

Fiche manip E-pNH₃

Lucie Marpaux

October 2021

Bilbio

<http://agregationchimie.free.fr/cours.php> dans la partie Protocoles expérimentaux on trouve le protocole et la feuille de calcul regressi. Celle sur mon site aura quelques petits commentaires en plus sur les feuilles de calcul pour mieux les comprendre mais ces changements restent minimes.

1 Matériel

Produit : Nitrate d'argent (solide) Nitrate d'ammonium (solide) Hydroxyde de sodium à 0,01 M et 0,1 M Nitrate de potassium (1M) Acide nitrique

Materiel : Electrode d'argent, de verre, ECS avec allonge au nitrate de potassium (1M) et pHmètre avec multimètre.

Introduction

Manipulation intéressante si le titre du montage est E-pL ou pour les traitements numériques et l'usage de simulation.

2 Manipulation et traitement avec regressi

Protocole : Préparer une solution avec 320,2 mg de nitrate d'ammonium et 169.9 mg de nitrate d'argent dans 100 mL à la fiole jaugée.

OU si des fioles jaugées de 200 mL sont disponibles : Préparer une solution de 640,3 mg de nitrate d'ammonium et 339.7 mg de nitrate d'argent.

Introduire 50 mL de cette solution à $4 \cdot 10^{-2}$ M de nitrate d'ammonium et 10^{-2} M de nitrate d'argent dans un becher. Placer une electrode d'argent, préalablement polie et décapée à l'acide nitrique, dans le becher. Protéger l'électrode de référence avec une allonge remplie de nitrate de potassium molaire. Mesurer la différence de potentiel entre ces deux électrodes. De même, mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de verre et l'électrode de référence grâce à un pH-mètre. Le pH ayant une variation brusque lors des premiers ajouts, commencer avec une solution 10 fois moins concentrée pour les cinq premiers millilitres. L'ajout de soude est effectué via une burette.

Attention : pour le passage de la soude à 0,01 M à 0,1 M ne pas juste vider la burette (sinon on ne connaît pas bien le volume ajouté).

Noter le potentiel, le pH et le volume ajouté toute les 0,2 unité de pH entre 3,5 et 11.

3 Simulation avec dozzaqueux

Reglage de dozzaqueux : Dans le becher : NH_4^+ à 0.04 M, NO_3^- à 0.05 M Ag^+ à 0,1 M volume initial de 50 mL Dans la burette : Na^+ et OH^- à 0,1 M avec un volume maxi ajouté de 30 mL

Dans les espèces présentes : décocher $Ag(OH)_2^-$, $Ag(OH)_3^{2-}$, $AgOH(aq)$ et $Na_2O(s)$ car n'interviennent pas et le calcul est plus rapide.

Choix des courbes : Voir figure 1

Les réactions associées à chaque partie de la courbe sont expliquée sur le protocole de Martin.

Définir la grandeur portée en abscisse

V

Tout supprimer

Ajouter une grandeur en ordonnée

Echelle verticale gauche

Automatique

Manuelle

Ymin=

Ymax=

Echelle horizontale

Automatique

Manuelle

Echelle verticale droite

Automatique

Manuelle

	Expression	Style points	Taille points	Couleur	Joindre points	Epaisseur trait	Echelle	Légende
Supprimer cette grandeur	pH	+	2	NON	1		Gauche	pH
Supprimer cette grandeur	[NH4(+)]	x	2	OUI	1		Droite	[NH4(+)]
Supprimer cette grandeur	[NH3(aq)]	x	2	OUI	1		Droite	[NH3(aq)]
Supprimer cette grandeur	[Ag(+)]	x	2	OUI	1		Droite	[Ag(+)]
Supprimer cette grandeur	[AgNH3(+)]	x	2	OUI	1		Droite	[AgNH3(+)]
Supprimer cette grandeur	[Ag(NH3)2(+)]	x	2	OUI	1		Droite	[Ag(NH3)2(+)]

FIGURE 1 – Choix des courbes

On utilise cette simulation pour montrer qu'on ne doit pas monter au dessus de pH 11 pour éviter la formation d'hydroxyde.

Pour un volume entre 2 et 7 mL le complexe $[Ag(NH_3)]^+$ est présent en quantité suffisante pour intervenir alors qu'on ne l'a pas pris en compte ce qui explique la courbure pour une valeur de pNH3 comprise entre 3,5 et 4,5. (on ne l'a pas pris en compte dans les calculs car pas prédominant)

4 Exploitation

On peut retrouver le potentiel standard du couple Ag^+/Ag (potentiel de la frontière horizontale) qui est tabulé à 800mV/ESH.

On peut aussi confirmer la stoechiométrie du complexe à partir de la pente de la frontière :

$$[Ag(NH_3)_n]^+ + e^- = Ag + nNH_3$$

$$E = E^\circ + \frac{RT \ln(10)}{F} \left(\frac{[Ag(NH_3)_n^+]}{[NH_3]^n} \right) = E^\circ + n \frac{RT \ln(10)}{F} pNH_3 + \frac{RT \ln(10)}{F} ([Ag(NH_3)_n^+])$$

FIGURE 2 – Stoechiométrie du complexe

Valeur théorique attendue de n=2 soit 118 mV/décade à 298,15K.

On peut également calculer la constante de formation apparente du complexe diammine argent grâce à l'intersection des droites : à la frontière les concentrations en argent libre et complexées sont égales par convention, la constante d'équilibre est égale à l'inverse de la concentration en ammoniac au carré. La constante associée est $\log(\beta_2=7,4)$ (théorique)

Remarques

La force ionique n'est pas maintenue constante donc le coefficient d'activité change mais c'est fait pour ne pas alourdir l'exploitation des résultats.

Les ions ammoniums ne peuvent pas complexer l'argent car la paire libre de l'ammoniac responsable de la complexation n'est plus disponible.

Sur le fichier regressi on a les données avec ou sans prise en compte de la dilution et on peut comparer les deux.