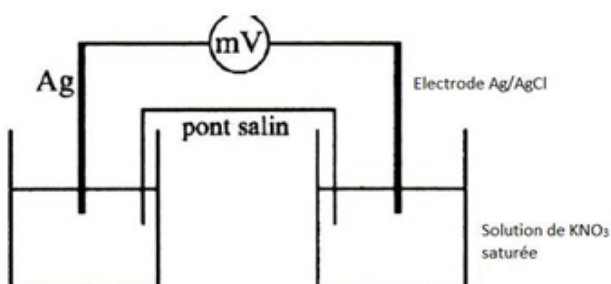


Détermination de la stoechiométrie et de la constante globale de formation β_n du complexe n-amine Argent (I)

Mode opératoire :

Introduire 0,16 g de nitrate d'ammonium dans une fiole jaugée de 50 mL.
Ajouter 5 mL de nitrate d'argent de concentration 10^{-3} mol.L⁻¹.
Compléter avec de l'eau distillée.

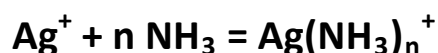


- Remplir une burette graduée de 10 mL avec une solution d'ammoniac de concentration $0,5$ mol.L⁻¹ et la placer de façon à introduire l'ammoniaque dans le compartiment de gauche.

- Relever la différence de potentiel entre les deux électrodes ΔE pour chaque valeur de volume versé d'ammoniaque.

Exploitations des résultats expérimentaux :

Equation bilan de la réaction globale de formation du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$:

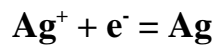


$$\beta_n = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+] / ([\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^n)$$

	avancement	Ag^+	$+ n \text{NH}_3$	$= \text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$
initial	0	$v_0 c_0$	$v_i c_i$	0
en cours	X	$v_0 c_0 - X$	$v_i c_i - nX$	X
équilibre	$X_{\text{éq}}$	$v_0 c_0 - X_{\text{éq}}$	$v_i c_i - nX_{\text{éq}}$	$X_{\text{éq}}$

On a, à l'équilibre, $v_0 c_0 - X_{\text{éq}} = 0$, donc : $X_{\text{éq}} = v_0 c_0$

Expression de la formule de Nernst pour le couple Ag^+/Ag :



$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

On a donc : $\Delta E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+] - E_{\text{ref}}$

En faisant l'hypothèse que l'ion Ag^+ est essentiellement sous forme complexée en présence d'ammoniac et en négligeant la dilution sur le complexe n-ammine Argent (I) au cours de l'expérience, on peut exprimer la concentration en ions libres Ag^+ en fonction de n, c_0 , et $[\text{NH}_3]$:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+] / \beta_n [\text{NH}_3]^n$$

$$[\text{Ag}^+] = c_0 / 10 \beta_n [\text{NH}_3]^n \quad ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+] = X_{\text{eq}} / V = V_0 c_0 / V ; V_0 = 5 \text{ mL} ; V = 50 \text{ mL})$$

Avec : $[\text{NH}_3] = (V_i C_i - n X_{\text{eq}}) / V_t$ (V_t représente le volume de sol. du bécher et le volume de NH_3 versé)

$$[\text{NH}_3] = (V_i C_i - n V_0 C_0) / V_t$$

Or : $V_0 C_0 = 5 \cdot 10^{-3} \times 1 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-6}$ est négligeable devant $V_i C_i$ ($C_i = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).

Donc : $[\text{NH}_3] \cong V_i C_i / V_t$

Soit $\Delta E_{V=0}$, la différence de potentiel mesurée avant l'ajout d'ammoniac ($V_i = 0 \text{ mL}$), on a alors :

$$\Delta E - \Delta E_{V=0} = 0,06 \log [\text{Ag}^+] - 0,06 \log [\text{Ag}^+]_{V=0}$$

$$\Delta E - \Delta E_{V=0} = 0,06 \log ([\text{Ag}^+] / [\text{Ag}^+]_{V=0})$$

$$\Delta E - \Delta E_{V=0} = 0,06 \log ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+] / \beta_n [\text{NH}_3]^n [\text{Ag}^+]_{V=0})$$

l'ion Ag^+ étant essentiellement sous forme complexée en présence d'ammoniac :

