

DIAGRAMME E-PNH₃ DE L'ARGENT

Bibliographie :

- Jean SARRAZIN, *L'oxydoréduction : concepts et expériences*, p. 121
- Bruno FOSSET, *Chimie physique expérimentale*, p. 149

1 Nécessaire pour le montage

Produits :

- Nitrate d'ammonium
- Nitrate d'argent
- Solution de KNO₃ à 1M
- Solution de soude à 0,01 et 0,1M
- pH-mètre, voltmètre
- Electrode d'argent, de verre, ECS

2 Protocole

Préparation de la solution

- Dans une fiole jaugée de 200 mL : 0,64 g de nitrate d'ammonium (0,04M)
- Ajouter 0,34 g de nitrate d'argent (0,01M)

Préparation de la prise de point

- 50 mL de la solution dans un bécher
- Décaper une électrode d'argent avec une solution d'acide nitrique
- Placer l'ECS (vérifier le niveau de KCl) dans une allonge remplie de nitrate de potassium molaire
- Mesurer le pH entre l'électrode de verre et l'électrode de référence (pH-mètre)
- Mesurer la ddp entre l'électrode d'argent et l'électrode de référence (voltmètre)

Prise de points

- Dans burette : soude à 0,01M et prendre des points
- Après 5 mL placer dans la burette la soude à 0,1M
- Les variations de pH ne doivent pas excéder 0,2/0,5 unités de pH
- A chaque point on note **le volume, le potentiel et le pH**

Calculs théoriques

$$\left[Ag(NH_3)_2^+\right] = \frac{n_{Ag^+,0}}{V + V_0} - 10^{\frac{F*(E-E^\circ)}{RT*\ln(10)}} = \frac{0.5}{50 + V} - 10^{96500 \frac{E-0.7996+0.241}{8.314*(273+25)*\ln(10)}} \quad (1)$$

$$pNH_3 = -\log\left(\frac{K_a}{K_a + [H^+]} \times \left(\frac{n_{NH_4^+,0}}{V_0 + V} - 2 \left[Ag(NH_3)_2^+\right]\right)\right) \quad (2)$$

$$= -\log\left(\frac{10^{-9.23}}{10^{-9.23} + 10^{-pH}} \times \left(\frac{2}{50 + V} - 2 \left[Ag(NH_3)_2^+\right]\right)\right) \quad (3)$$

Tracer $E = f(pNH_3)$

3 Interprétations

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right) \Leftrightarrow [\text{NH}_4^+] = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{K_a}$$

De plus, il y a conservation en élément argent et azote donc :

$$\begin{aligned} n_{\text{NH}_4^+,0} &= n_{\text{NH}_4^+} + n_{\text{NH}_3} + 2n_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} \\ n_{\text{Ag}^+,0} &= n_{\text{Ag}^+} + n_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} \end{aligned}$$

Pour finir, à l'équilibre et en l'absence de courant, le système Ag^+/Ag suit la loi de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT \ln(10)}{F} \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ} \right)$$

Des deux équations précédentes, il est possible d'en déduire l'expression de la concentration en complexe diammine-argent :

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \frac{n_{\text{Ag}^+,0} - n_{\text{Ag}^+}}{V + V_0} = \frac{n_{\text{Ag}^+,0}}{V + V_0} - 10^{\frac{(E - E^\circ)F}{RT \ln(10)}}$$

L'équilibre acido-basique permet d'exprimer la concentration en ion ammonium en fonction de la concentration en ammoniac. Il est alors possible de remonter à la concentration en ammoniac et donc à pNH_3 :

$$[\text{NH}_3] = \left(\frac{n_{\text{NH}_4^+,0}}{V + V_0} - 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \right) \times \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]}$$

où la concentration en complexe est une fonction implicite du potentiel. Il y a également une dépendance en pH.

FIGURE 1 – Détails des calculs

6. Analyse

E° (V/ESH)

