

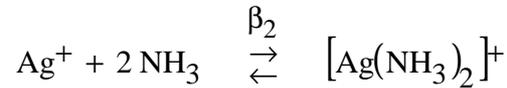
Détermination de la constante de formation, β_2 , de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ **Exercice VI-3 :****Détermination de la constante de formation, β_2 , de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$**

On constitue la pile suivante à 25°C:

- compartiment **A** comportant une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) de concentration $C_1=10^{-2}$ mol.L⁻¹ dans un bécher de 50 mL.
- compartiment **B** comportant une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant une solution d'ammoniaque de concentration $C_2 = 1$ mol.L⁻¹ et une solution de nitrate d'argent de concentration $C_1=10^{-2}$ mol.L⁻¹. On mesure la f.e.m de la pile à l'aide d'un voltmètre.
 - a-* Sous quelle forme se trouve les ions Ag^+ dans le compartiment B. Ecrire la réaction correspondante.
 - b-* Donner la demi-réaction d'oxydoréduction du couple en présence dans chacun des compartiments.
 - c-* Exprimer le potentiel d'oxydoréduction standard du couple en présence dans le compartiment B.
 - d-* On mesure la f.e.m de la pile à l'aide d'un voltmètre : $U_{AB} = 0,432$ V. En déduire la valeur de β_2 .

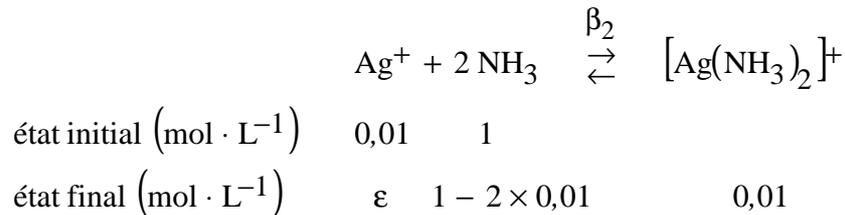
Détermination de la constante de formation, β_2 , de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
Correction :

a- Les ions Ag^+ dans le compartiment B se trouve sous forme de complexe, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (voir question précédente). Il y a eu complexation selon l'équilibre :

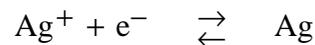


On fait l'hypothèse que la réaction de complexation est quantitative (formation d'un complexe).

On établit le bilan de matière suivant :

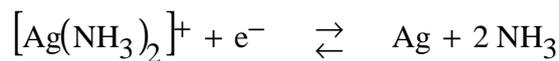


b et c- La demi-réaction d'oxydoréduction du couple en présence dans chacun des compartiments est :

Compartiment A :


de potentiel d'oxydoréduction :

$$E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} + 0,06 \log [\text{Ag}^+] = 0,8 - 0,12 = 0,685 \text{ V}$$

Compartiment B :


de potentiel d'oxydoréduction :

$$E_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / \text{Ag}} = E^\circ_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / \text{Ag}} + 0,06 \log \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$\text{avec } E^\circ_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / \text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} - 0,06 \log \beta_2 = 0,37 \text{ V}$$

$$E_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / \text{Ag}} = 0,8 - 0,06 \log \beta_2 + 0,06 \log \frac{0,01}{(0,98)^2} = 0,68 - 0,06 \log \beta_2$$

d- La f.e.m de la pile vaut :

Détermination de la constante de formation, β_2 , de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

$$U_{AB} = \left(E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log[\text{Ag}^+] \right)_A - \left(E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0,06 \log \beta_2 + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_B}{[\text{NH}_3]_B^2} \right)_B$$

$$\text{Soit } U_{AB} = 0,06 \log \beta_2 - 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_B}{[\text{NH}_3]_B^2} + 0,06 \log[\text{Ag}^+]_A$$

$$U_{AB} = 0,06 \log \beta_2 + 0,06 \log[\text{NH}_3]_B^2$$

Car les concentrations en complexe, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_B$, du compartiment B et en ion Ag^+ du compartiment A sont égales. La concentration en ammoniac étant voisine de 1 mol.L^{-1} , on a donc :

$$\log \beta_2 \approx \frac{U_{AB}}{0,06} = \frac{0,432}{0,06} = 7,2$$

Ce qui correspond bien à : $\log \beta_2 = \log(K_{f1} \cdot K_{f2}) = \log(10^{3,3} \cdot 10^{3,9})$!

A remarquer que l'hypothèse est vérifiée, à savoir que la réaction de complexation est quantitative !