CHAPITRE 3

Solubilité

1. Constantes de solubilité

1.1. Détermination du produit de solubilité du chlorure d'argent (I) par potentiométrie

OBJECTIFS

La potentiométrie permet de suivre l'évolution de concentrations au cours d'une réaction de dosage par précipitation. Outre le titre de la solution, on peut accéder au produit de solubilité du précipité formé.

MATÉRIEL

- 1 millivoltmètre
- 1 électrode d'argent
- 1 électrode au calomel saturée, notée ECS, avec manchon protecteur
- 1 pipette jaugée de 25 ml
- 1 burette graduée de 10 ml
- 1 bécher de 100 ml

PRODUITS

- solution de nitrate d'argent (I), $AgNO_3$, de concentration 0,02 mol l^{-1}
- solution titrée de chlorure de potassium, KCl, de concentration 0,1 mol l^{-1}
- solution saturée de nitrate de potassium, KNO_3

soluti

v_{acide}

$v_{acétat}$

Ap
n° 1,
buretti
drique
ainsi
de go
conte
soluti
soluti
de la

RÉSUL

Porte
acide
multi
pH =
facteu
d'une
calcul

soluti

β

x

β_{th}

β_{th} es

DISCU

1. Le
quide
le volu

2. Le
par aj
soluti
acide
où pH

MODE OPÉRATOIRE

Introduire à l'aide d'une pipette jaugée, 25 ml d'une solution de nitrate d'argent (I) de concentration 0,02 mol l^{-1} dans un bécher de 100 ml. Y plonger une électrode d'argent et une électrode au calomel saturée protégée par un manchon rempli d'une solution saturée de nitrate de potassium. Relier ces électrodes à un millivoltmètre. Introduire une solution de chlorure de potassium de concentration 0,1 mol l^{-1} dans une burette graduée de 10 ml.

Relever la différence de potentiel entre les deux électrodes en fonction du volume versé de la solution contenue dans la burette graduée, en prenant soin d'attendre l'équilibre après chaque ajout de la solution titrante.

RÉSULTATS

1. *Équivalence.* — Tracer la courbe $\Delta E = f(v)$, où ΔE est la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes et v le volume ajouté de solution titrante. On observe un saut de différence de potentiel qui correspond à l'équivalence et permet donc de déterminer c_0 la concentration de la solution en nitrate d'argent (I) selon la relation $c_0 = 4 \cdot 10^{-3} v_{éq}$, où $v_{éq}$ est le volume à l'équivalence exprimé en ml et c_0 est exprimée en mol l^{-1}.

Une expérience a donné $v_{éq} = 5{,}0$ ml d'où $c_0 = 0{,}02$ mol l^{-1}.

2. *Détermination du potentiel standard du couple* Ag^+/Ag. — La réaction qui a lieu avant l'équivalence peut être considérée comme quasi-totale :

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl(s)$$

On a donc, si v_0 est le volume initial de la solution de nitrate d'argent (I) de concentration c_0 et v le volume ajouté de la solution de chlorure de potassium de concentration c,

$$[Ag^+] = \frac{c_0 v_0 - cv}{v_0 + v}.$$

La différence de potentiel mesurée dépend de l'activité de l'ion argent (I) dans la solution, selon la relation

$$\Delta E = E^\circ_{Ag^+/Ag} - E_{ECS} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(Ag^+).$$

On a $(Ag^+) = \gamma_{Ag^+}[Ag^+]$, où γ_{Ag^+}, le coefficient d'activité de l'ion argent (I), peut être évalué à l'aide de la formule étendue de Debye-Hückel :

$$\log \gamma_{Ag^+} = -0{,}5046 \frac{\sqrt{I}}{1 + 0{,}819\sqrt{I}},$$

avec I la force ionique de la solution exprimée en mol l^{-1} (ici $I = c_0 v_0/(v_0 + v)$, les ions Ag^+ et K^+ ayant la même contribution).

Ainsi pour chaque volume v avant l'équivalence, il est possible de calculer la valeur du potentiel standard du couple Ag^+/Ag :

$$E^\circ_{Ag^+/Ag} = \Delta E + E_{ECS} - 0{,}059 \log\left(\frac{c_0 v_0 - cv}{v_0 + v}\right) + \frac{0{,}0298}{0{,}819 + \sqrt{\dfrac{v_0 + v}{c_0 v_0}}}$$

Une expérience a donné (valeur moyenne pour un volume v compris entre 0 et 3 ml) : $E^\circ_{Ag^+/Ag} = +0{,}79$ V/ESH (littérature : $E^\circ_{Ag^+/Ag} = +0{,}80$ V/ESH, avec $E_{ECS} = +24$ mV/ESH à 25 °C).

