

Ref : Chimie physique expérimentale
B. Fasset , C. Lefrou
A. Pausan , C. Pingotaud
Hermann , p 149

4.1.2. Étude du complexe diammineargent (I) par potentiométrie

OBJECTIFS

La mesure du potentiel relatif d'une électrode d'argent, indicatrice des ions Ag^+ en solution, plongeant dans des solutions d' $\text{Ag}(\text{I})$ contenant des quantités variables de ligand, permet de déterminer la stœchiométrie et la stabilité du complexe formé.



MATÉRIEL	PRODUITS
<ul style="list-style-type: none">■ 1 millivoltmètre■ 1 électrode d'argent■ 1 électrode au calomel saturée, notée ECS, avec manchon■ 1 fiole jaugée de 50 ml■ 1 pipette jaugée de 5 ml■ 1 burette graduée de 10 ml■ 1 bécher de 100 ml	<ul style="list-style-type: none">■ solution titrée d'ammoniac, NH_3, de concentration $0,5 \text{ mol l}^{-1}$■ solution de nitrate d'argent (I), AgNO_3, de concentration $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$■ solution saturée de nitrate de potassium, KNO_3■ nitrate d'ammonium, NH_4NO_3

MODE OPÉRATOIRE

Introduire 0,16 g de nitrate d'ammonium ($2 \cdot 10^{-3}$ mol) dans une fiole jaugée de 50 ml contenant 5 ml d'une solution de nitrate d'argent (I) de concentration $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. Compléter avec de l'eau.

Verser la solution obtenue dans un bécher de 100 ml et 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 deux électrodes aux bornes d'un millivoltmètre.

Remplir, avec une solution d'ammoniac de concentration $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, une burette graduée de 10 ml. Puis relever pour chaque valeur de volume versé (compris entre 0 et 10 ml) la différence de potentiel entre les deux électrodes.

RÉSULTATS

La complexation de l'argent (I) par l'ammoniac peut être traduite par l'équilibre



en supposant qu'un seul complexe se forme (cf. discussion § 2).

La quantité d'ammoniac étant toujours grande devant celle de Ag (I), on peut considérer en négligeant la dilution que (avec V le volume ajouté exprimé en ml)

$$[\text{NH}_3] \approx [\text{NH}_3]_0 = \frac{0,5V}{50 + V} \approx 10^{-2} V \text{ mol l}^{-1}$$

et que Ag (I) est essentiellement sous forme complexée :

$$[\text{Ag}^+] \ll [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+] \approx C_0 = 10^{-4} \frac{50}{50 + V} \approx 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}.$$

On peut considérer que le couple Ag/Ag⁺ est un couple rapide. La différence de potentiel entre l'électrode d'argent et la solution contenant des ions Ag⁺ est alors donnée par la loi de Nernst :

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(\text{Ag}^+).$$

En absence d'ammoniac ($V = 0$ ml), la différence de potentiel (exprimée en V) entre l'électrode d'argent et l'ECS est, en assimilant activité et concentration (cf. discussion § 1), de la forme

$$\Delta E_{V=0} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \log C_0 - E_{\text{ECS}}$$

En tenant compte de l'équilibre de complexation, il est possible d'exprimer la différence de potentiel mesurée en fonction de la concentration en ammoniac en solution (à une température de 25 °C) :

$$\Delta E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \log C_0 + 0,059 \text{p}K_f - 0,059n \log[\text{NH}_3] - E_{\text{ECS}},$$

soit

$$\Delta E - \Delta E_{V=0} = 0,059 \text{ p}K_f - 0,059n \log[\text{NH}_3].$$

L'exploitation de la courbe $\Delta E - \Delta E_{V=0} = f(\log[\text{NH}_3])$ permet donc de déterminer la stœchiométrie (grâce à la pente) et la stabilité (grâce à l'ordonnée à l'origine) du complexe formé.

Une expérience a donné $\Delta E - \Delta E_{V=0} = -0,396 + 0,113 \log[\text{NH}_3]$.

Soit $n = 2$ et $\text{p}K_f = -6,8$ (littérature : $\text{p}K_f = -7,2$).

DISCUSSION

1. Dans l'exploitation proposée ci-dessus, les erreurs dues aux potentiels de jonction et aux coefficients d'activité de Ag (I) sont en grande partie éliminées par le traitement de la différence $\Delta E - \Delta E_{V=0}$. On peut en effet supposer qu'entre les différentes solutions les termes de potentiels de jonction et coefficients d'activité varient peu et s'éliminent donc dans la différence. Seul le terme de coefficient d'activité de l'ammoniac ne s'élimine pas, mais il est vraisemblablement faible, l'ammoniac étant une molécule neutre.

Compte tenu des valeurs de la littérature ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,799 \text{ V/ESH}$ et $E_{\text{ECS}} = 0,244 \text{ V/ESH}$), la valeur théorique du terme $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \log C_0 - E_{\text{ECS}}$ est de 319 mV, à comparer aux 316 mV obtenus expérimentalement. L'accord entre la valeur théorique et la valeur expérimentale est bon. La différence peut être attribuée aux potentiels de jonction et aux valeurs des coefficients d'activité. Pour une force ionique de l'ordre de $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, on peut estimer par la formule étendue de Debye-Hückel le terme de correction dû au coefficient d'activité de l'ion Ag^+ : $0,059 \log \gamma_{\text{Ag}^+} = 5 \text{ mV}$.

2. L'ion argent (I) peut former un autre complexe avec l'ammoniac :



Comme la constante de formation de ce complexe est égale à $10^{3,4}$, on peut vérifier par le calcul que sa concentration est faible devant celle du complexe diammineargent (I), dans les conditions expérimentales décrites ici (excès d'ammoniac).

3. La protection de l'électrode au calomel saturée par un manchon est nécessaire pour éviter la formation de précipité de chlorure d'argent (les ions chlorure peuvent passer à travers le verre fritté de l'électrode) qui obturerait la paroi poreuse.

4. Le nitrate d'ammonium permet de contrôler le pH (on évite ainsi la formation du précipité d'oxyde d'argent Ag_2O) et de fixer la force ionique des solutions.

BIBLIOGRAPHIE

KING L.C. & COOPER M., 1965, *J. Chem. Educ.*, **42**, p. 464.