

Solubilité du nitrite d'argent

Le nitrite d'argent AgNO_2 est un solide qui se dissout en ions Ag^+ et NO_2^- . Son produit de solubilité est $pK_s = 3,8$. L'ion nitrite NO_2^- est une base faible dont l'acide conjugué est l'acide nitreux HNO_2 . La constante d'acidité de ce dernier est $pK_a = 3,5$.

On note $ps = -\log\left(\frac{s}{C^\circ}\right)$.

1) Écrire la réaction de dissolution du nitrite d'argent et la réaction de l'ion nitrite avec l'eau. Exprimer la solubilité s (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) en fonction des différentes concentrations.

2) Dans quel domaine de pH la forme basique NO_2^- est-elle prépondérante ? Déterminer dans ce cas l'expression de ps en fonction des constantes du problème.

3) Dans quel domaine de pH la forme acide HNO_2 est-elle prépondérante ? Déterminer dans ce cas l'expression de ps en fonction du pH et des constantes du problème.

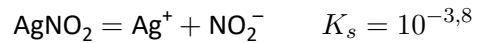
4) Tracer le graphe de ps en fonction du pH .

5) On prépare à $pH = 0$ une solution contenant $[\text{Ag}^+] = [\text{HNO}_2] = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le pH est augmenté progressivement par ajout d'une base. À quel pH un précipité apparaît-il ?

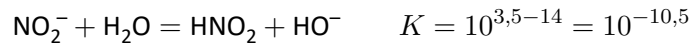


Correction

1) Réaction de dissolution :



Réaction de l'ion nitrite avec l'eau :



On définit la solubilité :

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2] = [\text{NO}_2^-] + [\text{HO}^-]$$

2) Si $pH > pK_a + 1$ alors la forme basique NO_2^- prédomine sur la forme acide. On peut alors négliger la forme acide et la solubilité s'écrit :

$$s = [\text{Ag}^+] \simeq [\text{NO}_2^-] \Rightarrow K_s \simeq \left(\frac{s}{C^o}\right)^2 \Rightarrow ps = \frac{pK_s}{2}$$

3) Si $pH < pK_a - 1$ alors la forme acide HNO_2 prédomine sur la forme basique. On peut alors négliger la forme basique et la solubilité s'écrit :

$$s = [\text{Ag}^+] \simeq [\text{HNO}_2]$$

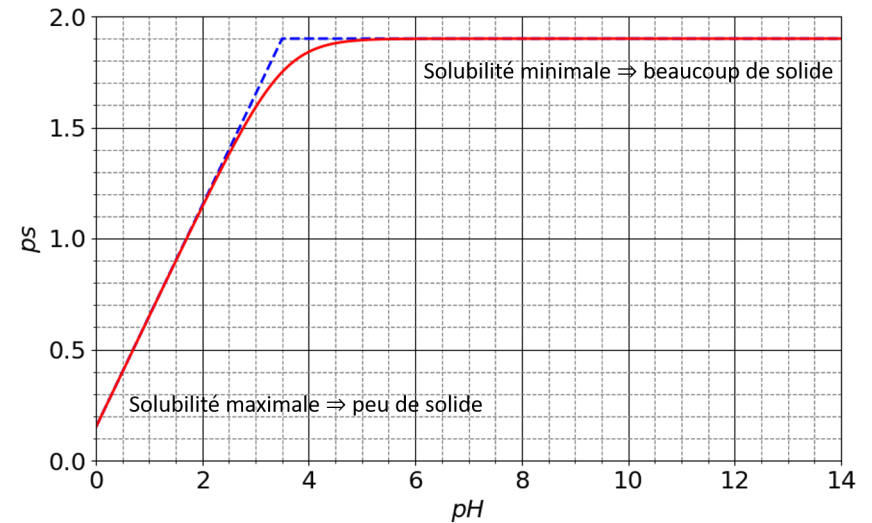
Donc,

$$K_s = \frac{s [\text{NO}_2^-]}{(C^o)^2} \quad \text{et} \quad K_a = \frac{[\text{NO}_2^-] [\text{H}^+]}{s C^o} \Rightarrow \frac{K_s}{K_a} = \frac{s^2}{[\text{H}^+] C^o}$$

On en déduit :

$$ps = \frac{pK_s - pK_a + pH}{2}$$

4) On en déduit le graphe suivant :



5) On est dans une situation où $[\text{Ag}^+] = [\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2]$, concentration que l'on note $c_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On peut donc utiliser ce qui précède (pas d'effet d'ions communs qui ferait baisser la solubilité). La solubilité maximale correspond au cas où aucun ion de c'est transformé en solide et vaut :

$$s_{max} = [\text{Ag}^+]_i = c_0 \Rightarrow ps_{min} = pc_0 = 1,0$$

Par définition, si $ps > ps_{min}$, alors la solubilité n'est pas maximale et le solide est donc présent. Autrement dit, on cherche le pH où $ps = ps_{min}$. On en déduit : $pH = 1,7$.