

Dissolution du chlorure d'argent en présence d'ammoniac et de chlorure de sodium

Combien peut-on dissoudre de chlorure d'argent dans 100 mL d'une solution contenant de l'ammoniaque et du chlorure de sodium à la concentration 10^{-1} M ?

Données :

$$pK_s(AgCl) = 9,75$$

$$pK_f(Ag^+ + 2 NH_3 = Ag(NH_3)_2^+) = -7,2$$

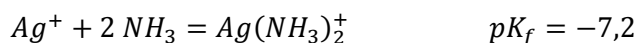
Corrigé

Les deux équilibres à prendre en compte sont la réaction de dissolution de $AgCl$ et la réaction de complexation des ions argent avec l'ammoniac.

Equilibre de dissolution de $AgCl$:



Complexation de Ag^+ avec l'ammoniac :



Bilan de matière sur Ag^+ et Cl^- :

- Cl^- provient à la fois de la dissolution du sel (on note s la solubilité de $AgCl$) et du chlorure de sodium (10^{-1} M) : $[Cl^-] = s + 0,1$
- Ag^+ provient uniquement de la dissolution du sel, mais Ag^+ réagit aussi avec l'ammoniac. Par bilan, la quantité de Ag^+ libérée par la dissolution du sel (s) se trouve donc soit sous forme libre Ag^+ dans la solution, soit sous forme complexée : $s = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$

Pour trouver l'expression de la solubilité, on part de $s = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$ et on remplace $[Ag(NH_3)_2^+]$ par son expression en fonction de K_f :

$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} \text{ soit } [Ag(NH_3)_2^+] = K_f[Ag^+][NH_3]^2$$

$$\text{On a donc } s = [Ag^+] + K_f[Ag^+][NH_3]^2 = [Ag^+](1 + K_f[NH_3]^2)$$

On remplace ensuite $[Ag^+]$ en fonction de $K_s = [Ag^+][Cl^-]$:

$$s = \frac{K_s}{[Cl^-]} (1 + K_f [NH_3]^2)$$

avec en toute rigueur $[Cl^-] = s + 0,1$.

Hypothèse simplificatrice (à vérifier a posteriori) pour simplifier la résolution : on suppose que $s \ll 0,1$. Dans ce cas :

$[Cl^-] \approx [Cl^-]_i = 0,1 \text{ M}$ (l'indice i signifie qu'il s'agit de la concentration initiale)

$[NH_3] \approx [NH_3]_i = 0,1 \text{ M}$

$$s = \frac{K_s}{0,1} (1 + K_f (0,1)^2) \approx \frac{K_s}{0,1} K_f (0,1)^2 = K_s K_f \times 0,1$$

A.N. :

$$s = 10^{-9,75} \times 10^{7,2} \times 10^{-1} = 10^{-3,55} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

On vérifie bien que $s \ll 0,1$.

ooo000ooo

Sans hypothèse simplificatrice, l'équation à résoudre est complexe car $[Cl^-]$ et $[NH_3]$ dépendent de s .

On a déjà établi que $[Cl^-] = s + 0,1$.

Pour l'ammoniac, on a par bilan : $[NH_3]_i = [NH_3] + 2 [Ag(NH_3)_2^+]$

$$[NH_3]_i = [NH_3] + 2 K_f [Ag^+] [NH_3]^2$$

$$[NH_3]_i = [NH_3] + 2 K_f \frac{K_s}{s+0,1} [NH_3]^2$$

On obtient une équation du second degré en $[NH_3]$:

$$2 K_f \frac{K_s}{s+0,1} [NH_3]^2 + [NH_3] - [NH_3]_i = 0$$

$$\text{Discriminant : } \Delta = 1 - 4 \times 2 K_f \frac{K_s}{s+0,1} \times -[NH_3]_i = 1 + 8 K_f \frac{K_s}{s+0,1} [NH_3]_i$$

$$\text{A.N. partielle : } \Delta = 1 + 8 \times 10^{7,2} \times \frac{10^{-9,75}}{s+0,1} \times 10^{-1} > 0 \text{ (on ne connaît pas } s \text{ mais on sait que } s > 0)$$

$$[NH_3] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8K_f \frac{K_s}{s+0,1} [NH_3]_i}}{4 K_f \frac{K_s}{s+0,1}} \quad (\text{on conserve la seule solution qui a un sens physique})$$

L'équation à résoudre est :

$$s = \frac{K_s}{[Cl^-]} (1 + K_f [NH_3]^2)$$

$$s = \frac{K_s}{s + 0,1} \left(1 + K_f \left(\frac{-1 + \sqrt{1 + 8K_f \frac{K_s}{s + 0,1} [NH_3]_i}}{4 K_f \frac{K_s}{s + 0,1}} \right)^2 \right)$$

Il est nécessaire d'utiliser un solveur numérique pour trouver la valeur de s . On trouve la même chose qu'en faisant l'hypothèse simplificatrice.