10^{-4})^{\frac{1}{a}}}{4 \times 10^{-4}} \right).$$

$$\text{Ainsi } e = 0,06 \log \frac{1}{(K_f)^{\frac{1}{a}}} \left(\frac{(4 \times 10^{-4})^{\frac{1}{a}}}{4 \times 10^{-4}} \right) = -\frac{0,06}{a} \log K_f + 0,06 \left(\frac{1}{a} - 1 \right) \log 4 \times 10^{-4}.$$

On trouve donc K_f à partir de la mesure de e et de la connaissance de a .