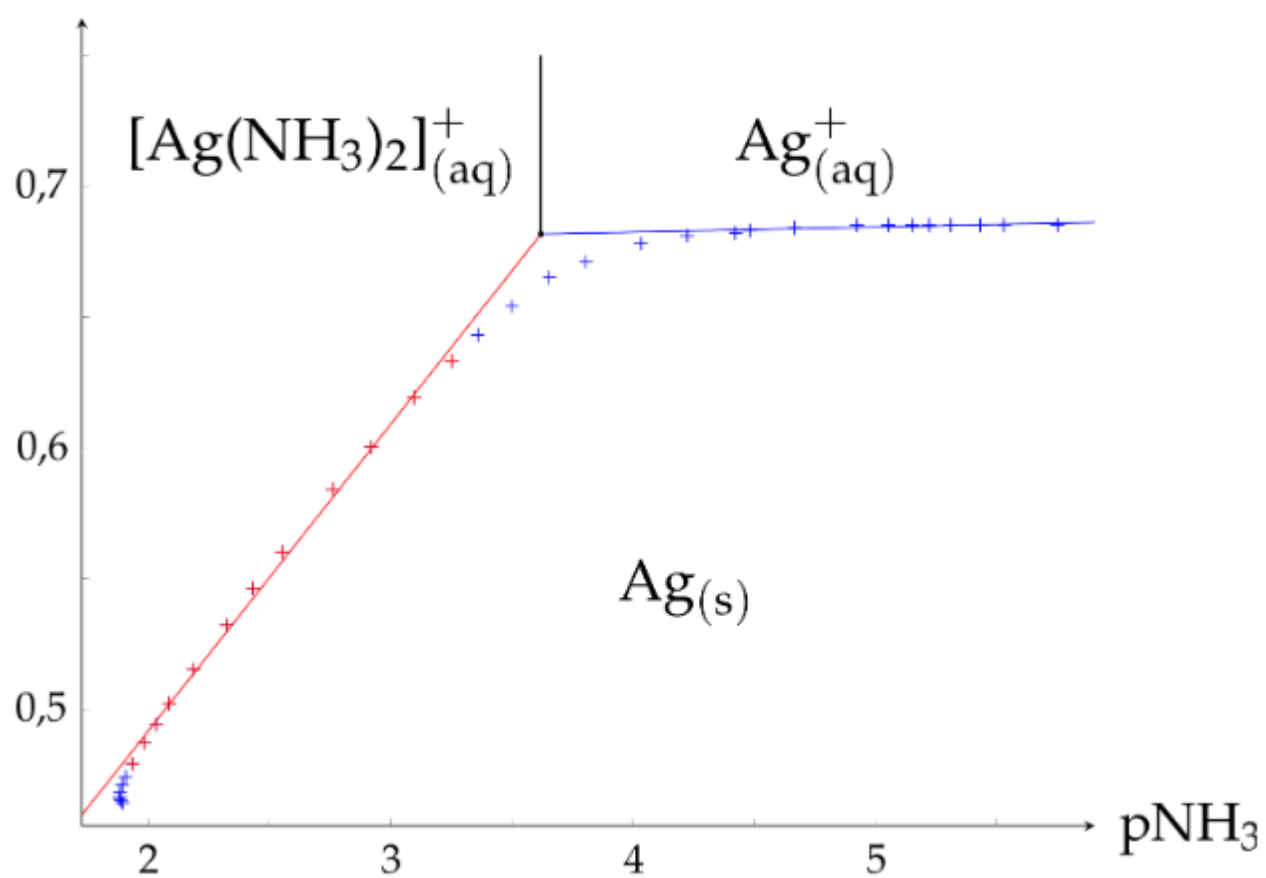


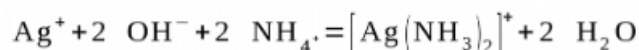
Figure 1 - Diagramme E -pNH₃ obtenu après traitement.

FIGURE 2 – Diagramme attendu

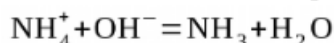
7. Interprétation

La courbe de dosage peut être simulée avec le logiciel dozzaqueux[10] pour mieux comprendre les transformations physico-chimiques ayant lieu lors de l'expérience (Figure 2). La concentration en soude utilisée lors de la simulation est constante. Cette simulation permet de découper l'expérience en quatre parties :

- ◆ Pour $V < 10$ mL : Il y a formation quantitative du complexe, la réaction prépondérante est la suivante :



- ◆ Pour $10 < V < 20$ mL : Il y a uniquement une réaction acido-basique :



- ◆ Pour $20 < V < 28$ mL : Aucune réaction n'a lieu, il y a uniquement ajout de soude.

- ◆ Pour $V > 28$ mL : Il y a dissociation du complexe pour former un précipité d'hydroxyde d'argent :

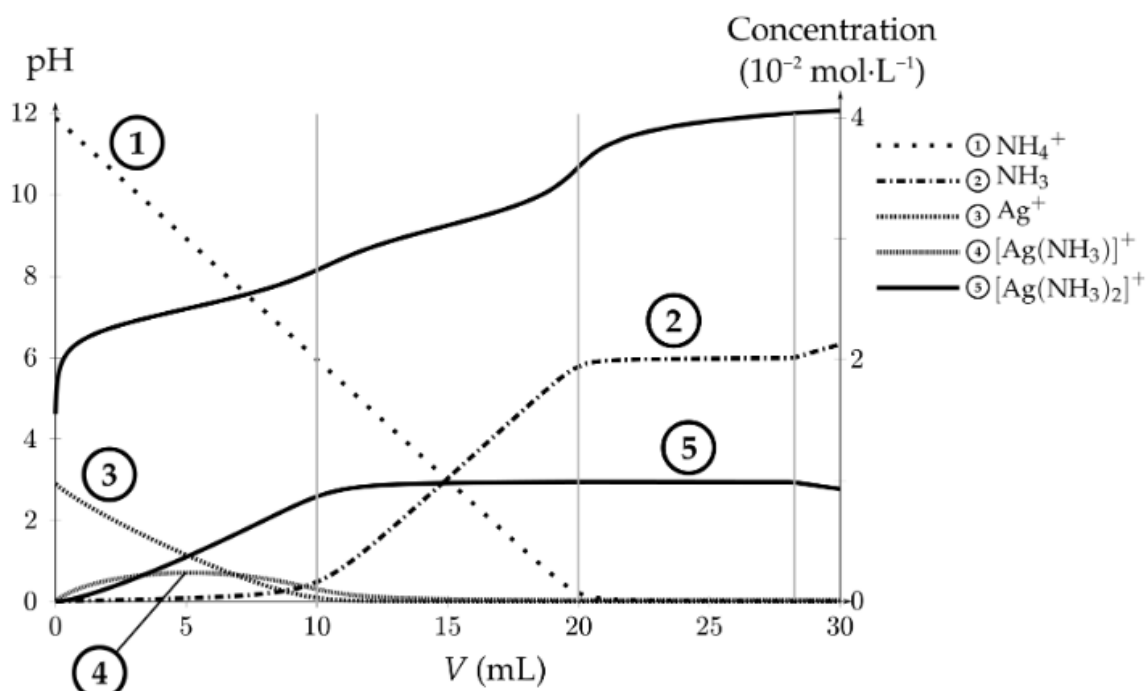
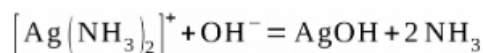


Figure 2 -Simulation avec le logiciel Dozzaqueux. Les concentrations ont été normalisées pour s'affranchir de l'effet de la dilution.

FIGURE 3 – Interprétation des résultats