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+] = [\text{Ag}^+]_{V=0}$$

Donc : $\Delta E - \Delta E_{V=0} = 0,06 \log (1 / \beta_n [\text{NH}_3]^n)$

$$\Delta E - \Delta E_{V=0} = - 0,06 \log (\beta_n [\text{NH}_3]^n)$$

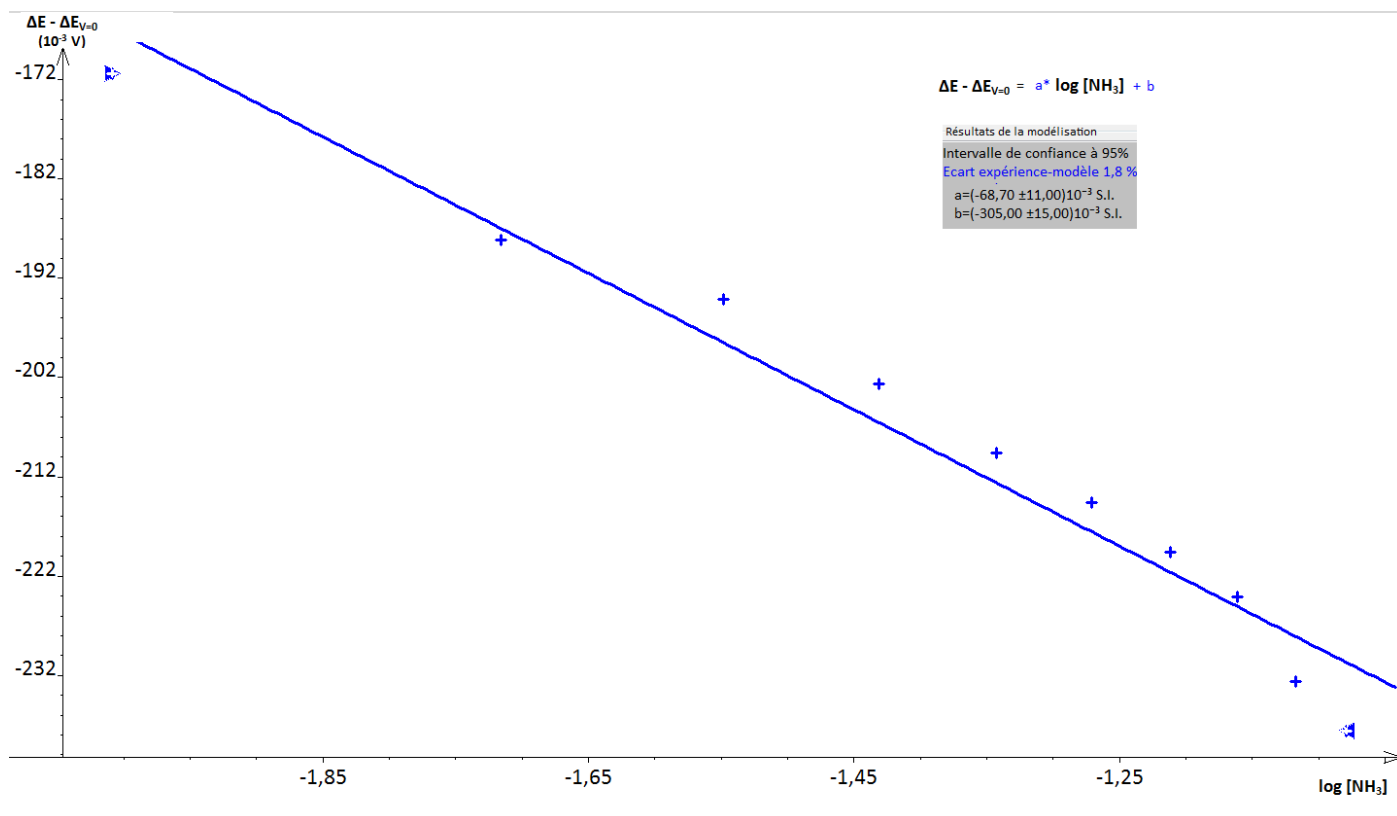
$$\Delta E - \Delta E_{V=0} = - 0,06 \log \beta_n - 0,06 \log ([\text{NH}_3]^n)$$

$$\Delta E - \Delta E_{V=0} = - 0,06 \log \beta_n - 0,06 n \log [\text{NH}_3]$$

En traçant $\Delta E - \Delta E_{V=0} = f(\log [\text{NH}_3])$, on détermine les valeurs de n et de β_n .

On relève la différence de potentiel entre les deux électrodes ΔE pour chaque valeur de volume versé d'ammoniaque :

V NH ₃ (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔE (mV)	359,6	188,2	171,5	165,5	157	150	145	140	135,5	127	122
[NH ₃] (10 ⁻² mol.L ⁻¹)	0	0,98	1,92	2,83	3,70	4,55	5,36	6,14	6,90	7,63	8,33
$\Delta E - \Delta E_{V=0}$ (10 ⁻³ V)	0	-171,4	-188,1	-194,1	-202,6	-209,6	-214,6	-219,6	-224,1	-232,6	-237,6
log [NH ₃]	x	-2,01	-1,72	-1,55	-1,43	-1,34	-1,27	-1,21	-1,16	-1,12	-1,08



Représentation graphique de $\Delta E - \Delta E_{V=0} = f(\log [\text{NH}_3])$

On a donc : $0,06 n = -68.10^{-3}$
 $n = 1,1$

n étant entier, on prend $n = 1$

et : $0,06 \log \beta_n = 305.10^{-3}$
 $\log \beta_n = 5,1$

$$\beta_n = 10^{-5,1}$$