3. *Détermination du produit de solubilité du chlorure d'argent (I).* — Après l'équivalence, l'excès d'ions chlorure fixe l'activité des ions argent (I) suivant la relation $(Ag^+) = K_s/(Cl^-)$, où K_s est le produit de solubilité du chlorure d'argent (I).

La différence de potentiel s'écrit donc

$$\Delta E = E^\circ_{Ag^+/Ag} - E_{ECS} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K_s - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(Cl^-)$$

Un bilan de matière permet d'écrire

$$[Cl^-] = \frac{cv - c_0 v_0}{v_0 + v}$$

et

$$I = \frac{cv + c_0 v_0}{v_0 + v}.$$

Ainsi, pour chaque volume v après l'équivalence, il est possible, en utilisant la valeur de $E^\circ_{Ag^+/Ag}$ calculée précédemment, de calculer K_s :

$$-\ln K_s = (E^\circ_{Ag^+/Ag} - \Delta E - E_{ECS})\frac{\mathcal{F}}{RT} - \ln[Cl^-] - \ln \gamma_{Cl^-}.$$

Le coefficient d'activité de l'ion Cl^-, γ_{Cl^-}, peut être estimé par la formule étendue de Debye-Hückel :

$$\log \gamma_{Cl^-} = 0{,}5046 \frac{\sqrt{I}}{1 + 0{,}819\sqrt{I}}.$$

Une expérience a donné (valeur moyenne pour des volumes v compris entre 7 et 10 ml) : $pK_s = 9{,}4$ (littérature : $pK_s = 9{,}70$).

DISCUSSION

1. L'utilisation d'un manchon protégeant l'électrode au calomel saturée est nécessaire pour éviter la précipitation du chlorure d'argent dans le fritté de l'électrode de référence. On ajoute ainsi un potentiel de jonction supplémentaire, qui est cependant suffisamment faible (cf. § 5.1.9) pour ne pas perturber trop la détermination du potentiel standard du couple Ag^+/Ag.

2. Cette détermination potentiométrique du produit de solubilité est possible car le couple utilisé Ag^+/Ag est rapide dans les conditions opératoires décrites.

3. La valeur du produit de solubilité permet de calculer la solubilité maximale du chlorure d'argent (I) dans l'eau pure. On obtient $s = \sqrt{K_s} = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} (littérature : $s = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1}) à température ambiante.

4. Le même type de mesure peut être effectué pour le produit de solubilité du bromure d'argent (I) ($AgBr$, $pK_s = 12{,}3$) et de l'iodure d'argent (I) (AgI, $pK_s = 16{,}1$).

BIBLIOGRAPHIE

CHARLOT G., BADOZ-LAMBLING J. & TREMILLON B., 1959, *Les réactions électrochimiques*. Masson.

3.1.2. Détermination du produit de solubilité du sulfate de plomb

OBJECTIFS

La mesure de la conductivité d'une solution saturée d'un sel très peu soluble permet de déterminer son produit de solubilité.

MATÉRIEL

- 1 conductimètre
- 1 bain thermostaté (à 25 °C)
- 1 thermomètre
- 1 entonnoir et filtre papier
- 1 erlenmeyer de 250 ml
- 3 béchers de 50 ml

PRODUITS

- sulfate de plomb, $PbSO_4$
- solution titrée de chlorure de potassium, KCl, de concentration 0,1 mol l^{-1}

MODE OPÉRATOIRE

1. *Détermination de la constante de cellule.* — Dans un bécher de 50 ml, introduire environ 30 ml d'une solution de chlorure de potassium de concentration 0,1 mol l^{-1} et introduire celui-ci dans un bain thermostaté à 25 °C. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, noter la valeur de la conductance de la solution.

2. *Mesures de conductance.* — Placer une à deux spatules de sulfate de plomb dans un filtre et rincer abondamment. Dans un bécher contenant environ 25 ml d'eau, introduire une quantité suffisante de précipité purifié pour obtenir une solution saturée. Placer ce bécher dans le bain thermostaté à 25 °C. Dans un second bécher également placé dans le bain thermostaté, introduire environ 25 ml d'eau.